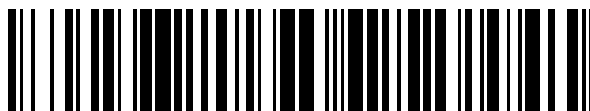


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 624**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2015** **PCT/EP2015/060857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015** **WO15177077**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2015** **E 15723021 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018** **EP 3146033**

54 Título: **Formulación detergente líquida que comprende partículas enzimáticas**

30 Prioridad:

22.05.2014 EP 14169497

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

26.12.2018

73 Titular/es:

UNILEVER NV (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

FOVERSKOV, MORTEN;

GRAINGER, DAVID, STEPHEN;

LUND, HENRIK y

WELLS, JOHN, FRANCIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 694 624 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

Formulación detergente líquida que comprende partículas enzimáticas

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a formulaciones detergentes líquidas para el lavado de ropa que comprenden al menos un ingrediente para el lavado de ropa a base de éster susceptible a la degradación al exponerse a las enzimas lipasas; al menos una enzima proteasa capaz de proporcionar actividad proteasa cuando la formulación se diluye y al menos una enzima lipasa capaz de proporcionar actividad lipasa cuando la composición se diluye en las que las una o más enzimas lipasas están separadas de la enzima proteasa.

Antecedentes

- 10 En el campo de las formulaciones detergentes líquidas para el lavado de ropa existe una constante necesidad de entregar tecnologías de limpieza mejoradas, especialmente dado que los consumidores tienden a procedimientos más ecológicos, tales como, por ejemplo, la utilización de menos cantidad de agua en cada ciclo de lavado.

- 15 Uno de los ingredientes más deseables para incluir en una formulación detergente líquida consiste en un sistema enzimático a base de enzimas lipasas para digerir los depósitos grasos. Sin embargo, la exitosa incorporación de la lipasa en una formulación detergente líquida es muy difícil de conseguir debido al hecho de que la mayoría de las formulaciones detergentes líquidas también contienen enzimas proteasas.

- 20 Las enzimas proteasas digieren fácilmente las lipasas, más aún que otras enzimas comúnmente utilizadas en el lavado de ropa, tales como amilasas, lo que conduce a la producción de enzimas lipasas modificadas (documento WO 91/00910). El almacenamiento de formulaciones detergentes líquidas, que comprenden tanto proteasas como lipasas, incluso durante períodos de tiempo breves, por lo general da como resultado la pérdida de los beneficios de limpieza para el consumidor que surgen de la presencia de lipasa; incluso antes de que el detergente líquido ingrese en un ciclo de lavado. Este es también el caso, incluso cuando las enzimas proteasas están inhibidas. Por ejemplo, el documento GB1107824 desvela una composición sólida que posee una mezcla de lipasas y proteasas y que se disuelve en la disolución en agua. Lo más interesante en este caso es que se destaca la importancia de proteger la actividad proteasa frente al ataque de la lipasa.

- 25 Por el contrario, los documentos US 5281356 (Unilever), WO 97/2177 (Unilever) y WO 99/01532 (Allied Colloids) desvelan la importancia de proteger la actividad enzimática lipasa en formulaciones detergentes mediante la encapsulación de enzimas proteasas también presentes en las formulaciones detergentes. Además, el documento WO2008/084093 (Novozymes) describe composiciones líquidas en las que una matriz copolimérica ramificada de vinilpirrolidona y acetato de vinilo se usa para encapsular enzimas lipasas para proteger las mismas del ataque proteolítico. En estos documentos, se emplea un procedimiento de secado por pulverización para el encapsulamiento, lo que conduce a una filtración excesiva de enzimas hacia la formulación antes de su uso.

- 30 Como alternativa, la actividad lipasa en las formulaciones detergentes se ha protegido mediante la encapsulación de las enzimas lipasas. Por ejemplo, el documento WO2008/137846 (Akermin), enseña el revestimiento de enzimas lipasas con un polisacárido modificado hidrófobamente en una formulación detergente.

- 35 Otro material habitual utilizado para preparar cápsulas y que es adecuado para la protección de enzimas lipasas en las formulaciones detergentes es el alcohol polivinílico, como se describe en los documentos WO2012/004134 (Unilever), WO2011/127030 (Unilever), WO2010/062745, JP 2006/298971, JP 63/05098 y WO 90/00593. Sin embargo, estos documentos se preocupan en gran medida de la protección de otros componentes detergentes, con frecuencia con lipasa y proteasa en la misma cápsula.

- 40 Además, el documento WO2006/132729 (Celanese International) desvela un copolímero de alcohol polivinílico que se dice que es útil para revestir enzimas. El copolímero ejemplificado está hidrolizado en un 97 % y comprende, además del alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo habituales, una cantidad menor (4 % en moles) de monómero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

- 45 Por tanto, en ciertas circunstancias, los enfoques anteriores han proporcionado una solución adecuada al problema de la actividad lipasa en lo que se refiere a que: i) se protege la mayor parte de la lipasa y ii) puede conseguirse la liberación de la lipasa en el licor de lavado con los beneficios de la actividad lipasa intactos.

- 50 Sin embargo, surge un problema adicional cuando la formulación detergente líquida para el lavado de ropa contiene enzimas lipasas y al menos un ingrediente a base de éster para el lavado de ropa. Se usan preferentemente ingredientes para el lavado de ropa a base de éster tales como polímeros de liberación de la suciedad del poliéster (PLSp) para entregar beneficios de limpieza superiores a tejidos del tipo poliéster, especialmente cuando las formulaciones detergentes líquidas comprenden bajas relaciones de tensioactivo y altas relaciones de polímero. Lamentablemente, los PLSp son altamente susceptibles a la hidrólisis por enzimas lipasas presentes en las formulaciones detergentes que contienen lipasa. Una vez que los PLSp son digeridos por las enzimas lipasas, los beneficios de limpieza aportados por los PLSp también se pierden, con una notable caída en el rendimiento de

limpieza. De hecho, incluso la presencia de muy pequeñas cantidades de enzima de lipasa puede ser catastrófica en términos de la estabilidad de los PLSp. Este problema en particular no ha sido abordado por el contenido de la técnica anterior.

Por ejemplo, el documento WO2008/084093 (Novozymes) describe composiciones líquidas con partículas de una matriz copolimérica ramificada, formadas a partir de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, que encapsulan las enzimas proteasas y, de este modo, protegen la lipasa libre presente en la composición. La matriz polimérica es insoluble en presencia de altos niveles de electrolitos y se disuelve cuando la composición líquida se diluye durante el uso. Por tanto, las partículas protegen la lipasa presente de la digestión por encapsulación de la proteasa. Sin embargo, este enfoque todavía deja a la lipasa libre para digerir otros componentes presentes en la composición líquida y, por tanto, no facilita la inclusión de un polímero de liberación de la suciedad susceptible a la degradación lipolítica.

Análogamente, el documento WO2010/003934 (BASF/Novozymes) describe encapsulados de enzima proteasa preparados usando una amplia gama de copolímeros, principalmente a base de ácido maleico o ácido (met)acrílico. En la solicitud, la proteasa y los diversos copolímeros se conforman en partículas mediante secado por pulverización de una mezcla de los dos. La actividad proteasa continuó a un nivel razonable, incluso después del almacenamiento en un líquido detergente acuoso. Sin embargo, la formulación no incluye enzimas lipasas o polímeros de liberación de la suciedad del poliéster. Además, el documento destaca que no se espera que el secado por pulverización produzca un encapsulado satisfactorio de la lipasa debido a una actividad superficial relativamente alta de las lipasas, en comparación con las proteasas que conducen a una proporción significativa de la enzima lipasa que permanece en el exterior en el exterior de la partícula secada por pulverización. Esta lipasa libre estaría disponible entonces para atacar al polímero de liberación de la suciedad y degradarlo.

Un enfoque alternativo se detalla en el documento WO 93/22417 (Unilever), que desvela composiciones detergentes líquidas de alto poder que contienen una proteasa en el líquido y lipasa protegida del ataque por coacervación con un copolímero de poliestireno de PVA. Se evita que el copolímero de coacervato se disuelva en el líquido mediante la presencia de altos niveles de electrolito, aunque se disuelve cuando se diluye durante el uso. El documento no menciona polímeros de liberación de la suciedad del poliéster y el detergente líquido contenía adicionalmente proteasa libre. Dichos coacervatos son ineficaces para evitar que la lipasa ataque al polímero de liberación de la suciedad presente en el líquido puesto que el enfoque se basa en la división más que en la encapsulación total, por tanto, la lipasa siempre se encontrará en la fase líquida hasta cierto punto.

Análogamente, en el documento EP266796 (Showa Denko) se describe la formación de microcápsulas de lipasa, que se almacenan en combinación con microcápsulas de proteasa. Las microcápsulas se fabrican mediante reticulación de alcohol polivinílico usando ácido bórico. Una vez más, la actividad lipasa permaneció bastante alta aun en presencia de microcápsulas de proteasa y, por tanto, no sería adecuada para su uso con un polímero de liberación de la suciedad en una formulación detergente. Además, las microcápsulas que comprenden alcohol polivinílico reticulado y ácido bórico presentan una mala cinética de disolución.

El documento WO 2002/081616 (Procter & Gamble) describe partículas que contienen enzimas hidrosolubles o dispersables en agua, adecuadas para composiciones detergentes, en las que la enzima está dispersa en una matriz que comprende alcohol polivinílico. Un material polimérico altamente preferido es un PVA suministrado por Clariant GmbH con el nombre comercial MOWIOL, siendo los grados especialmente preferidos de este PVA los grados 3 a 83. Las partículas con bajo contenido de polvo se destinan principalmente a la incorporación en composiciones detergentes sólidas, aunque se dice que también se pueden incorporar en composiciones líquidas/en gel de alta resistencia iónica. Las partículas extruidas ejemplificadas sin embargo serían demasiado grandes para su uso en líquidos.

Finalmente, el documento WO2009/153184 desvela composiciones detergentes líquidas y acuosas y un procedimiento de lavado de ropa que reduce el nivel de tensioactivo usado en el lavado y al mismo tiempo, aumenta los niveles de polímeros y enzimas presentes para reequilibrar el rendimiento de limpieza. En la composición puede usarse un polímero de liberación de la suciedad a base de poliéster, ya sea solo o en combinación con otro polímero. La inclusión del polímero de liberación de la suciedad a base de poliéster en la composición tiene por objeto mejorar la retirada de suciedad aceitosa del tejido de poliéster, en particular, en múltiples lavados. También puede incluirse lipasa en la composición y tiene por objeto proporcionar un refuerzo a la retirada de suciedad aceitosa del algodón. El documento EP 2 535 401 A1 desvela composiciones detergentes para el lavado de ropa que comprenden una lipasa y un polímero de liberación de la suciedad que comprende restos éster.

Si bien se prefiere poder usar juntos los ingredientes para el lavado de ropa a base de éster tales como un polímero de liberación de la suciedad del poliéster y una enzima lipasa juntos para proporcionar una retirada de suciedad aceitosa mejorada aceitosas en una gama de tipos de tejidos naturales y sintéticos, en la práctica, conseguir una formulación estable que comprenda estos dos activos activos ha demostrado ser una tarea difícil, porque los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster obviamente son proclives al ataque de las enzimas lipasas. Además, este problema se acentúa cuando también se incluyen enzimas proteasas en las formulaciones detergentes.

Por tanto, puede observarse a partir del análisis anterior que se han hecho muchos intentos por proporcionar una

barrera protectora eficaz alrededor de las enzimas para reducir o eliminar su interacción con otros ingredientes en los detergentes líquidos. Normalmente, la enzima seleccionada para la protección es la proteasa. En general, la tecnología para formar cápsulas protectoras que rodeen las enzimas proteasas no soluciona el problema de permitir que se consiga una combinación estable y eficaz de la lipasa y del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster, tales como el polímero de liberación de la suciedad.

Además, la protección de la lipasa mediante las mismas técnicas usadas para proteger la proteasa es problemática, porque la naturaleza hidrófoba de las lipasas hace que estas migren hacia la superficie del material que tiene por objeto rodearlas. Las partículas resultantes conservan suficiente actividad lipasa en la composición para continuar degradando el polímero de liberación de la suciedad disuelto o suspendido en la composición, y el problema se agrava aún más si la proteasa también está protegida, porque entonces la lipasa queda en un estado activo durante tiempo suficiente como para degradar totalmente el polímero de liberación de la suciedad. Una solución eficaz para este problema también debe garantizar que la enzima lipasa sea capaz de ser liberada en la forma activa cuando la composición se diluye.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior descritos aborda el problema de proporcionar una formulación detergente líquida que comprenda lipasa, proteasa y PLSp, que sea capaz de entregar una acción eficaz de lipasa y una acción del PLSp tras la dilución, ni tampoco sugieren una forma de abordar este inconveniente.

En consecuencia, existe la necesidad de que los formuladores proporcionen formulaciones detergentes líquidas sean capaces de entregar excelentes tecnologías de limpieza enzimática con proteasa y lipasa y que además proporcionen excelentes tecnologías de limpieza basadas en éster en términos de, por ejemplo, los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster (PLSp).

Además, existe la necesidad de que los formuladores proporcionen formulaciones detergentes líquidas que también puedan entregar excelentes tecnologías de limpieza enzimática con proteasa y lipasa y que adicionalmente proporcionen excelentes tecnologías de limpieza a base de éster, en lo que se refiere, por ejemplo, a los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster (PLSp) durante y después del almacenamiento de la formulación y que proporcionen una disolución y una liberación excelentes de los principios activos durante el ciclo de lavado.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación detergente líquida en la que la lipasa esté protegida de la actividad de la enzima proteasa y que también incluya la coformulación con un ingrediente para el lavado de ropa a base de éster, tal como un polímero de liberación de la suciedad del poliéster.

