

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 052**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/16** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2012 E 12788520 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2809762**

54 Título: **Detergentes líquidos que comprenden lipasa y catalizador de blanqueamiento**

30 Prioridad:

**20.12.2011 EP 11194488**

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

**06.05.2016**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**KLUGKIST, JAN;**

**PARRY, ALYN JAMES y**

**WELLS, JOHN FRANCIS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 569 052 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

Detergentes líquidos que comprenden lipasa y catalizador de blanqueamiento

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición detergente líquida que comprende tensioactivo aniónico, enzima lipasa y un catalizador de blanqueamiento y al uso de la composición para la eliminación de manchas curcuminoides de las superficies, por ejemplo de tejidos.

**Antecedentes**

10 El documento WO 2009/153184 sugiere que puede obtenerse un concentrado líquido detergente de lavado de ropa mejorado mediante la sustitución de un tensioactivo con una mezcla de ingredientes más eficientes en peso seleccionados de entre polímeros y enzimas. Una composición preferente usa una enzima lipasa en combinación con EPEI y polímeros de liberación de suciedad que comprenden poliéster para conseguir una excelente detergencia de suciedad oleosa y de partículas a niveles significativamente más bajos de tensioactivos en el lavado de los que normalmente serían suministrados desde dicho un líquido de lavado de alto rendimiento. En la descripción, se enseña además que puede incluirse un catalizador de blanqueamiento. Se proporciona una larga lista de dichos catalizadores. 15 El catalizador de blanqueamiento por aire no puenteado preferente en el documento WO2002/048307 (Unilever) se menciona específicamente como preferente para su uso en el documento WO 2009/153184.

20 Los catalizadores de blanqueamiento por aire descritos y reivindicados en el documento WO 002/48301 (Unilever) están referenciados en la página 48, líneas 1-2, del documento WO 2009/153184, donde se lee "los materiales catalizadores de bispidon adecuados y su acción se describen en el documento WO 02/48301". La combinación de una cantidad específica del catalizador de blanqueamiento por aire seleccionado con una cantidad específica de lipasa no se ejemplifica en el documento WO 2009/153184.

25 El documento WO 02/48301 (Unilever) divulga un grupo de catalizadores de blanqueamiento por aire con ligando puenteado que incluyen N2Py3o en la página 30. No hay ninguna divulgación de este catalizador en combinación con lipasa, ni ninguna sugerencia de que la combinación tendría efectos sinérgicos sobre el blanqueamiento por aire de manchas curcuminoides (curry de color amarillo y verde).

30 Además del documento WO 02/48301, existen otros documentos que divulgan composiciones detergentes que comprenden el catalizador N2Py3o con ligando puenteado. Ninguno de estos documentos divulga una composición detergente líquida que comprende tensioactivo aniónico con al menos el 1% en peso (1.000 LU/g) de lipasa en combinación con el catalizador de blanqueamiento del documento WO 02/48301 o el uso de dicha composición para el blanqueamiento por aire de manchas curcuminoides.

35 Entre estos otros documentos se encuentran los documentos EP 1369472 (Unilever); WO 2010/006861 (Unilever), WO 2006/133773 (Unilever) que enseña que Lipex es una lipasa preferente para su uso en conjunción con el sistema de catalizador. El documento WO 2005/059075 (Unilever) que divulga una proteasa con el catalizador en sus ejemplos. En el documento WO 01/00768, se afirma que las lipasas son enzimas preferentes. Documento WO 2005/033256 (Unilever). El documento WO 2004/111173 (Unilever) que divulga líquidos que contienen el catalizador de blanqueamiento de interés pero no divulga la cantidad o el tipo de enzima en su ejemplo de detergente líquido.