Más específicamente, un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación detergente líquida que comprenda la enzima lipasa protegida de las enzimas proteasas, y que comprenda adicionalmente ingredientes para el lavado de ropa a base de éster tales como los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster (PLSp) y que sea capaz de entregar excelentes tecnologías de limpieza enzimática con proteasa y lipasa, además de excelentes tecnologías de limpieza a base de éster.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa, que comprende:

- i) un ingrediente para el lavado de ropa a base de éster;
- ii) una cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa;
- iii) una cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa; y
- iv) entre el 5 y el 60 % en peso de tensioactivo;

caracterizada porque al menos el 80 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster y del líquido mediante un revestimiento que es insoluble en la formulación, pero que se disuelve al diluirse con el lavado, y el revestimiento de la enzima lipasa comprende un espesor mayor o igual a 8 micrómetros; en la que la cantidad eficaz para la limpieza de la enzima proteasa está en contacto con el líquido y no está encapsulada; y en la que la formulación para el lavado de ropa comprende al menos un 20 % en peso agua.

Es decir, los inventores han descubierto ahora que, en las formulaciones detergentes, las enzimas proteasas tardan menos en atacar a las enzimas lipasas de lo que tardan las enzimas lipasas en atacar a los ingredientes para el lavado de ropa a base de éster. En consecuencia, en una formulación que comprende lipasa libre, ingredientes para el lavado de ropa a base de proteasa y éster (tales como los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster), mientras la formulación conserve la actividad proteasa y del polímero de liberación de la suciedad del poliéster, la actividad lipasa se pierde. Esto ha conducido a los inventores a una formulación en la que la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster y del líquido acuoso mediante un revestimiento. Es decir, mediante la encapsulación de al menos 80 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa, el ingrediente para el lavado de ropa a base de éster queda protegido, porque toda lipasa libre presente en el lavado de ropa líquido es digerida por la proteasa libre en el líquido antes de que la lipasa digiera el ingrediente para el lavado de ropa a base de éster.

La expresión “cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa” o “cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa” debe entenderse en el presente documento como una cantidad de enzima presente en una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa que cuando se diluye al menos 100 veces durante un lavado de ropa, aún proporciona una respuesta positiva a las manchas susceptibles a la proteasa y lipasa respectivamente. Un experto en la materia apreciará que, dependiendo de la concentración de la formulación, puede requerirse que la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa se diluya al menos 100 veces e incluso, que se diluya tanto como 200 veces, 400 veces o incluso 500 veces en un ciclo de lavado. En consecuencia, la expresión “cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa” o “cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa” se interpreta en el presente documento como una cantidad de enzima presente en una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa, que al diluirse al menos 100 veces y si se requiere, al diluirse tanto como 500 veces en un ciclo de lavado, todavía proporciona una respuesta positiva a las manchas susceptibles a las enzimas proteasas y lipasas. Es decir, la presente invención es aplicable a formulaciones líquidas acuosas para el lavado de ropa que pueden ser concentrados, así como también, formulaciones más diluidas.

Convenientemente, un nivel eficaz de la enzima proteasa en el lavado, como proteína activa, es de al menos 0,05 ppm. Convenientemente, un nivel eficaz de enzima lipasa en el lavado, como proteína activa, es de al menos 0,02 ppm.

Como es ampliamente conocido en la técnica, las respuestas positivas a las manchas susceptibles a las enzimas proteasas o lipasas pueden evaluarse usando los ensayos ‘Terg-O’ conocidos, que emplean un Terg-O-tómetro, una lavadora múltiple en escala de laboratorio para evaluar en el laboratorio, por ejemplo, los líquidos para el lavado de ropa. Los retazos de material usados para evaluar la actividad de la enzima lipasa se manchan con grasa antes de los ensayos Tergo-O y los retazos de material usados para evaluar la actividad de la enzima proteasa se manchan con césped o sangre antes de los ensayos Tergo-O.

Preferentemente, el ingrediente para el lavado de ropa a base de éster está libre. Por ejemplo, podría encapsularse mediante un revestimiento que sea insoluble en la formulación, pero que se disuelva al diluirse con el lavado. Sin embargo, esto se prefiere mucho menos porque se suma a la cantidad de material que no contribuye a la limpieza. Las cantidades de aditivos a base de éster, tales como polímeros de liberación de la suciedad o incluso tensioactivos, son mucho mayores que las cantidades de enzimas lipasas que deben encapsularse.

El revestimiento empleado de acuerdo con la presente invención para revestir ya sea la enzima lipasa preferentemente comprende alcohol polivinílico. En todo el presente documento, las referencias al alcohol polivinílico incluyen derivados del alcohol polivinílico y/o alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, salvo que se indique específicamente lo contrario. Preferentemente, el revestimiento utilizado de acuerdo con la presente invención comprende alcohol polivinílico modificado aniónicamente. Con mayor preferencia, la modificación aniónica comprende menos del 10 % en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico o una sal de sodio del mismo.

También de acuerdo con la presente invención, la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa puede comprender adicionalmente un secuestrante. Si está presente, el secuestrante puede estar presente en una cantidad superior o igual al 0,01 % en peso.

También de acuerdo con la presente invención la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa comprende, adicionalmente, un estructurante. El estructurante puede seleccionarse entre el grupo que comprende: celulosa microfibrosa (MFC, *microfibrous cellulose*), arcillas, aceites de ricino hidrogenado de laponita, polímeros o mezclas de los mismos. Sin embargo, un estructurante preferido que se puede usar en el presente documento invención es la pulpa de los cítricos.

Además, el ingrediente para el lavado de ropa a base de éster comprende, preferentemente, un polímero de liberación de la suciedad del poliéster. Preferentemente, el polímero de liberación de la suciedad del poliéster comprende un bloque intermedio de poli(propilen- tereftalato) y bloques finales que comprenden polioxietileno.

Además, en la formulación de acuerdo con la presente invención, la cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa, preferentemente no está encapsulada mediante el revestimiento y en cambio, está en contacto con la formulación líquida. Es decir, la enzima proteasa está libre.

También se prefiere que en la formulación de acuerdo con la presente invención la cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa comprenda enzima proteasa impedida.

Además, se prefiere que en la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la presente invención al menos el 80 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsule y separe del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster mediante el revestimiento. Más preferentemente, en la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la presente invención, al menos el 90 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster mediante el revestimiento. Mucho más preferentemente, en la formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la presente invención, al menos el 95 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster mediante el revestimiento.

La formulación de acuerdo con la presente invención también puede comprender enzimas que no sean proteasas. Las enzimas que no son proteasas, cuando están presentes, pueden encapsularse con la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa.

- 5 Además, en la formulación de acuerdo con la presente invención, el revestimiento de la enzima lipasa comprende un espesor superior o igual a 8 micrómetros. Incluso más preferentemente, en la formulación de acuerdo con la presente invención, el revestimiento de la enzima lipasa puede comprender un espesor superior o igual a 10 micrómetros.

Descripción detallada de la invención

Sistema tensioactivo

- 10 Los tensioactivos sintéticos, preferentemente, forman una parte principal del sistema tensioactivo. Pueden usarse mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos sintéticos, o un sistema de tensioactivos mixtos completamente aniónico o mezclas de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos de acuerdo con la elección del formulador para la tarea de limpieza requerida y la dosis requerida de la formulación detergente de acuerdo con la presente invención.

- 15 Con fines de limpieza, los tensioactivos preferidos ayudan a retirar la suciedad de los materiales textiles o de las superficies duras y ayudan a mantener la suciedad retirada en solución o suspensión en agua. Por tanto, se prefieren tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.

- Además, los tensioactivos pueden seleccionarse entre aquellos que se describen en 'Surface Active Agents' Vol. 1, de Schwartz & Perry, *Interscience* 1949, Vol. 2, por Schwartz, Perry & Berch, *Interscience* 1958, 'McCutcheon's Emulsifiers and Detergents' publicado por Manufacturing Confectioners Company o en 'Tenside Taschenbuch', H. Stache, 2.^a Ed., Carl Hauser Verlag, 1981.

- 20 La cantidad de tensioactivo presente en la composición puede variar entre el 5 y el 60 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de tensioactivo presente en la composición puede variar del 10 al 55 % en peso. Mucho más preferentemente la cantidad de tensioactivo presente en la composición puede variar entre el 12 y el 50 % en peso. El destinatario experto también apreciará que la concentración óptima de tensioactivo dependerá en gran medida del tipo de producto y del modo de uso que se pretenda.

- El tensioactivo aniónico también puede incluir, adicionalmente, jabón (es decir, una sal de ácido graso). Un jabón preferido empleado en las formulaciones detergentes de acuerdo con la presente invención se fabrica por neutralización de ácido graso de coco hidrogenado, por ejemplo, Prifac® 5908 (de Croda). También es posible usar mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados.

- Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilados de alcohol primario y secundario, especialmente, alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con un promedio variable de entre 1 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con un promedio de entre 1 y 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados usados pueden incluir: poliglucósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). También pueden usarse mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando se incluyen en la misma, la formulación, puede contener entre el 0,2 % en peso y el 40 % en peso de un tensioactivo no iónico. Preferentemente, del 1 % en peso al 20 % en peso de un tensioactivo no iónico. Más preferentemente, del 5 al 15 % en peso de un tensioactivo no iónico, seleccionado, por ejemplo, entre: etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquilpoliglucósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso de polihidroalquilo o derivados de N-acil-N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

- Los tensioactivos no iónicos preferidos que pueden usarse incluyen: los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente, los alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ etoxilados con un promedio variable de entre 1 y 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Más especialmente, pueden usarse los alcoholes alifáticos primarios y secundarios C₁₀-C₁₅ etoxilados con un promedio variable de entre 1 y 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

- Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen: laurilsulfato de sodio, laurilétersulfato de sodio, laurilsulfosuccinato de amonio, laurilsulfato de amonio, laurilétersulfato de amonio, cocoil-isetonato de sodio, lauroilisetionato de sodio y N-lauril-sarcosinato de sodio. Mucho más preferentemente, los tensioactivos aniónicos sintéticos comprenden el tensioactivo aniónico sintético alquilbenceno sulfonato lineal (LAS, *Linear alkylbenzene sulphonate*) o puede usarse otro tensioactivo aniónico sintético de alcohol etoxi-éter sulfato de sodio (SAES, *sodium alcohol ethoxy-ether sulphate*), que comprendan mucho más preferentemente altos niveles de etoxiéter sulfato de alcohol de sodio C₁₂ (SLES). Se prefiere, sin embargo, que la formulación detergente de acuerdo con la presente invención comprenda LAS.

- 55 Un sistema tensioactivo mixto preferido comprende materiales activos detergentes aniónicos con no iónicos y opcionalmente tensioactivo anfótero, incluyendo óxido de amina.

Otro sistema tensioactivo mixto preferido comprende dos tensioactivos aniónicos diferentes, preferentemente, alquilbenceno sulfonato lineal y un sulfato, por ejemplo, LAS y SLES.

Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades comprendidas en el intervalo que varía de aproximadamente el 5 % al 60 % en peso el sistema tensioactivo mixto. Más preferentemente, los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes entre el 10 % y el 55 % en peso del sistema tensioactivo mixto. Mucho más preferentemente, los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes entre un 15 % y un 40 % en peso del sistema tensioactivo mixto.

La formulación detergente puede comprender, adicionalmente, un tensioactivo anfótero, en el que el tensioactivo anfótero está presente en una concentración del 1 al 20 % en peso. Preferentemente, la formulación detergente comprende un tensioactivo anfótero presente en una concentración del 1 al 15 % en peso. Más preferentemente, la formulación detergente comprende un tensioactivo anfótero presente en una concentración del 1 al 12 % en peso del sistema tensioactivo mixto. Los ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos adecuados incluyen: alquilbetaínas, alquilamido betaínas, óxidos de amina, aminopropionatos, aminoglicinatos, compuestos de imidazolinio anfóteros, alquildimetilbetaínas o alquildipolietoxibetaínas.

Ingredientes para el lavado de ropa a base de éster o agentes de liberación de la suciedad

Aunque la invención es particularmente adecuada para garantizar la supervivencia de los agentes poliméricos de liberación de la suciedad, se apreciará que otros ingredientes a base de éster que serían atacados por la lipasa también quedan protegidos por medio de la invención. El grado hasta el que es útil la protección depende en cierta medida de cuáles son las consecuencias de que el enlace de éster se escinda por acción de la enzima lipasa. En el caso de los agentes de liberación de la suciedad, esto es altamente destructivo para su eficacia. Por otro lado, la modificación química resultante de los ingredientes de perfume a base de éster puede superarse posiblemente por la modificación a la composición del perfume. Otros ingredientes detergentes que se emplean de un modo útil como ésteres en el presente documento invención incluyen: aceite de ricino hidrogenado (un material estructurante), Catalizadores de blanqueo que comprendan éster; tensioactivos que comprendan ésteres que afecten a las propiedades detergentes adversamente si se escinden. Existen muchos tensioactivos de este tipo: por ejemplo: ésteres de betaínas, sulfosuccinatos, glicinatos, propionatos, etoxilatos de metil éster, sulfatos de metil éster, sulfonatos de metil éster de ácido graso, isetionatos de ácido graso directamente esterificados, carboxilatos de éter, éster-quats y mezclas de cualquiera de los ésteres anteriores.

Entre los ingredientes para el lavado de ropa a base de éster se prefieren los agentes de liberación de la suciedad para tejidos de poliéster, especialmente, los que comprenden polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluyendo polímeros que contienen polialquilenglicoles).

Se describen polímeros de liberación de la suciedad adecuados en el documento WO 2008095626 (Clariant); el documento WO 2006133867 (Clariant); el documento WO 2006133868 (Clariant); el documento WO 2005097959 (Clariant); el documento WO 9858044 (Clariant); el documento WO 2000004120 (Rhodia Chimie); el documento US 6242404 (Rhodia Inc); el documento WO 2001023515 (Rhodia Inc); el documento WO 9941346 (Rhodia Chim); el documento WO 9815346 (Rhodia Inc); el documento WO 9741197 (BASF); el documento EP 728795 (BASF); el documento US 5008032 (BASF); el documento WO 2002077063 (BASF); el documento EP 483606 (BASF); el documento EP 442101 (BASF); el documento WO 9820092 (Proctor & Gamble); el documento EP 201124 (Proctor & Gamble); el documento EP 199403 (Proctor & Gamble); el documento DE 2527793 (Proctor & Gamble); el documento WO 9919429 (Proctor & Gamble); el documento WO 9859030 (Proctor & Gamble); el documento US 5834412 (Proctor & Gamble); el documento WO 9742285 (Proctor & Gamble); el documento WO 9703162 (Proctor & Gamble); el documento WO 9502030 (Proctor & Gamble); el documento WO 9502028 (Proctor & Gamble); el documento EP 357280 (Proctor & Gamble); el documento US 4116885 (Proctor & Gamble); el documento WO 9532232 (Henkel); el documento WO 9532232 (Henkel); el documento WO 9616150 (Henkel); el documento WO 9518207 (Henkel); el documento EP 1099748 (Henkel); el documento FR 2619393 (Colgate Palmolive); el documento DE 3411941 (Colgate Palmolive); el documento DE 3410810 (Colgate Palmolive); el documento WO 2002018474 (RWE-DEA MINERALOEL & CHEM AG; SASOL GERMANY GMBH); el documento EP 743358 (Textil Color AG); el documento PL 148326 (Instytut Ciekkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Pol.); el documento JP 2001181692 (Lion Corp); el documento JP 11193397 un (Lion Corp); el documento RO 114357 (S. C. "Prod Cresus" S. A., Bacau, Rom.) y el documento US 7119056 (Sasol).

Los polímeros de liberación de la suciedad más preferidos son los poliésteres hidrosolubles/miscibles o dispersables en agua, tales como: poliésteres lineales, comercializados con la marca Repel-O-Tex, de Rhodia (gerol), poliésteres ligeramente ramificados, comercializados con la marca Texcare de Clariant, especialmente, Texcare SRN170, y poliésteres muy ramificados, tales como los disponibles de Sasol y que se describen en el documento US 7119056.

Los agentes poliméricos de liberación de la suciedad que se pueden usar en la formulación de la presente invención pueden incluir a los agentes de liberación de la suciedad que tienen:

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

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

(ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de 2 a 10, en los que dicho segmento hidrófilo no abarca ninguna unidad de oxipropileno salvo que esté unida a restos adyacentes en cada extremo por enlaces éter, o

(iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprende oxietileno y de 1 a 30 unidades de oxipropileno en la que dicha mezcla contiene una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de manera que el componente hidrófilo tenga una hidrofilia lo suficientemente grande como para aumentar la hidrofilia de las superficies de fibras sintéticas de poliéster convencionales tras depositarse el agente de liberación de la suciedad sobre dicha superficie; dichos segmentos hidrófilos, preferentemente, comprenden al menos un 25 % de unidades de oxietileno y, más preferentemente, especialmente, para dichos componentes que tienen de 20 a 30 unidades de oxipropileno, al menos un 50 % unidades de oxietileno; o

(b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:

(i) segmentos de tereftalato de oxialquileno C₃, en los que, si dichos componentes hidrófobos también comprenden tereftalato de oxietileno, la relación de unidades de tereftalato de oxietileno:tereftalato de oxialquileno C₃ es de 2:1 o inferior,

(ii) segmentos de alquileno C₄-C₆ u oxi-alquileno C₄-C₆ o mezclas de los mismos,

(iii) segmentos de poli(éster vinílico), preferentemente, acetato de polivinilo), que tienen un grado de polimerización de al menos 2, o

(iv) éster de alquilo C₁-C₄ o sustituyentes de hidroxialquil C₄ éter, o mezclas de los mismos, en los que dichos sustituyentes están presentes en forma de derivados de alquil C₁-C₄ éter o hidroxialquil C₄ éter celulosa, o mezclas de los mismos, y dichos derivados de celulosa son anfífilos, por lo que tienen un nivel diferente de unidades de alquil C₁-C₄ éter y/o hidroxialquil C₄ éter para depositarse tras las superficies de las fibras sintéticas de poliéster convencionales y conservan un nivel suficiente de hidroxilos, una vez que se adhieren a dicha superficie de la fibra sintética convencional, para incrementar la hidrofilia de la superficie de la fibra o una combinación de (a) y (b).

Normalmente, los segmentos de polioxietileno de (a) (i) tendrán un grado de polimerización de 200, aunque pueden usarse niveles mayores, preferentemente de 3 a 150, más preferentemente, de 6 a 100. Los segmentos hidrófobos de oxi-alquileno C₄-C₆ adecuados incluyen, pero no se limitan a: protecciones terminales de agentes poliméricos de liberación de la suciedad, tales como MO₃S(CH₂)_n OCH₂CH₂O-, donde M es sodio y n es un número entero de 4-6, como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 4.721.580, expedida el 26 de enero de 1988 a Gosselink.

Los agentes de liberación de la suciedad caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico) incluyen: copolímeros de injerto de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos C₁-C₆, preferentemente poli(acetato de vinilo) injertado en estructuras principales de óxido de polialquileno, tales como estructuras principales de óxido de polietileno, como se describe en el documento EP 0.219.048. Los agentes de liberación de la suciedad de esta clase disponibles en el mercado incluyen el tipo de material SOKALAN, por ejemplo, SOKALAN HP-22 disponible de BASF (Alemania Occidental).

Un tipo de agente de liberación de la suciedad preferido es un copolímero que tiene bloques aleatorios de tereftalato de etileno y tereftalato de óxido de polietileno (PEO, *polyethylene oxide*). El peso molecular de este agente polimérico de liberación de la suciedad está en el intervalo de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 55.000 como se describe en los documentos US 3.959.230 y US 3.893.929.

Otro agente polimérico de liberación de la suciedad preferido es un poliéster con unidades repetidas de unidades de tereftalato de etileno, que contiene del 10 al 15 % en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con del 80 al 90 % en peso de unidades de politereftalato de oxietileno, derivadas de un polioxietilenglicol de un peso molecular promedio de 300-5000. Los ejemplos de este polímero se describen en el documento 4.702.857.

Otro agente polimérico de liberación de la suciedad preferido es un producto sulfonatado de un oligómero de éster sustancialmente lineal compuesto de una estructura principal de éster oligomérico de tereftaloilo y unidades repetidas de oxialquilenoxi y restos terminales unidos covalentemente a la estructura principal. Estos agentes de liberación de la suciedad se describen plenamente en el documento 4.968.451. Otros agentes poliméricos de liberación de la suciedad adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato que se describen en el documento US 4.711.730, los éteres oligoméricos con protección terminal aniónicos descritos en el documento US 4.721.580, y los compuestos oligoméricos de poliéster en bloques que se describen en el documento US 4.702.857.

Los agentes poliméricos de liberación de la suciedad preferidos también incluyen estos agentes de liberación de la suciedad del documento US 4.877.896, que desvela ésteres de tereftalato con protección terminal aniónicos, especialmente, de sulfoarolilo.

Los agentes de liberación de la suciedad en general comprenderán de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10,0 % en peso, de la formulación detergente. Normalmente, los agentes de liberación de la suciedad comprenderán en general un valor superior o igual al 0,2 % en peso de la formulación detergente. Sin embargo, más preferentemente, los agentes de liberación de la suciedad en general comprenderán más del 1 % en peso de la formulación detergente, incluso más del 2 % en peso de la formulación detergente y mucho más

preferentemente, más del 3 % en peso de la formulación detergente.

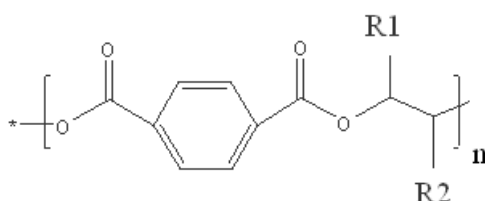
Además, para mejorar la compatibilidad con las formulaciones detergentes y mejorar la resistencia a la hidrólisis durante el almacenamiento en composiciones alcalinas acuosas, se puede usar un polímero de liberación de la suciedad de poliéster no iónico de estructura (I)

5 E-M-L-E, (I)

donde el bloque intermedio M está conectado con un bloque terminal generalmente hidrófilo E, y los bloques E comprenden cada uno oligómeros protegidos de polietilenglicol alejados del bloque intermedio, con al menos 10 unidades repetidas de EO (*ethylene oxide*, óxido de etileno), estando los bloques terminales libres de enlaces éster, ya sea directamente o a través de un resto de unión L, que comprende el motivo:

10 B-Ar-B

donde B se selecciona entre grupos éster y Ar es 1,4 fenileno, y el bloque intermedio M comprende el motivo:



15 en el que R1 y R2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre: alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ e hidrógeno, a la condición de que R1 y R2 no pueden ser los dos hidrógeno, n es al menos 2, preferentemente más de 5; los enlaces éster pueden formarse al revés (no se muestra); si están invertidos de este modo, todos ellos estarán invertidos de este modo, como se describe en el documento WO2012/104159.

Enzimas

Enzima proteasa

20 La enzima proteasa para su uso en la formulación de la presente invención puede suministrarse en mezcla con un inhibidor enzimático. Un inhibidor adecuado es 4FPB4. Las proteasas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefieren las de origen microbiano. Se incluyen mutantes con ingeniería de proteínas o químicamente modificados. La proteasa puede ser una proteasa de serina o una metaloproteasa, preferentemente, una proteasa microbiana alcalina o una proteasa del tipo tripsina. Las

25 enzimas proteasas comerciales preferidas incluyen: Alcalase(TM), Savinase(TM), Primase(TM), Duralase(TM), Dyrazym(TM), Esperase(TM), Everlase(TM), Polarzyme(TM) y Kannase(TM), (Novozymes A/S), Maxatase(TM), Maxacal(TM), Maxapem(TM), Properase(TM), Purafect(TM), Purafect OxP(TM), FN2(TM) y FN3(TM) (Genencor International Inc.).

30 Una cantidad eficaz de la enzima proteasa puede describirse como aquella suficiente para proporcionar un beneficio de limpieza significativo sobre una mancha sensible a la proteasa, como el césped o la sangre. La proteína proteasa (al contrario que la proteasa en bruto), normalmente se suministra a niveles de aproximadamente el 0,02 % en peso en una dosis de 35 ml de la formulación del producto. Una cantidad de enzima proteasa eficaz para la limpieza puede definirse, por tanto, como un nivel mínimo del 0,001 % en peso de la proteína enzima proteasa en una formulación detergente líquida y acuosa.

35 Enzima lipasa

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o con ingeniería de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen las lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*), como se describe en el documento EP 258.068 y el documento EP 305.216 o de *H. insolens*, como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de

40 *Pseudomonas*, por ejemplo, de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218.272), *P. cepacia* (documento EP 331.376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documento WO 95/06720 y documento WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de bacilo, por ejemplo, del *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422). Las preferidas tienen un

45 alto grado de homología con la lipasa de tipo silvestre, derivada de *Humicola lanuginosa*. Otros ejemplos son las variantes de lipasa tales como las que se describen en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas lipasas disponibles en el mercado preferidas incluyen Lipolase(TM) y Lipolase Ultra(TM), Lipex(TM) y Lipoclean(TM) (Novozymes A/S). También Lipomax(TM), una preparación de lipasa liofilizada de *Pseudomonas alcaligenes* (originalmente de Gist-brocades, más recientemente, de la división Genencor de Danisco).

5 La lipasa, preferentemente, se incluye en una formulación detergente líquida acuosa, en una cantidad del 0,001 al 0,3 % en peso de proteína enzimática activa en una dosis de 35 ml de la formulación del producto. Ventajosamente, la presencia de niveles relativamente altos de calcio en licores de lavado de escaso poder detergente o ninguno, tiene un efecto ventajoso acerca de la renovación de determinadas enzimas, en particular, las enzimas lipasas y, preferentemente, las lipasas de Humicola.

10 Las lipasas preferidas incluyen las lipasas del primer lavado que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene al menos una identidad de secuencia del 90 % con la lipasa de tipo silvestre derivada de la cepa DSM 4109 del Humicola lanuginosa y en comparación con dicha lipasa de tipo silvestre, comprende una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente dentro de 15 A de E1 o Q249 con un aminoácido cargado positivamente y puede comprender, adicionalmente: (I) la adición de un péptido en el extremo C terminal; (II) la adición de un péptido en el extremo N terminal; (III) satisface las siguientes limitaciones:

- i. comprende un aminoácido cargado negativamente en la posición E210 de dicha lipasa de tipo silvestre;
- ii. comprende un aminoácido cargado negativamente en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo silvestre; y
- iii. comprende un aminoácido neutro o cargado negativamente en una posición correspondiente a N94 de dicha lipasa de tipo silvestre y/o
- iv. tiene una carga negativa o carga neutra en la región correspondiente a las posiciones 90-101 de dicha lipasa de tipo silvestre y
- v. mezclas de las mismas.