40 El documento WO 2004/111174 (Unilever) divulga el uso de un anti-oxidante para proteger el catalizador en los líquidos durante el almacenamiento. Se divulga una formulación líquida comercial que contiene una cantidad no especificada de Lipex con niveles apropiados de un catalizador no especificado, antioxidante y perfume (p19). El ejemplo que muestra una estabilidad de perfume mejorada usa un catalizador de blanqueamiento puenteado del tipo correcto, pero no hay lipasa presente.

El documento WO 02/50229 (Unilever) que divulga el blanqueamiento con aire con una combinación de catalizador de metal y un facilitador de blanqueamiento por aire (jabón insaturado). El catalizador reivindicado en la presente memoria no se ejemplifica ni se usa con lipasa.

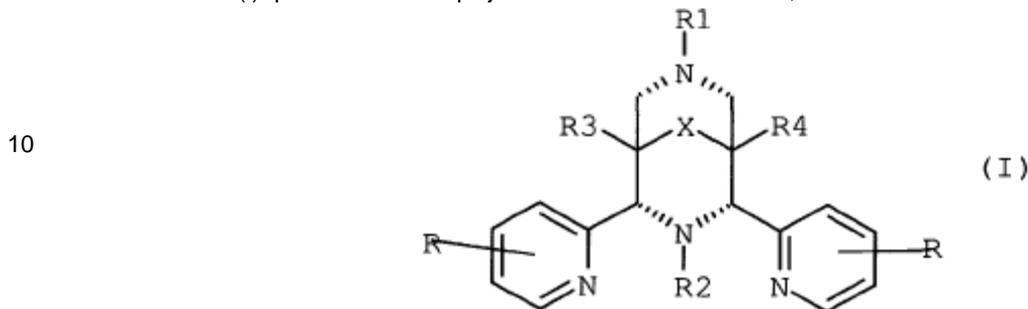
45 El documento US 2003/0166485 (Unilever) divulga una combinación de una lipasa, lipogenasa y catalizador de blanqueamiento usada en modo de blanqueamiento por aire. Los ejemplos muestran el efecto con un catalizador (MeN4Py) FeCl Cl de tipo ligando no puenteado. Los ejemplos sin ninguna lipogenasa muestran cierto beneficio de la combinación de una lipasa con este catalizador de blanqueamiento no puenteado en comparación con el uso de lipasa sola o el catalizador solo.

50 Los párrafos 26 a 41 de la divulgación sugieren que puede usarse un catalizador de tipo puenteado como una alternativa al catalizador no puenteado ejemplificado. No hay ninguna divulgación de ningún catalizador puenteado específico y, en particular, no hay ninguna divulgación de ([Fe(N2py3o)Cl]Cl).

**Sumario de la invención**

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un líquido detergente que comprende:

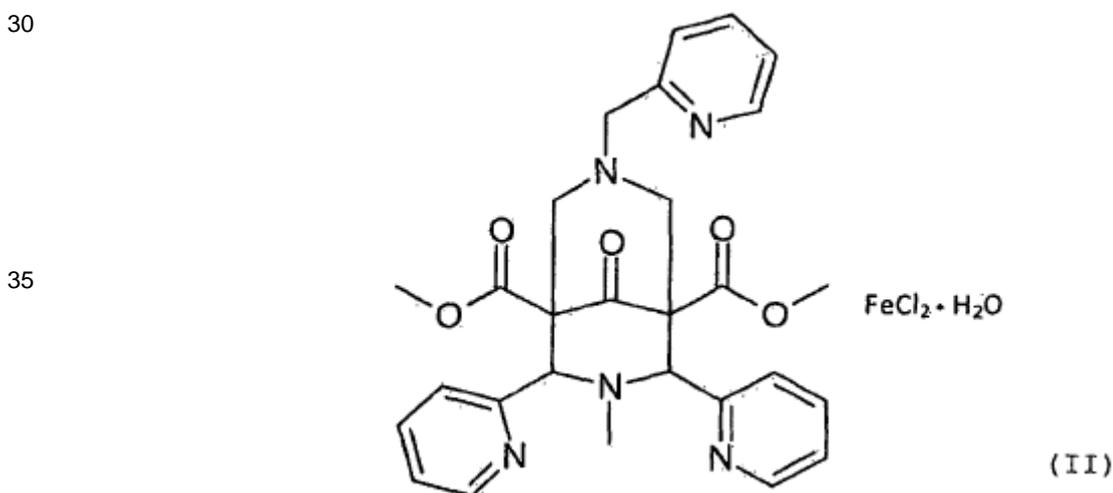
- a) del 20 al 70% en peso de tensioactivo, que comprende al menos el 5% en peso (en base a la composición líquida total) de tensioactivo aniónico,
- 5 b) al menos 1.000 LU por g de líquido de lipasa,
- c) del 0,05 al 0,3% en peso de un catalizador de metal de transición, siendo el catalizador un ligando de la fórmula (I) que forma un complejo con un metal de transición, seleccionado de entre Fe(II) y Fe(III),