25 Éstas están disponibles con la marca Lipex(TM), de Novozymes. Una enzima similar de Novozymes, aunque se cree que está excluida de la definición anterior, está disponible de Novozymes con la marca Lipoclean(TM) y ésta también se prefiere.

La lipasa para su uso en la formulación de la presente invención, preferentemente, es lo que se denomina lipasa del primer lavado. Las lipasas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen Lipex y Lipoclean.

30 Una cantidad de enzima lipasa eficaz puede describirse como un nivel mínimo de aproximadamente el 0,001 % en peso de proteína enzima lipasa en una formulación detergente líquida acuosa o un nivel que sea suficiente para proporcionar un beneficio estadístico sobre una mancha sensible a la lipasa tal como la manteca de cerdo cuando se somete a los ensayos Terg-O.

Partículas enzimáticas revestidas

35 Como se ha mencionado anteriormente, la enzima lipasa en la formulación de la presente invención está separada del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster y del líquido detergente por encapsulación.

40 La enzima puede suministrarse en forma de gránulos, que están encapsulados dentro de una bolsita cerrada de PVOH antes de su inclusión en la formulación detergente líquida acuosa. Como alternativa, los gránulos de enzimas se colocan en un dispositivo de revestimiento de lecho fluido para la encapsulación. Como alternativa, la enzima puede suministrarse en perlas de almidón porosas. Después, las perlas se revisten usando una máquina de revestimiento por pulverización de lecho fluido.

Se puede usar cualquier tipo de partícula enzimática a condición de que pueda revestirse usando revestimiento de lecho fluido y retenerse dentro del revestimiento. Dichas partículas incluyen, pero no se limitan a: partículas aglomeradas, partículas porosas impregnadas o partículas matriciales.

45 Las partículas enzimáticas revestidas de enzimas lipasas y/o proteasas pueden producirse usando cualquier de los procedimientos conocidos, por ejemplo, secado por pulverización, revestimiento por pulverización, precipitación/coacervación y liofilización. Para las partículas de mayor tamaño, el revestimiento puede realizarse y, después, la enzima se puede insertar dentro, por ejemplo, plegando una película polimérica alrededor del gránulo de enzima y sellando los bordes.

50 Preferentemente, los polímeros se diseñan de manera que los productos empaquetados y encapsulados sean liberados de su paquete o cápsula después de que el polímero se coloque y se disuelva en agua o en una solución acuosa. Los polímeros hidrosolubles, preferentemente, son copolímeros de unidades de alcohol vinílico y unidades de ácido sulfónico seleccionados, por ejemplo, entre los siguientes: ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico; ácido 2-metacrilamido-2-metil propano sulfónico y combinaciones de los mismos. Los copolímeros se producen en pesos moleculares y niveles de incorporación de monómero que proporcionan características de solubilidad en agua

55 en presencia de formulaciones detergentes líquidas. En consecuencia, los copolímeros son particularmente útiles para el empaquetado de formulaciones detergentes y el encapsulado de componentes detergentes tales como las

enzimas. Con relación a la presente invención, los copolímeros pueden pulverizarse o rociarse sobre las partículas enzimáticas a fin de proporcionar un revestimiento polimérico que encapsula las partículas.

Los copolímeros descritos anteriormente pueden usarse para producir películas que puedan estar en forma de un paquete o revestimiento. Las películas pueden comprender 100 partes en peso de un primer componente seleccionado entre un copolímero que comprende unidades de alcohol vinílico y unidades de ácido sulfónico, seleccionados entre: ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico; ácido 2-metacrilamido-2-metil propano sulfónico y combinaciones de los mismos y en las que la película comprende menos de 0,05 partes en peso de un segundo componente seleccionado entre el grupo que consiste en ácido gálico, sales de ácido gálico, ésteres de alquilo C₁₋₅ y combinaciones de los mismos.

Los monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico y ácido 2-metacrilamido-2-metil propano sulfónico son particularmente útiles para su incorporación en los copolímeros descritos en el presente documento. Los copolímeros que incorporan monómeros de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico y ácido 2-metacrilamido-2-metil propano sulfónico pueden producirse fácilmente en una diversidad de pesos moleculares y niveles monoméricos y se hidrolizan fácilmente. Además, los copolímeros mantienen las excelentes propiedades mecánicas presentadas por el alcohol polivinílico.

Además del comonomero de ácido sulfónico incorporado en los copolímeros de alcohol polivinílico descritos en el presente documento, los copolímeros que se describen en el presente documento también pueden incorporar uno o más de otros comonomeros, a condición de que el rendimiento del revestimiento no se deteriore. Los copolímeros descritos en el presente documento pueden convertirse en saquitos y revestimientos y presentan estabilidad durante el almacenamiento, al tiempo que también son capaces de disolverse rápidamente en agua en un intervalo aceptable de temperaturas para composiciones para el lavado de ropa. Además, los revestimientos peliculares no son perjudiciales para el rendimiento de la limpieza cuando se usan para empaquetar o revestir detergentes y componentes detergentes.

Si bien no se limita a ello, los copolímeros pueden producirse mediante la producción de un copolímero precursor de acetato de vinilo. La síntesis del copolímero precursor de acetato de vinilo puede realizarse en polymerizaciones del tipo solución, suspensión acuosa espesa, suspensión o emulsión. Rodríguez, en "*Principles of Polymer Systems*", p. 98-101, 403, 405 (McGraw-Hill, NY, 1970) describe la polimerización volumétrica y en solución y los detalles de la polimerización en emulsión. Cuando se prepara poli(vinil-acetato) mediante polimerización en suspensión, por ejemplo, el monómero normalmente se dispersa en agua que contiene un agente de suspensión, tal como alcohol polivinílico y después se añade un iniciador, tal como, peróxido. El monómero sin reaccionar se retira y el polímero se filtra y se seca.

El tamaño de las partículas enzimáticas, normalmente, varía entre 20 micrómetros y 2000 micrómetros. Preferentemente, las partículas se revisten con los copolímeros de alcohol polivinílico que se describen en el presente documento mediante la exposición de las partículas a una solución de los copolímeros en una máquina de revestimiento por pulverización de lecho fluido.

Los copolímeros pueden revestirse mediante la aplicación en una solución acuosa que contiene alrededor del 5 % en peso de copolímero. En ciertas realizaciones, la composición para el revestimiento es una solución acuosa que se incorpora en un porcentaje entre el 1 % en peso y el 10 % en peso del copolímero. En otras realizaciones, la composición para el revestimiento está en una solución acuosa que se incorpora en un porcentaje entre el 3 % en peso y el 7 % en peso.

El espesor del revestimiento del copolímero puede variarse como resultado del tiempo durante el cual las partículas permanecen en la máquina de revestimiento por pulverización de lecho fluido.

Preferentemente, el espesor del copolímero varía entre 5 y 100 nm.

Enzimas adicionales

Además de las una o más enzimas lipasas y proteasas utilizadas en la formulación de la presente invención, es posible que haya una o más enzimas adicionales presentes. Las enzimas adicionales pueden seleccionarse entre las clases de enzimas que se sabe que son compatibles con las formulaciones que contienen tensioactivos y, preferentemente, comprenden una o más proteasas, lipasas, manasas y amilasas.

Celulasa:

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes químicamente modificados o con ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen las de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir del *Humicola* *+-insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxysporum* desveladas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme(TM), Carezyme(TM), Endolase(TM), Renozyme(TM) (Novozymes A/S), Clazinase(TM) y Puradax HA(TM) (Genencor International Inc.) y KAC-

500(B)(TM) (Kao Corporation).

Pectato liasa:

Los ejemplos de pectato liasas (también denominadas poligalacturonato liasas) incluyen pectato liasas que se han clonado a partir de diferentes géneros de bacterias, tales como *Erwinia*, *Pseudomonas*, *Klebsiella* y *Xanthomonas*, así como también de *Bacillus subtilis* (Nasser y col. (1993) *FEBS Letts.* 335:319-326) y *Bacillus sp.* YA-14 (Kim y col. (1994) *Biosci. Biotech. Biochem.* 58:947-949). También se ha descrito la purificación de pectato liasas con máxima actividad en el intervalo de pH de 8-10 producidas por *Bacillus pumilus* (Dave y Vaughn (1971) *J. Bacteriol.* 108:166-174), *B. polymyxa* (Nagel y Vaughn (1961) *Arch. Biochem. Biophys.* 93:344-352), *B. stearothermophilus* (Karbassi y Vaughn (1980) *Can. J. Microbiol.* 26:377-384), *Bacillus sp.* (Hasegawa y Nagel (1966) *J. Food Sci.* 31: 838-845) y *Bacillus sp.* RK9 (Kelly y Fogarty (1978) *Can. J. Microbiol.* 24:1 164-1 172). Pueden usarse cualquiera de las anteriores, así como también, las pectato liasas divalentes independientes de los cationes y/o termorrestables. La pectato liasa, preferentemente, puede comprender la pectato liasa que describen Heffron y col., (1995) *Mol. Plant-Microbe Interact.* 8: 331 -334 y Henrissat y col., (1995) *Plant Physiol.* 107: 963-976. Las pectato liasas específicamente contempladas se desvelan en los documentos WO 99/27083 y WO 99/27084. Otras pectato liasas específicamente contempladas (derivadas de *Bacillus licheniformis*) se describen en la patente de los EE.UU. n.º 6.284.524. Las variantes de las pectato liasas específicamente contempladas se desvelan en el documento WO 02/006442, especialmente, las variantes desveladas en los Ejemplos en el documento WO 02/006442. Los ejemplos de pectato liasas alcalinas disponibles en el mercado incluyen: BIOPREP(TM), SCOURZYME(TM) L y Xpect(TM), de Novozymes A/S, Dinamarca.

Fosfolipasa:

La fosfolipasa puede clasificarse como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa se refiere a una enzima que tiene actividad hacia los fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como la lecitina o la fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en las posiciones externa (sn-1) e intermedia (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado con un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A1 y A2, que hidrolizan un grupo acilo graso (en las posiciones sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

Cutinasa:

La cutinasa se clasifica en EC 3.1.1.74. La cutinasa puede provenir de cualquier origen.

Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular, de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Amilasa:

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o con ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, las alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo, de una cepa especial de *B. licheniformis*, que se describe en más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus sp.* Desveladas en el documento WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramil(TM), Termamil(TM), Termamil Ultra(TM), Natalase(TM), Stainzyme(TM), Fungamil(TM) y BAN(TM) (Novozymes A/S), Rapidase(TM) y Purastar(TM) (de Genencor International Inc.).

Peroxidasa/oxidasa:

Las peroxidasas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o con ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen las peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo, de *C. cinereus* y variantes de las mismas tales como las que se describen en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme(TM) y Novozym(TM) 51004 (Novozymes A/S).

Mananasa:

Los ejemplos de mananasas (EC 3.2.1.78) incluyen mananasas de origen bacteriano y fúngico. La mananasa puede obtenerse a partir de una cepa del género del hongo filamentos *Aspergillus*, preferentemente, *Aspergillus niger* o *Aspergillus aculeatus* (documento WO 94/25576). El documento WO 93/24622 desvela una mananasa aislada de *Trichoderma reesei*. Las mananasas también se han aislado de varias bacterias, incluidos los organismos del *Bacillus*. Por ejemplo, Talbot y col., *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 56, N.º 11, páginas 3505-3510 (1990) describen una beta-mananasa derivada del *Bacillus stearothermophilus*. Mendoza y col., *World J. Microbiol. Biotech.*, Vol. 10, N.º 5, páginas 551 -555 (1994) describen una beta-mananasa derivada del *Bacillus subtilis*. El documento JP-A-03047076 desvela una beta-mananasa derivada del *Bacillus sp.* El documento JP-A-63056289 describe la

producción de una beta-mananasa alcalina y termoestable. El documento JP-A-63036775 se refiere al microorganismo FERM P-8856 del *Bacillus* que produce beta-mananasa y beta-mannosidasa. El documento JP-A-08051975 desvela beta-mananasas alcalinas del *Bacillus* sp. AM-001 alcalófilo. Una mananasa purificada del *Bacillus amiloliquefaciens* se desvela en el documento WO 97/11164. El documento WO 91/18974 describe una hemichelusasa, tal como un principio activo de glucanasa, xilanasa o mananasa.

Se contemplan las mananasas alcalinas de las familias 5 y 26 derivadas de *Bacillus agaradhaerens*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus halodurans*, *Bacillus clausii*, *Bacillus* sp., y la *Humicola insolens* desveladas en el documento WO 99/64619. En especial, se contemplan las mananasas del *Bacillus* sp. empleadas en los Ejemplos del documento WO 99/64619.

Los ejemplos de mananasas disponibles en el mercado incluyen Mannaway(TM) disponible de Novozymes A/S, Dinamarca.

Perhidrolasa:

Las perhidrolasas son capaces de catalizar una reacción de perhidrólisis que da como resultado la producción de un perácido de un sustrato de éster de ácido carboxílico (acilo) en presencia de una fuente de peróxígeno (por ejemplo, peróxido de hidrógeno). Si bien muchas enzimas realizan esta reacción a bajos niveles, las perhidrolasas presentan una relación elevada de perhidrólisis:hidrólisis, con frecuencia superior a 1. Las perhidrolasas adecuadas pueden ser de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes químicamente modificados o con ingeniería de proteínas.

Los ejemplos de perhidrolasas útiles incluyen las enzimas perhidrolasa del *Mycobacterium* naturales o variantes de las mismas. Una enzima de ejemplo se obtiene del *Mycobacterium smegmatis*. Dicha enzima, sus propiedades enzimáticas, su estructura y sus variantes se describen en los documentos WO 2005/056782, WO 2008/063400, US 2008/145353 y US2007167344.