En la que R1 y R2 se seleccionan independientemente de entre:

- 15 alquilo C1-C4,
- arilo C6-C10, y,
- un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición, en el que al menos uno de entre R1 y R2 es el grupo que contiene el heteroátomo; preferentemente, al menos uno de entre R1 o R2 es piridin-2-ilmetilo. Más preferentemente, el catalizador es uno en el que R1 es piridin-2-ilmetilo. Más preferentemente, R1 es piridin-2-ilmetilo y R2 es metilo;
- 20 R3 y R4 se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C1-C8, alquileno-C1-C8- O-alquilo-C1-C8, alquileno-C1-C8- O-arilo-C6-C10, arilo C6-C10, hidroxialquilo C1-C8 y -(CH2)nC(O)OR5;
- en la que R5 se selecciona independientemente de entre: hidrógeno, alquilo C1-C4, n es de 0 a 4, y sus mezclas; preferentemente R3=R4=-C(O)OMe y,
- 25 cada R se selecciona independientemente de entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquileno C1-C4-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C1-C4, -NH2, -NH-alquilo C1- C4 y alquilo C1-C4; preferentemente, cada R es hidrógeno,
- X se selecciona de entre C=O, -[C(R6)2]y- en la que Y es de 0 a 3, preferentemente 1, cada R6 se selecciona independientemente de entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C1-C4 y alquilo C1-C4, preferentemente X es C=O.

Más preferentemente, el catalizador es ([Fe(N2py3o)Cl]Cl) con la estructura (II):



Conocido también como hierro (1+), cloro[rel-1,5-dimetil (1R,2S,4R,5S) -9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-KN)-7-[(2-piridinil-KN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxylato-κN3,κN7]-, cloruro (1:1), (OC-6-63)-[Número de registro CAS 478945-46-9].

5 De manera ventajosa, la composición comprende además polietilenimina etoxilada (EPEI). De manera más ventajosa, comprende además un polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster (SRP).

Para una mejor estabilidad del polímero de liberación de suciedad y el catalizador de blanqueamiento, es deseable que el pH en botella de la composición sea ácido y esté comprendido en el intervalo de 6 a menos de 7, preferentemente de 6,1 a 6,9 y más preferentemente de 6,3 a 6,7. Para una mayor estabilidad, el catalizador de blanqueamiento puede ser encapsulado.

10 Preferentemente, la composición comprende al menos dos enzimas adicionales seleccionadas de entre proteasa, mananasa, amilasa, celulasa y pectato liasa. Más preferentemente, la composición comprende proteasa.

La composición puede ser un detergente de lavado de ropa. En cuyo caso, el tensioactivo aniónico comprende preferentemente sulfonato de alquilbenceno lineal.

15 El sistema tensioactivo de la composición puede comprender además uno o más de entre tensioactivo no iónico etoxilado, tensioactivo anfótero y tensioactivo aniónico etoxilado. El tensioactivo anfótero puede ser seleccionado de entre carbobetaina y óxido de amina y sus mezclas.