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

Sistema estructurante externo/estructurante

Como se usa en el presente documento, la expresión "sistema estructurante externo" o estructurante externo se refiere a un compuesto seleccionado o a una mezcla de compuestos que proporciona un límite de elasticidad suficiente o una viscosidad de baja cizalla para estabilizar la formulación detergente fluida para el lavado de ropa independientemente o de forma extrínseca con respecto a cualquier efecto estructurante de los tensioactivos detergentes de la formulación.

La expresión "detergentes líquidos estructurados" significa un detergente líquido que tiene un límite de elasticidad de al menos 0,15 Pa, de modo que es capaz de suspender una partícula enzimática revestida o partícula matricial. El límite de elasticidad puede definirse eficazmente como el esfuerzo a una velocidad de cizalla de 0,1(1/s).

Los sistemas estructurantes externos/estructurantes externos son los que transmiten un límite de elasticidad suficiente o una baja viscosidad de cizalla para estabilizar la formulación detergente fluida para el lavado de ropa independientemente o de forma extrínseca con respecto a cualquier efecto estructurante de los tensioactivos detergentes de la composición. Preferentemente, el sistema estructurante externo/estructurante externo transmite a la formulación detergente fluida para el lavado de ropa una alta viscosidad de cizalla a 20 s⁻¹ a 21 °C de 1 a 1500 mPa*s (de 1 a 1500 cps) y una viscosidad a baja cizalla (0,05 s⁻¹ a 21 °C) de más de 5000 mPa*s (5000 cps). La viscosidad se mide usando un reómetro AR 550 de TA instruments, usando un husillo de acero en la placa de 40 mm de diámetro y un tamaño de hueco de 500 µm. La alta viscosidad de cizalla a 20 s⁻¹ y la baja viscosidad de cizalla a 0,5-1 pueden obtenerse a partir de una barrida logarítmica de la velocidad de cizalla de 0,1-1 a 25-1, en 3 minutos a 21 °C.

La formulación de la presente invención, preferentemente, comprende entre el 0,05 % y el 2 % en peso de un estructurante externo. Más preferentemente, la formulación de la presente invención comprende entre el 0,1 % y el 1 % en peso de un estructurante externo.

El sistema estructurante externo puede comprender aceite de ricino hidrogenado o "HCO" [*hydrogenated castor oil*]. El HCO, como se usa en el presente documento, puede ser cualquier aceite de ricino hidrogenado o derivado del mismo. Los aceites de ricino pueden incluir: glicéridos, especialmente, triglicéridos, que comprenden restos alquilo o alquenilo C₁₀ a C₂₂ que incorpora un grupo hidroxilo. La hidrogenación del aceite de ricino, para fabricar HCO, convierte los enlaces dobles que pueden estar presentes en el aceite de partida como restos ricinoleilo. Como tales, los restos ricinoleilo se convierten en restos hidroxialquilo saturados, por ejemplo, hidroxiestearilo. El HCO en el presente documento, en ciertas realizaciones, puede seleccionarse entre trihidroxiestearina; dihidroxiestearina y

mezclas de las mismas. El HCO puede procesarse en cualquier forma de partida adecuada, incluyendo, pero no limitada a las seleccionadas entre las formas sólidas, fundidas y mezclas de las mismas. El HCO, normalmente, está presente a un nivel variable entre el 2 % y el 10 %, entre el 3 % y el 8 % o entre el 4 % y el 6 % en peso, en el sistema estructurante externo. En algunas realizaciones, el porcentaje correspondiente de aceite de ricino hidrogenado entregado al producto detergente terminado para el lavado de ropa es inferior al 1,0 %, normalmente, del 0,1 % al 0,8 %.

Los HCO para su uso en la presente invención incluyen los disponibles en el mercado. Los ejemplos no limitantes de los HCO disponibles en el mercado para su uso en la presente invención incluyen: THIXCIN® de Rheox, Inc. Se pueden encontrar ejemplos adicionales de HCO útil en el documento 5.340.390.

Si bien se prefiere el uso del aceite de ricino hidrogenado, se puede usar cualquier glicérido cristalizante dentro del ámbito de la presente invención. El o los glicéridos cristalizables preferidos tienen un punto de fusión de 40 °C a 100 °C.

Un estructurante alternativo empleado en las aplicaciones detergentes es la fibra de cítricos. Las composiciones que comprenden fibra de cítricos y el uso de las mismas en productos alimentarios y composiciones para el cuidado personal se describen en los documentos US2004/0086626 y US2009/269376.

El uso de fibra de cítricos como estructurante en detergentes líquidos estructurados ofrece la ventaja de que la fibra de cítricos es compatible con las enzimas de limpieza y cuidado, como se describe en el documento WO 2012/052306 A1. El uso de fibra de cítricos en combinación con un polímero de deposición catiónico (goma guar cuaternizada Jaguar) se desvela en el documento WO2012/019934 y el documento US 7981855 desvela composiciones tensioactivas detergentes líquidas que comprenden hasta el 15 % en peso de tensioactivo, incluyendo al menos el 1 % en peso de tensioactivo aniónico y del 0,001 al 5 % en peso fibras de cítricos.

Un tipo preferido de fibra de cítricos en polvo para composiciones detergentes y utilizado de acuerdo con la presente invención está disponible de Herbafoods, con el nombre comercial Herbacel™ AQ+, fibra de cítricos de tipo N. Esta fibra de cítricos tiene un contenido de fibra total (soluble e insoluble) superior al 80 % en peso y un contenido de fibra soluble superior al 20 % en peso. Se suministra en forma de un polvo seco y fino, de color tenue y tiene una capacidad de unión al agua cercana a los 20 kg de agua por kg de polvo.

Para obtener una estructura adecuada, la fibra de cítricos en polvo se activa (se hidrata y se abre estructuralmente) mediante un procedimiento de dispersión a alta cizalla, a una baja concentración en agua, cuando se forma la premezcla de la presente invención. Es ventajoso incluir un conservante en la premezcla, ya que la fibra de cítricos activada y dispersa es biodegradable.

Es deseable que la cizalla aplicada a la fibra de cítricos no sea tan alta como para que conduzca a la desfibrilación. En consecuencia, si se usa un homogeneizador a alta presión, preferentemente se opera entre 50 y 1000 barg (50 y 100 MPag), más preferentemente, entre 100 y 700 barg (10 y 70 MPag). Mucho más preferentemente el homogeneizador a alta presión se activa entre 300 y 500 barg (30 y 50 MPag). Cuanta más cizalla se aplica, menos densas serán las partículas resultantes. Si bien la morfología se modifica por la alta cizalla, el tamaño del agregado del procedimiento no parece modificarse. En cambio, las fibras se degradan y después llenan la fase acuosa. El procedimiento de cizalla también afloja las partes externas de las paredes celulares de la fruta y estas pueden formar una matriz que estructura el exterior acuoso del volumen de la fibra original.

El nivel de fibra de cítricos activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención preferentemente se ubica en el intervalo del 0,2 al 6 % en peso. Más preferentemente, el nivel de fibra de cítricos activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención, preferentemente, se ubica en el intervalo del 0,5 al 4 % en peso. Mucho más preferentemente, el nivel de fibra de cítricos activada en una premezcla preparada de acuerdo con la presente invención, preferentemente, se ubica en el intervalo del 1 al 3 % en peso.

El nivel inclusión de pulpa de cítrico en el líquido detergente, preferentemente, varía en el intervalo del 0,01 % al 2 % en peso. Más preferentemente, el nivel de pulpa de cítrico en el líquido detergente es del 0,05 % al 0,5 %. Mucho más preferentemente, el nivel de pulpa de cítrico en el líquido detergente es del 0,04 % al 0,3 % en peso en la formulación.

Sin embargo, será evidente para un lector experto, que la concentración de fibra de cítricos activada en la premezcla depende de la capacidad del equipo para hacer frente a la mayor viscosidad, especialmente, a concentraciones más elevadas.

Preferentemente, la cantidad de agua presente en la premezcla es al menos 20 veces superior a la cantidad de fibras de cítricos. Más preferentemente, la cantidad de agua presente en la premezcla es al menos al menos 25 veces la cantidad de fibras de cítricos. Más preferentemente todavía, la cantidad de agua presente en la premezcla es tanto como 50 veces la cantidad de fibras de cítricos. También es ventajoso que haya un exceso de agua con el fin de hidratar completamente la fibra de cítricos activada. Las premezclas preferidas tienen un límite de elasticidad medido de al menos 70 Pa, medido usando un Anton Paar aserrado, con una geometría de copa y bobina a 25 °C.

Los intervalos de límite de elasticidad preferidos para la premezcla de pulpa de cítrico activada son de 50 a 250 Pa; más preferentemente, los intervalos del límite de elasticidad son de 70 a 200 Pa; mucho más preferentemente son de 80 a 180 Pa.

- 5 Cuando se añade a una composición detergente líquida, la fibra de cítricos activada refuerza el límite de elasticidad y la viscosidad de la composición a 21 s^{-1} y la composición se denomina líquido pseudoplástico. El límite de elasticidad y la viscosidad a 21 s^{-1} aumentan generalmente de acuerdo con el nivel de fibra de cítricos activada.

La fibra de cítricos tiene la ventaja adicional de que es compatible con enzimas utilizadas en el lavado de ropa y en las composiciones detergentes de uso doméstico.

- 10 Otros estructurantes externos adecuados para su uso en la presente invención incluyen arcillas y polímeros. Pueden combinarse estructurantes externos, dado que se usan juntos.

Secuestrantes

- 15 Es deseable incluir secuestrantes hidrosolubles en la formulación de la invención. Se prefieren los secuestrantes de fosfonato. Cuando se incluyen, los secuestrantes se usan ventajosamente en niveles del 0,3 al 3 % en peso de la formulación. Un secuestrante preferido es el HEDP (*1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid*, ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico), disponible como DEQUEST(R) 2010 de Thermphos. Cabe destacar que cualquier secuestrante puede mantenerse suspendido y disperso mediante un estructurante externo descrito anteriormente. Puede hacerse un comentario similar acerca de los polímeros de liberación de la suciedad y cualquier otro ingrediente que se use en el límite de su solubilidad o que lo superen.

Estabilizadores de enzimas

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

- 25 Agua

- Las formulaciones detergentes preparadas de acuerdo con la presente invención son acuosas, y el agua conforma la mayor parte del disolvente en la composición. También se pueden incluir hidrótrofos adicionales, tales como propilenglicol, glicerol, glicerina y mezclas de los mismos como cosolventes en una menor medida que el disolvente agua. El agua se requiere en la formulación con el fin de mantener en solución los otros componentes de la composición tales como, por ejemplo, tensioactivos, polímeros, adyuvantes solubles, enzimas, etc. El agua mencionada en la formulación incluye tanto agua libre como cualquier agua ligada. La cantidad de agua presente en la composición es, preferentemente, de al menos el 20 % en peso. Más preferentemente, la cantidad de agua en la composición es de al menos el 30 % en peso e incluso, de al menos el 50 %. Cuando se usan hidrótrofos adicionales, preferentemente están presentes en niveles de entre el 1 y el 20 % en peso de la formulación.

- 35 Ajuste del pH

La composición puede comprender adicionalmente MEA y/o TEA y/o hidróxido de sodio para la alcalinidad (neutralización y tamponamiento).

Iluminadores

- 40 También es posible incorporar iluminadores ópticos u otros agentes iluminadores o blanqueadores conocidos en la técnica, a niveles normalmente de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 1,2 %, en peso, en las formulaciones detergentes líquidas.

- Los iluminadores ópticos comerciales, que pueden ser útiles en la presente invención, se pueden clasificar en subgrupos, que incluyen, pero no se limitan necesariamente a:
 45 derivados de estilbeno, pirazolina, cumarina, ácido carboxílico, metincianinas, dibenzotiofen-5,5-dióxido, azoles, heterociclos de anillos de 5 y 6 miembros y otros agentes varios. Se desvelan ejemplos de dichos iluminadores en "The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents", M. Zahradnik, publicado por John Wiley & Sons, New York (1982).

Suavizantes de tejidos

- 50 Opcionalmente pueden usarse diversos suavizantes de tejidos para emplear en el lavado, tales como las arcillas de esmectita del documento US-A-4.062.647, así como también otras arcillas suavizantes conocidas en la técnica, en el procedimiento de la presente invención, normalmente a niveles del 0,5 % al 10 % en peso para proporcionar los beneficios suavizantes de tejidos durante la limpieza del tejido. También se pueden usar suavizantes de arcilla en combinación con suavizantes de amina y catiónicos, como se desvela, por ejemplo, en: el documento US A

4.375.416 y el documento US A 4.291.071.

Agentes inhibidores de la transferencia de colorantes

Las formulaciones preparadas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención también pueden incluir uno o más materiales para inhibir la transferencia de colorantes de un tejido a otro durante el procedimiento de limpieza.

- 5 En general, dichos agentes inhibidores de la transferencia de colorantes se seleccionan entre los grupos que consisten en: polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas y mezclas de los mismos. Si se usan, estos agentes normalmente comprenden del 0,01 % al 10 % en peso de la formulación. Preferentemente, los agentes comprenden del 0,01 % al 5 % en peso. Más preferentemente, los agentes comprenden del 0,05 % al 2 % en peso.
- 10 Las formulaciones detergentes líquidas de acuerdo con la presente invención, preferentemente, son composiciones de limpieza líquidas concentradas. Las composiciones líquidas tienen una forma física que varía entre un líquido vertible, un gel vertible o un gel no vertible. Estas formas se caracterizan convenientemente por la viscosidad del producto. En estas definiciones, y a menos que se indique explícitamente lo contrario, en toda la presente memoria descriptiva, todas las viscosidades indicadas son las medidas a una velocidad de cizalla de 21 s^{-1} y a una
- 15 temperatura de 25 °C. Esta velocidad de cizalla es la velocidad de cizalla que por lo general se ejerce en el líquido al verterse desde una botella. Las formulaciones detergentes líquidas fabricadas de acuerdo con la invención son líquidos pseudoplásticos. Las formulaciones detergentes líquidas vertibles, preferentemente, tienen una viscosidad máxima de 1500 mPa.s. Más preferentemente, las formulaciones detergentes líquidas tienen una viscosidad de no más de 1000 mPa.s. Normalmente, la viscosidad es inferior a 1000 mPa.s a 21 s^{-1} .
- 20 Las formulaciones detergentes líquidas que son geles vertibles, preferentemente, tienen una viscosidad de al menos 1500 mPa.s pero de no más de 6000 mPa.s. Más preferentemente, las formulaciones detergentes líquidas que son geles vertibles preferentemente tienen una viscosidad de no más de 4000 mPa.s. Más preferentemente todavía, las formulaciones detergentes líquidas que son geles vertibles tienen una viscosidad de no más de 3000 mPa.s y especialmente de no más de 2000 mPa.s.
- 25 Los geles no vertibles, preferentemente, tienen una viscosidad de al menos 6000 mPa.s pero de no más de 12.000 mPa.s. Más preferentemente, los geles no vertibles tienen una viscosidad de no más de 10.000 mPa.s. Más preferentemente todavía, los geles no vertibles tienen una viscosidad de no más de 8000 mPa.s y especialmente, de no más de 7000 mPa.s.
- 30 Para los fines de la invención, una formulación se considera físicamente estable cuando permanece homogénea con encapsulados de perfume dispersos y suspendidos, durante un período 3 meses, a temperaturas de 5 a 37 °C.

Perfume

Es ventajoso garantizar que cualquier perfume usado en la formulación se emplee de una manera eficiente. Pueden utilizarse perfumes encapsulados para desplegar el perfume. El uso de un perfume que está encapsulado reduce la cantidad de vapor de perfume que se produce por la formulación antes de diluirse. Esto es importante cuando la

35 concentración de perfume se aumenta para permitir que la cantidad de perfume por lavado se mantenga a un nivel razonablemente alto.

- Se prefiere más todavía que el perfume no solo esté encapsulado, sino que además el perfume encapsulado se proporcione con un auxiliar de la deposición, para aumentar la eficiencia de la deposición del perfume y la retención sobre los tejidos. El auxiliar de la deposición, preferentemente, se une al encapsulado por medio de un enlace
- 40 covalente, entrelazamiento o adsorción fuerte, preferentemente, mediante un enlace covalente o por entrelazamiento.

Ingredientes opcionales

- Pueden encontrarse ingredientes habituales en los detergentes líquidos y entre ellos se pueden mencionar, a modo de ejemplo: espesantes poliméricos; adyuvantes de detergencia; hidrótrofos; agentes neutralizantes y ajustadores
- 45 del pH; iluminadores ópticos; antioxidantes y otros conservantes, tales como agentes antimicrobianos incluyendo Proxel®; otros ingredientes activos, auxiliares de procesamiento, colorantes o pigmentos, vehículos, fragancias, supresores de la espuma o potenciadores de la espuma, agentes quelantes, agentes para la retirada de manchas de arcilla/agentes anti-redeposición, suavizantes de tejidos, agentes para inhibir la transferencia de colorantes y catalizadores de metales de transición en una composición sustancialmente desprovista de las especies de
- 50 peroxígeno.

Estos y otros posibles ingredientes para la inclusión en la presente invención se describen adicionalmente en el documento WO 2009/153184.

Empaquetado

Las formulaciones pueden empaquetarse en cualquier forma de recipiente. Normalmente, una botella plástica con un

cierre desmontable/pico vertedor. La botella puede ser rígida o deformable. Una botella deformable permite comprimir la botella para facilitar el vertido. Si se usan botellas transparentes, pueden fabricarse con PET. Se puede usar polietileno o polipropileno clarificado. Preferentemente, el recipiente es lo suficientemente transparente para que el líquido, con cualquier elemento de visualización en el mismo, pueda ser visible desde el exterior. La botella puede proporcionarse con dos o más etiquetas o con una envoltura contraíble que sea, deseablemente, transparente al menos en parte; por ejemplo, el 50 % del área de la envoltura puede ser transparente. El adhesivo usado para cualquier etiqueta transparente no debe afectar adversamente a la transparencia.

Además, las formulaciones pueden empaquetarse en un recipiente que distribuya una dosis unitaria o puede comprender un solo o múltiples compartimentos.

La invención se describirá adicionalmente ahora con referencia a los siguientes efectos no limitantes.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Abreviaturas y reactivos

Ácido LAS es ácido alquilbenceno sulfónico C₁₂₋₁₄ lineal.
 Ácido graso es ácido graso láurico saturado, Palmera B1231/Prifac® 5908 de Croda.
 SLES 3EO es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles óxido de etileno.
 Empigen® BB es una alquil betaína de Huntsman (coco-dimetil-carbobetaína).
 Empigen® OB es un óxido de amina de Huntsman.
 NI 7EO es un etoxilato de alcohol C₁₂₋₁₅ 7EO no iónico, Neodol® 25-7 (de Corteza Chemicals).
 MPG es mono propilenglicol.
 TEA es trietanolamina.
 NaOH es hidróxido de sodio (de solución al 47 %).
 EPEI es Sokalan HP20: polímero de limpieza polietilenimina etoxilada: PEI(600) 20EO, de BASF.
 Dequest® 2010 es HEDP (ácido 1-Hidroxietiliden-1,1,-difosfónico).
 Texcare SRN es un polímero de liberación de la suciedad del poliéster de Clariant.
 MEA es monoetanolamina.
 Proxel GLX es un conservante antimicrobiano, una solución al 20 % de 1,2 benzisotiazolin-3-ona en dipropilenglicol y agua de Arch Biocides.
 Lipex™ 100T enzima lipasa, de Novozymes
 Savinase™ TXT enzima proteasa, de Novozymes.

Experimento 1

El experimento 1 se realizó para demostrar que una cápsula que comprendía alcohol polivinílico podía proteger a la enzima lipasa en una formulación líquida que también contenía enzima proteasa. Se añadieron diferentes combinaciones de enzimas libres y enzimas encapsuladas con alcohol polivinílico a una formulación detergente líquida para el lavado de ropa, como se detalla en la tabla 1.

Se tomaron muestras de cada una de siete combinaciones diferentes, enumeradas en la tabla 2, en el momento T = 0 semanas y en el momento T = 2 semanas y se midió la actividad lipasa para cada muestra.

La enzima lipasa usada era Lipex™ 100T de Novozymes. La enzima proteasa usada era Savinase™ TXT de Novozymes. Las cápsulas de enzimas y/o las enzimas libres se almacenaron a 37 °C durante 2 semanas, en viales con tapas a rosca que contenían 20 ml de la formulación líquida para el lavado de ropa.

Tabla 1 - formulación detergente líquida para el lavado de ropa

<u>Ingrediente</u>	<u>Función</u>	<u>% en peso (100 % de sólidos)</u>
Agua desmineralizada	Disolvente	39,03
MPG	Hidrótropo	20,00
NaOH	Neutralización	0,50
TEA	Neutralización	3,50
NI 7EO	Tensioactivo de alcohol graso etoxilado (no iónico)	12,74
Ácido LAS	Tensioactivo de alquilbenceno sulfonato (sin jabón aniónico)	8,49
SLES 3EO	Tensioactivo (sin jabón aniónico)	4,24
Empigen® BB	Tensioactivo (betaína anfótera)	1,50
Ácido graso	Tensioactivo (jabón aniónico)	1,50
EPEI	Polímero de limpieza	5,50
Ajuste del pH	8,5 ± 0,5	3,00

Ensayos de la actividad enzimática de cápsulas de Enzima/PVOH

Después de dos semanas, las formulaciones líquidas de enzimas/para el lavado de ropa se sacaron del almacenamiento y se sometieron a ensayo, para determinar la actividad enzimática (al igual que con las muestras de T = 0 semanas), añadiendo los contenidos de cada vial por separado a 2 litros de agua de grifo. Las enzimas se liberaron en agua, y la actividad lipasa se midió usando un ensayo de p-nitrofenil (pNP)-caprilato-lipasa para cada una de las muestras de dos semanas de antigüedad.

Para el ensayo de la enzima lipasa, se añadieron 20 µl de la muestra de enzima diluida liberada en cada pocillo de una placa de microtitulación convencional. A esta muestra se le añadieron después 100 µl de tampón tris-clorhidrato - hidróxido de sodio 50 mM, pH 8,5; 60 µl de agua y 20 µl de sustrato pNP-caprilato 1 mM en metanol al 10 %, pH 4,5 en una placa de microtitulación. La actividad lipasa se midió controlando la liberación de p-nitrofenol libre a 405 nm, durante un período de incubación de 15 minutos a temperatura ambiente. Los resultados se brindan en la tabla 2.

Las pendientes lineales derivadas de estos ensayos se usaron para calcular las actividades de lipasa residual como un porcentaje a base de un valor del 100% en T = 0 semanas.

Tabla 2

Número de muestra	Descripción de la muestra	Actividad residual de la de lipasa a 37 °C después de 2 semanas (%)
1	Enzima lipasa en cápsula/sin enzima proteasa presente	88,3
2	Enzima lipasa libre/sin enzima proteasa presente	43,8
3	Enzima lipasa libre/enzima proteasa libre	0
4	Enzima lipasa y enzima proteasa en la misma cápsula	0
5	Enzima lipasa libre/enzima proteasa en cápsula	26,4
6	Enzima lipasa en cápsula/enzima proteasa en el líquido	65,6
7	Enzima lipasa en cápsula/enzima proteasa en cápsula	73,9

Las muestras 1-5 y 7 son ejemplos comparativos.

Como puede observarse de la tabla 2, las muestras 2, 3 y 5 con lipasa libre sufrieron una pérdida considerable de actividad lipasa. La muestra 5 es notable, ya que parece que al poner la enzima proteasa en una cápsula no proporciona una protección adecuada para la lipasa. Las muestras 6 y 7 siguieron demostrando una eficaz actividad lipasa.

Experimento 2 - se realizó para investigar si la enzima lipasa inactiva al polímero de liberación de la suciedad del poliéster presente en el líquido. En el experimento 2, se investigó si un polímero de liberación de la suciedad del poliéster y la lipasa presente en una formulación detergente siguen siendo activos después del almacenamiento en presencia de la enzima proteasa, a condición de que se use una cápsula de PVOH. La formulación detergente líquida para el lavado de ropa usada para el experimento 2 se proporciona en la tabla 3.

Tabla 3. Formulación detergente líquida para el lavado de ropa

Ingrediente	Función	% en peso (100 % de sólidos)
Agua desmineralizada	Disolvente	37,67
MPG	Hidrótopo	15,00
MEA	Neutralización (a pH 6,5)	1,88
TEA	Neutralización	3,50
NI 7EO	Tensioactivo de alcohol graso etoxilado (no iónico)	12,74
Ácido LAS	Tensioactivo de alquilbenceno sulfonato	8,49
SLES 3EO	Tensioactivo	4,24
Empigen®OB	Tensioactivo (óxido de amina)	1,50
Ácido graso	Tensioactivo (jabón aniónico)	1,50
Dequest® 2010	Secuestrante	2,62
EPEI	Polímero	5,50
Texcare SRN	Polímero de liberación de la suciedad del poliéster	3,75

(continuación)

<u>Ingrediente</u>	<u>Función</u>	<u>% en peso (100 % de sólidos)</u>
Proxel GLX	Conservante	0,016
Perfume	Aceite libre	1,49
Fluorescente		0,1

Composición de alcohol polivinílico (PVOH)

- 5 El alcohol polivinílico usado para la preparación de las cápsulas comprendía una mezcla del 85 % en peso del polímero Sekisui Utiloc 2025 y el 15 % en peso de glicerol. Este alcohol polivinílico se volvió menos soluble en la formulación detergente líquida para el lavado de ropa por la modificación que se describe en el documento WO2006/132729 con el monómero de ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico.

Monitorizaciones de manchas

Cada monitorización consistía en una mancha de manteca de cerdo de 1 cm de diámetro, en un algodón tejido CN42. Se sabe que la manteca de cerdo responde muy bien a la lipasa.

Cápsulas de enzimas

- 15 Se fabricaron cápsulas de enzimas que comprendían una película protectora de alcohol polivinílico que rodeaba a las enzimas, similares a las cápsulas usadas para el ejemplo 1. Las cápsulas contenían 0,0233 g de Savinase™ 120TXT o una combinación de 0,0233 g de Lipex™ 100TB y 0,0093 g de Stainzyme™ 12GT (una amilasa). Todas las enzimas fueron proporcionadas por Novozymes.
- 15 Se colocaron dos cápsulas (una de Savinase, una de Stainzyme/Lipex) en unos viales 2 g de la formulación detergente líquida para el lavado de ropa que se detalla en la tabla 3.
- También se prepararon productos de control añadiendo enzimas libres (es decir, sin cápsulas protectoras) a la formulación detergente líquida para el lavado de ropa proporcionada en la tabla 3, a las mismas concentraciones. Después, las muestras se almacenaron a 37 °C durante dos semanas.
- 20 Al finalizar el período de almacenamiento, se realizaron lavados de ropa por separado, añadiendo los contenidos de cada vial a un litro de agua dura 26 FH (1:1 poliéster:balasto de algodón añadidos de manera que la relación del licor al paño fuera de 25:1); los lavados se realizaron a 30 °C durante 30 minutos y les siguieron dos aclarados en agua de la misma dureza. Las monitorizaciones se secaron al aire y se evaluó la limpieza, midiendo las diferencias Delta E usando un espectrofotómetro de reflectancia XRite Colori7.
- 25 Los resultados de los lavados se proporcionan en la tabla 4. Cuanto más elevado sea el valor Delta DE (es decir, la diferencia entre el valor Delta E después y antes del lavado con respecto al sustrato de algodón tejido sin manchar), mejor la limpieza de la formulación.