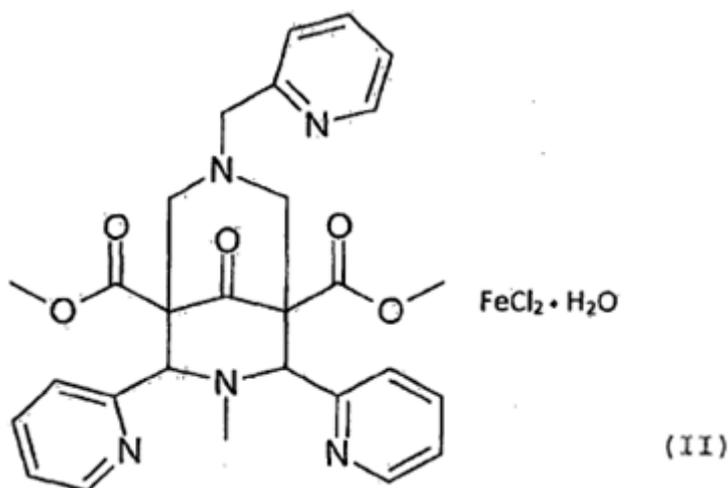
20 La composición puede ser acuosa con un contenido de agua mayor del 20% en peso. De manera alternativa, puede ser no acuosa con un contenido de agua menor del 15% en peso, preferentemente menor del 10% en peso. De manera conveniente, dicha composición no acuosa puede estar contenida en una bolsita soluble en agua que puede ser añadida al agua por un consumidor. Idealmente, la bolsita está realizada en una película soluble en agua convencional, por ejemplo un alcohol polivinílico, tal como se conoce en la técnica.

25 También según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de blanqueamiento por aire de una superficie sobre la que hay una mancha curcuminoide, comprendiendo el procedimiento el tratamiento de la superficie con una composición según la invención y, a continuación, la exposición de la superficie a aire atmosférico, preferentemente la exposición al aire tiene una duración de al menos 1 hora.

Debido a que es un líquido, la composición puede ser aplicada a la superficie en forma no diluida, desde la botella. Los consumidores prefieren que muchos tipos de composiciones de limpieza se ofrezcan en forma de líquido, siendo ejemplos destacados los limpiadores de superficies duras y los líquidos de lavado de tejidos.

30 De manera alternativa, el procedimiento puede llevarse a cabo tomando una alícuota de la composición y diluyéndola al menos 600 veces su propio peso de agua para formar una solución de lavado y, a continuación, poniendo en contacto la superficie con la solución de lavado formada de esta manera. Preferentemente, la superficie es tejido de tela y más preferentemente es algodón. El procedimiento que implica la dilución puede tener lugar en una lavadora automática de carga frontal. Según un tercer aspecto, se proporciona el uso de una combinación de catalizador tal como se define en la reivindicación 3 y lipasa para el blanqueamiento por aire de una mancha curcuminoide.

35 El catalizador preferente usado en la presente invención recibe un código abreviado [Fe(N2py3o)Cl]Cl (véase el documento WO 20/48301). La estructura (II) para la misma es:



Hierro (1+), cloro[rel-1,5-dimetil (1R,2S,4R,5S)-9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-κN)-7-[ (2-piridinil-κN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-κN3,KN7]-, cloruro (1:1), (OC-6-63) - [Número de registro CAS 478945-46-9].

### Descripción detallada de la intención

- 5 Se ha encontrado que un tipo particular de catalizador de blanqueamiento por aire según se describe en el documento WO02/48301 tiene un efecto sinérgico sorprendentemente fuerte con lipasa en términos de eliminación visual de manchas de curry de color amarillo (curcuminoides) cuando una mancha lavada se seca en contacto con un líquido que comprende el catalizador y la lipasa (efecto de blanqueamiento por aire). El efecto es particularmente fuerte cuando se usan altos niveles del catalizador (y lipasa) y bajos niveles de tensioactivo. Esto puede ser debido a la mayor eficacia de la lipasa cuando se reduce el tensioactivo aniónico. Por lo tanto, la sinergia del catalizador de lipasa es especialmente adecuada para las composiciones de bajo nivel de tensioactivo del tipo descrito en el documento WO09153184.

#### Enzima lipasa

- 15 La cantidad de lipasa debería ser al menos el 1% en peso para obtener el efecto sinérgico. Un 1% en peso es equivalente a 1.000 LU por gramo de la composición detergente. Preferentemente, la lipasa es 2.000-20.000 LU por gramo de la composición detergente. La enzima lipasa adecuada es obtenible a partir de *Humicola lanuginosa*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, o *Rhizomucor miehei*. Las enzimas lipasas preferentes incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las modificadas químicamente o los mutantes creados genéticamente. Las lipasas más preferentes son obtenibles a partir de *Humicola lanuginosa*. Las composiciones detergentes comprenden preferentemente 2.500-4.000 LU por gramo de la composición detergente, de enzima lipasa. En la presente memoria descriptiva, LU o unidades lipasa se definen como en el documento EP-A-258 068 (Novo Nordisk). Un procedimiento adicional de evaluación de la actividad enzimática es mediante la medición de la reflectancia a 460 nm según las técnicas estándar.

- 25 Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* que comprenden un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que tiene al menos un 90% de identidad de secuencia con la lipasa de tipo salvaje derivada de *Humicola lanuginosa*, más preferentemente la cepa DSM 4109. La cantidad en la composición es más alta que la encontrada típicamente en los detergentes líquidos. Esto puede verse en la relación de tensioactivo no jabonoso a enzima lipasa, en particular. Una enzima lipasa particularmente preferente está disponible bajo la marca comercial Lipoclean™ de Novozymes.

- 30 Ejemplos de lipasas son lipasas de *Humicola* (sinónimo de *Thermomyces*), Por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) tal como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. insolens* tal como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo, de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (EP 218 272), *P. cepacia* (EP 331 376), *P. stutzeri* (GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), una lipasa *Bacillus*, por ejemplo, de *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) o *B. pumilus* (WO 91/16422). Las lipasas preferentes tienen un alto grado de homología con la lipasa de tipo salvaje derivada de *Humicola lanuginosa*.

- 35 Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como las descritas 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 preferentes disponibles comercialmente incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S).

- 40 Además de lipasa, puede haber presentes una o más enzimas.

De manera ventajosa, la presencia de niveles relativamente altos de calcio en las composiciones de la invención tiene un efecto beneficioso sobre el metabolismo de ciertas enzimas, en particular enzimas lipasas y preferentemente lipasas de *Humicola*. Las enzimas adecuadas para las composiciones de la invención pueden encontrarse en las clases de enzimas de las esterases y lipasas, (EC 3.1.1.\*, en la que el asterisco indica cualquier número).

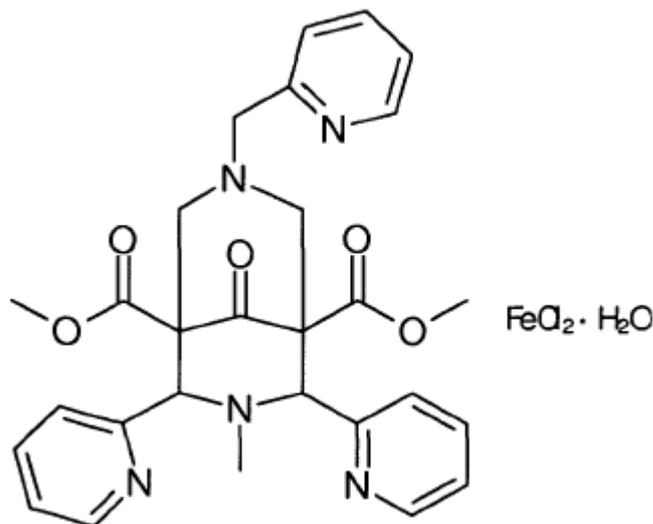
- 45 Las cutinasas difieren de las lipasas clásicas en que no poseen una cubierta helicoidal que cubra el sitio de unión catalítico. Las cutinasas pertenecen a una subclase diferente de enzimas (EC 3.1.1.50) y se considera que están fuera del alcance de la presente invención.