Tabla 4

<u>Número de vial</u>	<u>Contenidos del vial</u>	<u>Delta DE (manteca de cerdo)</u>	<u>+/- (95 % de confianza)</u>
1	Sin enzima presente	32,4	2,2
2	Savinase/Stainzyme/Lipex recién preparada añadidos en el punto de uso	42,6	1,8
3	Cápsulas de PVOH no envejecidas, con Savinase en una cápsula y Stainzyme/Lipex en otra cápsula	40,5	1,8
4	Cápsulas de PVOH envejecidas, con Savinase en una cápsula y Stainzyme/Lipex en otra cápsula	39,0	1,6
5	Savinase/Stainzyme/Lipex libre, todas envejecidas	30,3	4,6
6	Savinase envejecida libre	32,0	1,9
7	Stainzyme envejecida libre	33,0	3,2
8	Lipex envejecida libre	38,8	3,1

Las muestras 1-8 no son ejemplos de acuerdo con las reivindicaciones.

- 30 Se había preparado Lipex envejecida durante 14 días y se había almacenado a 37 °C. Se preparó Lipex recién preparada (no envejecida) la mañana del ensayo.

Las diferencias en la limpieza que se ilustran en la tabla 4 se refieren a la cantidad de enzima lipasa activa presente. Si la limpieza es mala, puede concluirse que la cantidad de lipasa activa presente se ha reducido. Se sabe que la reducción en la actividad lipasa se debe a la degradación de la lipasa tanto por desnaturalización como por enzima proteasa. Puede observarse que hay una escasa diferencia en los valores de limpieza obtenidos para las cápsulas recién preparadas y las cápsulas envejecidas (viales 3, 4); sin embargo, la respuesta de limpieza para el vial envejecido con triple contenido de enzimas (5) sin una cápsula consiguió el valor más bajo, presumiblemente porque la Savinase (proteasa) ha digerido la lipasa. También puede concluirse que las cápsulas se disolvieron bien durante el lavado y protegieron las enzimas durante el almacenamiento.

Análisis por RMN de estabilidad de PLS

- 10 Se llevó un control de la supervivencia del polímero de liberación de la suciedad del poliéster (PLSp) en las mismas formulaciones detergentes líquidas usando análisis por RMN.

Los datos de RMN mostraron:

- 15 i) la degradación del PLSp para la muestra con Lipex libre. (8)
 ii) la muestra que combinaba Savinase/Stainzyme/Lipex libres (5) no degradó al PLSp. Este resultado no es sorprendente, si se presume que la Savinase (proteasa) degrada a la Lipex (lipasa) antes de que la Lipex tenga la oportunidad de degradar al PLSp.
 20 iii) Se observó que los otros sistemas de combinación de enzimas eran estables, permaneciendo el pico de los oligómeros para el PLSp sin cambios y sin pruebas de una mayor intensidad del pico en los espectros de la RMN debido a un incremento en la acumulación de ácido tereftálico que surgiera de la degradación del PLSp. Por tanto, puede suponerse que la cápsula de PVOH protege eficazmente al PLSp de la Lipex.

Investigación del ciclo de lavado con aceite de motor sucio (AMS)

También se realizó una investigación del ciclo de lavado con una mancha de AMS sobre poliéster, para suplementar los hallazgos de los datos de análisis por RMN para la protección/degradación del PLSp con observación visual de las muestras lavadas.

- 25 Los paños de monitorización se prelavaron, se aclararon y se secaron dos veces con una formulación de ensayo envejecida como se ha descrito anteriormente. Después, los paños se mancharon con una gota de aceite de motor sucio (AMS), que se dejó secar. Las monitorizaciones manchadas se volvieron a lavar con formulaciones de ensayo envejecidas y los resultados se compararon visualmente como se ilustra en la tabla 4b.

Tabla 4b

<u>N.º de vial</u>	<u>Descripción</u>	<u>Observación visual</u>
1	Sin enzima presente	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
2	Savinase/Stainzyme/Lipex recién preparada añadidas en el punto de uso	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
3	Cápsulas de PVOH no envejecidas con Savinase en una cápsula y Stainzyme/Lipex en otra cápsula	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
4	Cápsulas de PVOH envejecidas con Savinase en una cápsula y Stainzyme/Lipex en otra cápsula	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
5	Savinase/Stainzyme/Lipex libres, todas ellas envejecidas	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
6	Savinase libre envejecida	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
7	Stainzyme libre envejecida	Virtualmente limpia, eliminación de la mancha casi completa.
8	Lipex libre envejecida	Muy escasa eliminación del AMS.

- 30 Las muestras 1-8 no son ejemplos de acuerdo con las reivindicaciones.

Los resultados demostraron claramente que las muestras almacenadas con Lipex libre como la única enzima presente sufrieron una degradación catastrófica del PLSp: sin que se eliminara prácticamente nada del AMS. Por el contrario, para las muestras en las que las enzimas estaban protegidas en cápsulas de alcohol polivinílico, la significativa eliminación del AMS indicó que el PLSp todavía seguía activo.

- 35 De hecho, incluso una mezcla envejecida de Savinase/Lipex/Stainzyme libres sin protección por cápsulas mantuvo activo al PLSp. Estos hallazgos concuerdan con los datos de RMN, confirmando que durante el almacenamiento sin una cápsula, la Savinase degrada la actividad de Lipex antes de que esta tenga la oportunidad de degradar el PLSp.

Experimento 3 - Estudios de encapsulación

Se preparó una serie de partículas encapsuladas de Lipex mediante revestimiento en lecho fluido de un gránulo de Lipex T modificado con un alcohol polivinílico modificado aniónicamente (PVOH) (Sekisui Utiloc 2025). El gránulo de Lipex T modificado comprendía sulfato de sodio adicional sobre la superficie externa para conferir mayor suavidad a la superficie y una naturaleza más esférica a las partículas. La sal de sulfato de sodio se aplicó pulverizando una solución acuosa al 25 % en peso de la sal sobre los gránulos sin procesar, durante aproximadamente 20 minutos, a una temperatura de 89 a 93 °C. Después de un paso de secado de 10 minutos a 60 a 65 °C, se aplicó polímero de PVOH/Mowiol pulverizando una solución acuosa de polímero al 3,1 % en peso sobre los gránulos durante aproximadamente 150 minutos a una temperatura de 55 a 70 °C. La última etapa se repitió con etapas de secado intermedios para producir gránulos "2X", "3X", "4X" y "5X". Por último, se aplicó un revestimiento de cera de 5 % en peso de PEG4000, pulverizando una solución acuosa al 9 % sobre el gránulo "5X", produciendo de esta manera un gránulo "6X". Es decir, los revestimientos poliméricos en 5X y 6X son idénticos, pero solo el gránulo "6X" tiene un revestimiento de cera.

La cantidad de material de revestimiento de alcohol polivinílico modificado aniónicamente (PVOH) (es decir, el espesor teórico de la 'corteza' del revestimiento) se modificó extrayendo las partículas Lipex del dispositivo de lecho fluido en distintos periodos que variaban de T=0, es decir, '0x', que se refiere a una partícula sin revestimiento de PVOH, a T = 1, o '1x', que se refiere a una partícula que tienen una aplicación de PVOH, etc., a '6x', que se refiere a una partícula que tiene seis aplicaciones de revestimiento.

En cada aplicación, se añadieron PVOH al 5 % en peso y Mowiol 3-85 al 1,2 % en peso, ambos relativos a la masa del gránulo en bruto, como revestimiento. Por tanto, el espesor de cada revestimiento se ubica en la región de 5 µm, asumiendo un diámetro promedio del gránulo en bruto promedio en la superficie de 600-700 µm.

Preparación de formulaciones detergentes líquidas para el lavado de ropa usando partículas encapsuladas con lipasa

Cada una de las partículas encapsuladas con Lipex con diversos espesores de revestimiento de PVOH se usó en tres formulaciones detergentes líquidas diferentes para el lavado de ropa, sobre la base de la formulación general que se describe a continuación en la tabla 5.

Tabla 5

<u>Ingrediente</u>	<u>Función</u>	<u>% en peso (como 100 % de sólidos)</u>
MPG	Hidrótopo	15
Neodol 25-7	Tensioactivo no iónico	10,19
MEA	Neutralización	2,36
Ácido LAS	Tensioactivo de alquilbenceno sulfonato (sin jabón, aniónico)	6,79
TEA	Neutralización	2,8
Palmera B1231	Ácido graso	1,2
Dequest 2010	Secuestrante	2,1
Empigen OB	Tensioactivo	1,2
SLES 3EO (Grado EU)	Tensioactivo	3,39
EPEI (Sokalan HP20)	Polímero de limpieza	4,4
Texcare SRN	Polímero de liberación de la suciedad del poliéster	3
Proxel GLX	Antimicrobial Conservante	0,02
Perfume		1,19
Enzima adicional o agua		3,2
Agua desmineralizada	Disolvente	Resto

Las tres formulaciones detergentes líquidas para el lavado de ropa se prepararon de la misma manera y comprendían exactamente el mismo nivel de polímero de liberación de la suciedad del poliéster, PLS de PET-POET. Sin embargo, el tipo y nivel de enzima proteasa presente en el líquido a granel fue diferente para las tres formulaciones.

Variación en el nivel y la naturaleza de enzima proteasa presente en el líquido a granel.

1. La primera formulación comprendía cero enzimas proteasas.

2. La segunda formulación comprendía una mezcla de enzimas proteasa que contenía: 1,4 % de Relase 16L Ultra (es decir, inhibía la enzima proteasa); 1,12 % de L-blend (Stainzyme /Mannaway); 0,48 % de XPect 1000L y 0,2 % de Celluclean 5000L.

3. La tercera formulación comprendía una mezcla de enzimas proteasas que contenía: enzima proteasa no inhibida; 1,4 % de Relase 16L; 1,12 % de L-blend (Stainzyme /Mannaway); 0,48 % de XPect 1000L; 0,2 % de Celluclean 5000L. XPect1000L es una liasa péctica y Celluclean 5000L es una enzima celulasa.

Una vez preparadas, todas las muestras se almacenaron durante un período de hasta 4 semanas a 37 °C, para permitir que tuvieran lugar todo tipo de incompatibilidades negativas de la formulación y después poder estudiarlas. Después del período de 4 semanas de almacenamiento, cada muestra se sometió a ensayo para determinar la estabilidad del polímero de liberación de la suciedad del poliéster (PLS de PET-POET).

Además, después de 2 semanas, también se realizó el análisis por RMN para cada muestra para investigar la estabilidad del polímero de liberación de la suciedad del poliéster.

Asimismo, después de 4 semanas de almacenamiento a 37 °C, se realizó un ensayo de limpieza usando una mancha de aceite de motor sucio sobre poliéster (PE), para establecer si los beneficios del polímero de liberación de la suciedad se mantenían o se perdían durante el lapso de 4 semanas a temperaturas elevadas.

Análisis por RMN de cada una de las 21 muestras

Un sumario de los hallazgos de la RMN es el siguiente.

1. El análisis por RMN para cada una de las muestras con un espesor creciente de PVOH (es decir, 0x a 6x), en ausencia de la enzima proteasa, en comparación con una muestra recién preparada que contenía polímero de liberación de la suciedad del poliéster, ilustró que el polímero de liberación de la suciedad del poliéster se degradó por completo en toda la gama de muestras. Es decir, un pico amplio en el espectro de la RMN para el PLSp intacto se reemplazó enteramente por una secuencia de picos más agudos, correspondientes a un número de productos de degradación formados a partir del PLSp. En otras palabras, en ausencia de las enzimas proteasas, parece haber suficiente percolación de la lipasa incluso desde las partículas encapsuladas más extensamente revestidas 6x, para garantizar la degradación del PLSp.

2. El análisis por RMN se repitió para cada muestra 0x a 6x, en las muestras con enzima proteasa inhibida. Los espectros para estas muestras revelaron que, a medida que aumentaba la corteza del PVOH, aumentaba la estabilidad del polímero de PET-POET. Es decir, con espesores de la corteza de PVOH de solo 1 a 2 capas, la degradación es evidente. Sin embargo, a medida que las capas de PVOH aumentaban a 3 más, la estabilidad del polímero de PET-POET se incrementa. Por tanto, se postula que a medida que el espesor de la capa de PVOH aumenta, se reduce la velocidad de escape de la enzima lipasa desde las partículas encapsuladas con lipasa, hasta un punto en el cual la proteasa libre presente en la formulación es capaz de degradar la lipasa que se filtración hacia el exterior. Este efecto presenta dos beneficios, en primer lugar, la cantidad total residual de la lipasa presente en la formulación permanece elevada, anticipando la liberación durante el procedimiento de lavado y, en segundo lugar, los beneficios del polímero de liberación de la suciedad del poliéster se mantienen.