- 50 La enzima a utilizar en las composiciones detergentes según la invención puede ser producida mediante clonación del gen de la enzima en un organismo de producción adecuado, tal como *Bacilli* o *Pseudomonaceae*, levaduras, tales como *Saccharomyces*, *Kluyveromyces*, *Hansenula* o *Pichia*, u hongos tales como *Aspergillus*. El organismo de producción preferente es *Aspergillus* con especial preferencia por *Aspergillus oryzae*.

La enzima lipasa puede ser estabilizada para su uso en un detergente líquido mediante diversas técnicas tal como se describe por ejemplo en los documentos US-A-4 261 868 y US-A-4 318 818.

#### Catalizador de blanqueamiento

El catalizador de blanqueamiento seleccionado es un ligando N-donador polidentado con puente cruzado capaz de formar un complejo con un metal de transición, en el que dicho complejo es capaz de catalizar el blanqueamiento de manchas en tejidos por medio de oxígeno atmosférico. El catalizador de blanqueamiento es un complejo muy específico de hierro y un ligando orgánico multicíclico tal como se ha descrito ya en el documento WO 02/48301. El material preferente es [Fe(N2py3o)Cl]Cl (véase el documento WO 02/48301. Su estructura (II) es:



(II)

Hierro(1+), cloro[rel-1,5-dimetil(1R,2S,4R,5S)-9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-κN)-7-[(2-piridinil-κN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-κN3,κN7]-, cloruro (1:1), (OC-6-63)- [Número de registro CAS 478945-46-9].

Se sabe que los catalizadores de ligando puentado son más estables en condiciones ácidas y los líquidos detergentes, por lo tanto, son preferentemente ácidos. Dichos líquidos son compatibles con los SRPs que sufren de hidrólisis cuando se incluyen en líquidos alcalinos (especialmente si hay presente TEA). Se ha encontrado que Texcare SRN170 es susceptible a la hidrólisis alcalina en líquidos de lavado de ropa.

#### Anti oxidante

Es altamente deseable que se añada un antioxidante a la composición para preservar la actividad del catalizador. Preferentemente, la composición comprende del 0,005 al 2% en peso de antioxidante. Más preferentemente, el antioxidante está presente a una concentración comprendida en el intervalo del 0,01 al 0,08% en peso.

Los antioxidantes son sustancias según se describe en Kirk-Othmer (Vol 3, pág 424), y en Uhlmans Encyclopaedia (Vol 3, pág 91).

Una clase de antioxidantes usados en la presente invención son los fenoles alquilados. Especialmente, compuestos fenólicos impedidos de fenoles alquilados según esta fórmula. Un compuesto fenólico impedido particularmente preferente de este tipo es 2,6-di-tert-butil-hidroxi-tolueno (BHT).

Además, el antioxidante usado en la composición de la invención puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en α-, γ-, 8-tocoferol, etoxiquina, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, 2,6-di-tert-butil hidroquinona, tert-butil-hidroxi anisol, ácido lignosulfónico y sus sales y sus mezclas. La etoxiquina (1,2-dihidro-6- etoxi-2,2,4-trimetilquinolina) se comercializa bajo el nombre Raluquin™ por la compañía Rashig.

Otros tipos de antioxidantes que pueden ser usados en la presente invención son ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox™) y 1, 2-benzisotiazolin-3-ona (Proxel GXL).