3. Finalmente, el análisis por RMN volvió a repetirse para cada una de las muestras 0x a 6x, con enzima proteasa no inhibida. Los espectros revelaron que no había degradación del polímero de liberación de la suciedad del poliéster con ninguna de las muestras, incluso para la muestra con ninguna corteza de PVOH. Una vez más, se postula que esto se debe al hecho de que la proteasa libre en la formulación líquida es ahora mucho más agresiva hacia cualquier lipasa presente en la formulación y que digiere rápidamente la lipasa antes de que esta tenga la oportunidad de digerir al polímero de liberación de la suciedad del poliéster. Sin embargo, mientras que este efecto es adecuado desde el punto de vista de la estabilidad del PLS, no es viable en términos de la presencia de ninguna otra enzima presente en una formulación detergente líquida, pues dichas enzimas también se degradarán rápidamente en presencia de la enzima proteasa no inhibida.

Medición de la filtración de enzimas

Se determinó el nivel de filtración de lipasas desde las microcápsulas después del almacenamiento a 37 °C durante 2 semanas, de la siguiente manera.

- i) Se colocaron muestras de cápsulas que contenían lipasas en una formulación detergente, para almacenarlas durante 2 semanas a 37 °C. Las muestras no contenían proteasa, para garantizar que toda lipasa que escapase de las cápsulas no fuera hidrolizada por la proteasa.
- ii) Después de dos semanas, las muestras se centrifugaron, separando la formulación detergente en un líquido sobrenadante superior y una capa de cápsulas inferior.

iii) El líquido sobrenadante se retiró y las cápsulas se aislaron.

iv) Los niveles de lipasa en el líquido sobrenadante después se midieron y compararon contra el nivel de lipasa antes del almacenamiento en el T=0.

v) La cantidad de filtración de lipasa después se calculó y expresó como un porcentaje.

- 5 Los resultados mostraron que, para las cápsulas preparadas por revestimiento de lecho fluido, puede obtenerse una filtración de menos del 30 %. Más preferentemente, puede obtenerse una filtración de menos del 20 %, lo que se prefiere para las cápsulas de la presente invención. Mucho más preferentemente, puede conseguirse una filtración de menos del 15 % y mucho más preferentemente, la filtración es inferior al 10 %.

Ensayos de limpieza

10 Ensayo convencional para el rendimiento del polímero de liberación de la suciedad usando manchas de AMS sobre poliéster

Se prelavaron unos retazos de tela de ensayo, se aclararon y se secaron dos veces, con una selección de las 21 formulaciones de ensayo que se habían almacenado previamente durante 4 semanas, a 37 °C. Los retazos preparados previamente después se mancharon usando aceite de motor sucio (AMS). Se aplicó una gota de AMS a un retazo de poliéster con una pipeta Pasteur y se dejó durante toda la noche, para que penetrara profundamente en el tejido. Los retazos se lavaron después (1 litro de agua 24FH, durante 30 minutos, a 30 °C) con la misma formulación que se había usado para el prelavado.

20 Las formulaciones de ensayo son las mismas que las enumeradas en la tabla 5, con tres combinaciones diferentes de proteasa y los 7 tipos distintos de lipasa encapsulada (es decir, 0x a 6x). Sin embargo, no todas las muestras se sometieron a ensayo con nada de proteasa porque era muy obvio por la RMN que no quedaba PLS. En consecuencia, solo la muestra con la capa del mayor espesor, 6x, se sometió a ensayo para demostrar este punto.

Después de secar, los retazos se lavaron en un Tergotómetro, se secaron durante toda la noche y después se midieron en un colorímetro Xrite. Los resultados de limpieza se expresan como números SRI y se proporcionan en la tabla 6. Un SRI de 100 representa la limpieza completa de la mancha.

25

Tabla 6

<u>'Espesor' de la capa de PVOH</u>	<u>Sin Proteasa</u>	<u>Relase Ultra, inhibía la proteasa</u>	<u>Relase (sin inhibición), no inhibía la proteasa</u>
Cero '0'	N/A	64,3	99,0
1x	N/A	67,0	99,1
2x	N/A	87,0	99,6
3x	N/A	98,5	99,1
4x	N/A	99,4	98,9
5x	N/A	98,2	99,2
6x	60,4	99,2	99,8

Las formulaciones de la primera columna (sin proteasa) y de las primeras dos filas (cero '0' y 1x) son comparativas.

30 Los resultados de los datos de limpieza avalan los hallazgos previamente presentados para los datos de RMN. Es decir, para las muestras con seis capas de alcohol polivinílico modificado (PVOH) aplicadas a una corteza que comprendía lipasa en ausencia de proteasa, fue evidente que se había disipado la suficiente enzima lipasa a través de las capas de PVOH hasta la descomposición completa del polímero de liberación de la suciedad del poliéster. Por lo general, se esperaría una puntuación cercana a 60 para las formulaciones detergentes líquidas que no comprenden polímero de liberación de la suciedad del poliéster.

35 Para las siete muestras sometidas a ensayo que comprendían enzima proteasa no inhibida en la formulación detergente, los excelentes resultados de limpieza demuestran que el PLS permaneció intacto, independientemente del espesor del alcohol polivinílico modificado (PVOH) aplicado a una corteza que comprendía la lipasa. Como se ha indicado anteriormente, esto es excelente para la limpieza basada en PLS, pero no es aceptable para las formulaciones que comprenden ingredientes adicionales para la limpieza enzimática.

40 Por último, los resultados para las siete muestras sometidas a ensayo que comprendían enzima proteasa inhibida en la formulación detergente demuestran que se requería un espesor mínimo de la capa para conseguir la estabilidad del polímero de liberación de la suciedad del poliéster y, por tanto, una actividad limpiadora eficiente. Sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, los inventores postulan que el espesor de la capa de alcohol polivinílico modificado (PVOH) al que se obtiene la estabilidad del polímero de liberación de la suciedad del poliéster, no basta para evitar por completo la liberación de la enzima lipasa desde los encapsulados (como con la lipasa libre en ausencia de proteasa) pero es suficiente para reducir la velocidad de liberación de la lipasa desde los encapsulados

hasta un punto en el que la proteasa inhibida en solución controla eficazmente la cantidad de lipasa libre.

Datos de limpieza que demuestran la liberación y actividad de la lipasa

Además de los ensayos con los polímeros de liberación de la suciedad del poliéster descritos anteriormente, también se realizó una serie de ensayos para demostrar que la actividad lipasa permanecía en los diversos encapsulados después del almacenamiento a 37 °C durante 4 semanas y que las formulaciones que los comprendían de todos modos entregarían un beneficio de limpieza de la lipasa.

Con este fin, se preparó una selección de formulaciones detergentes usando una selección de las lipasas encapsuladas detalladas anteriormente, ya fuera en ausencia de proteasa o con proteasa inhibida presente. Las formulaciones detergentes líquidas fueron las descritas en la tabla 5 y los niveles de proteasa inhibida fueron los mismos que se describen en relación con la variación en el nivel y la naturaleza de la enzima proteasa presente en el líquido a granel anterior.

Las opciones de lipasa sometidas a ensayo fueron las siguientes:

- i) La formulación detergente líquida de la tabla 5, en ausencia de enzima lipasa como control negativo, para un aporte limpiador cero de la lipasa.
- ii) Una formulación detergente líquida de la tabla 5, en presencia de enzima lipasa encapsulada, con cero capas de alcohol polivinílico modificado (PVOH) aplicadas al encapsulado (es decir, los materiales 0x).
- iii) Una formulación detergente líquida en presencia de la enzima lipasa encapsulada con cuatro capas de alcohol polivinílico modificado (PVOH) aplicadas al encapsulado (o sea, el material 4x).
- iv) Una formulación detergente líquida en presencia de la enzima lipasa encapsulada con seis capas de alcohol polivinílico modificado (PVOH) aplicadas al encapsulado (es decir, el material 6x).
- v) Una formulación detergente líquida en presencia de la enzima lipasa recién preparada, añadida en el punto de uso, para proporcionar un control positivo para demostrar un aporte limpiador de la lipasa maximizado.

En cada uno de los ejemplos anteriores, las composiciones se sometieron a ensayo en presencia y en ausencia de 1,4 % de Relase 16L Ultra (proteasa inhibida), 1,12 % de L-blend (Stainzyme /Mannaway), 0,48 % de XPect 1000L y 0,2 % de Celluclean 5000L, de Novozymes.

El nivel de encapsulado de lipasa seleccionado para las muestras ii), iii) y iv) fue del 1,4 % en peso de la formulación total (independientemente del espesor de la capa). El nivel seleccionado para la muestra v) fue del 1,4 % de Lipex 100L.

Se sometieron a ensayo unos retazos de material después de la aplicación de la mancha CS61, que comprendía una mancha a base de grasa de carne vacuna/colorante, como se ha descrito anteriormente. Es decir, los retazos de tela de ensayo se mancharon usando CS61. Se aplicó una gota de CS61 a un retazo de poliéster con una pipeta Pasteur y se dejó durante toda la noche, para que penetrara completamente en el tejido. Después, los retazos se lavaron (1 litro de agua 24FH, 30 minutos, 30 °C) y se investigaron para encontrar pruebas de la mancha.

Los resultados de los ensayos de lipasa se indican en la tabla 8 a continuación en términos de valores SRI.

Tabla 8

	<u>Presencia de Relase 16L Ultra</u>	<u>Sin presencia de Relase 16L Ultra</u>
Formulación detergente líquida, sin enzima lipasa	57,4	57,5
Formulación detergente líquida, más enzima lipasa encapsulada con cero capas de PVOH modificada.	60,3	64,6
Formulación detergente líquida, más enzima lipasa encapsulada con 4 capas de PVOH modificado, aplicadas a la lipasa encapsulada.	60,9	63,2
Formulación detergente líquida, más enzima lipasa encapsulada con 6 capas de PVOH modificado, aplicadas a la lipasa encapsulada.	61,5	63,2
Formulación detergente líquida, más enzima lipasa adicional.	65	65

Las formulaciones de la segunda columna (sin presencia de Relase 16L Ultra), las primeras dos filas (sin lipasa, lipasa con cero capas de PVOH modificado) y la última fila (enzima lipasa adicional) son comparativas.

Los resultados anteriores indican lo siguiente:

i) hay cierta pérdida de enzima lipasa desde los encapsulados, incluso con seis capas de PVOH modificado presente sobre la enzima encapsulada. Una explicación para este resultado es que, en ausencia de proteasa, cualquier enzima lipasa que escape de todos modos contribuirá a la limpieza porque no se degradará. Por el contrario, cualquier enzima lipasa que escape en las muestras 'con proteasa' será degradada por esa proteasa, como se ha demostrado anteriormente. Dado el conocimiento de que cualquier lipasa que escape de los encapsulados en las muestras 'con proteasa' se vuelve inactiva, el hecho de que aún se observe actividad lipasa para las capas de 4 veces y seis veces de encapsulados de PVOH modificados en estos ensayos demuestra que la lipasa encapsulada restante se libera y todavía tiene actividad. Sin embargo, la magnitud de este beneficio se reduce en comparación con el control positivo de la lipasa.

Por tanto, los inventores han creado una formulación para el lavado de ropa de uso doméstico que comprende un polímero de liberación de la suciedad del poliéster, que también opcionalmente pero preferentemente comprende proteasa libre impedida y lipasa encapsulada. La lipasa encapsulada, preferentemente, se reviste con una capa de PVOH modificado, junto con otro tipo de ingredientes de limpieza para el lavado de ropa, para conseguir una formulación que proporcione estabilidad de la enzima lipasa y estabilidad del PLSp en presencia de la proteasa, en la que la proteasa esté 'libre' en la formulación.

Además, sin desear quedar ligados a teoría particular alguna, se estima que los revestimientos de PVOH modificados desarrollados para la lipasa encapsulada reducen la velocidad de liberación de la lipasa desde los encapsulados hasta un grado en que la proteasa libre en la formulación sea capaz de digerir la lipasa antes de la digestión del polímero de liberación de la suciedad por la lipasa.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa que comprende:

- 5 i) un ingrediente para el lavado de ropa a base de éster;
 ii) una cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa;
 iii) una cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa; y
 iv) del 5 al 60 % en peso de tensioactivo;

10 **caracterizada porque** al menos el 80 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster y del líquido mediante un revestimiento que es insoluble en la formulación pero que se disuelve tras la disolución con el lavado y el revestimiento de enzima lipasa comprende un espesor mayor o igual a 8 micrómetros; en la que la cantidad eficaz para la limpieza está en contacto con el líquido y no está encapsulada; y en la que la formulación para el lavado de ropa comprende al menos el 20 % en peso agua.

2. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un estructurante.

15 3. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en la que el revestimiento comprende alcohol polivinílico, preferentemente alcohol polivinílico modificado aniómicamente.

20 4. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en la que el ingrediente para el lavado de ropa a base de éster comprende un polímero de liberación de la suciedad del poliéster, preferentemente comprende un bloque intermedio de poli(tereftalato de propileno) y bloques finales que comprenden polioxietileno.

5. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que la cantidad eficaz para la limpieza de enzima proteasa comprende enzima proteasa impedida.

25 6. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que al menos el 90 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster mediante el revestimiento.

7. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que al menos el 95 % en peso de la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa se encapsula y se separa del ingrediente para el lavado de ropa a base de éster mediante el revestimiento.

30 8. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende adicionalmente enzimas que no son proteasas.

9. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 8 en la que las enzimas que no son proteasas están encapsuladas con la cantidad eficaz para la limpieza de enzima lipasa.

35 10. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9 en la que la modificación aniónica del revestimiento de alcohol polivinílico comprende menos del 10 % en moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico o la sal sódica del mismo.

11. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende adicionalmente un secuestrante.

12. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en la que el revestimiento de la enzima lipasa comprende un espesor mayor o igual a 10 micrómetros.

40 13. Una formulación líquida acuosa para el lavado de ropa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12 en la que el estructurante comprende pulpa de cítrico.