Una clase adicional de antioxidantes que pueden ser adecuados para su uso en la presente invención es un derivado de benzofurano o de benzopirano. También pueden usarse antioxidantes tales como sorbato de tocoferol, ácidos hidroxibenzoicos butilados y sus sales, ácido gálico y sus ésteres de alquilo, ácido úrico y sus sales y ésteres de alquilo,

ácido sórbico y sus sales, y ácido dihidroxi fumárico y sus sales.

Los tipos preferentes de antioxidantes para su uso en la presente invención son 2,6-di-tert-butil-hidroxi-tolueno (BHT),  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -, tocoferol y sus mezclas, ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetra-metilcroman-2-carboxílico (Trolox™), 1,2-benzisotiazolin-3-ona (Proxel GXL) y sus mezclas. Los antioxidantes más preferentes son 2,6-di-tert-butil-hidroxi-tolueno (BHT, 1,2 benzisotiazolin-3-ona (Proxel GXL TM) y sus mezclas.

#### Tensioactivos

Los tensioactivos ayudan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y ayudan también a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en la solución de lavado. Las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son una característica preferente de la presente invención. La cantidad de tensioactivo aniónico es de al menos el 5% en peso y preferentemente de al menos el 10% en peso. Preferentemente, el tensioactivo aniónico forma la mayor parte del tensioactivo (a). El tensioactivo aniónico puede comprender al menos el 5% en peso de sulfonato de alquilbenceno lineal.

#### Aniónico

Los tensioactivos aniónicos preferentes son sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineales que tienen una longitud de cadena alquilo de  $C_8$ - $C_{15}$ . El contraión para los tensioactivos aniónicos es generalmente un metal alcalino, típicamente sodio, aunque pueden usarse otros contraiones tales como MEA, TEA o amonio.

Los tensioactivos de sulfonato de alquil benceno lineales preferentes son Detal LAS con una longitud de cadena alquilo de 8 a 15, más preferentemente de 12 a 14.

Además, es deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de sulfato de alquilo polietoxilado de la fórmula (I):



en la que R es una cadena alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturada o insaturada, M es un catión que convierte el compuesto en soluble en agua, especialmente un metal alcalino, amonio o catión de amonio sustituido, y el promedio de x es de 1 a 15.

Preferentemente, R es una cadena alquilo que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, M es sodio y el promedio de x es de 1 a 3, preferentemente x es 3; Este es el tensioactivo aniónico lauril éter sulfato de sodio (SLES). Es la sal de sodio del ácido lauril éter sulfónico en el que el grupo lauril alquilo predominantemente  $C_{12}$  ha sido etoxilado con un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol.

#### No iónico

Los tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes primarios y secundarios etoxilados, especialmente alcohol  $C_8$ - $C_{20}$  alifático etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, alcoholes  $C_{10}$ - $C_{15}$  alifáticos primarios y secundarios etoxilados con un promedio 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Pueden usarse mezclas de tensioactivo no iónico. Cuando se incluyen en la misma, la composición contiene del 0,2% en peso al 40% en peso, preferentemente del 1% en peso al 20% en peso, más preferentemente del 5 al 15% en peso de un tensioactivo no iónico, tal como alcohol etoxilado, nonilfenol etoxilado, alquilpoliglicósido, alquildimetilaminóxido, monoetanolamida de ácidos grasos etoxilados, monoetanolamida de ácidos grasos, polihidroxi alquil amida de ácido graso o derivados N-acilo o N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos que pueden ser usados incluyen los alcoholes primarios y secundarios etoxilados, especialmente los alcoholes  $C_8$ - $C_{20}$  alifáticos etoxilados con un promedio de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes  $C_{10}$ - $C_{15}$  alifáticos primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

#### Óxido de amina y carbobetaína

La composición puede comprender hasta el 10% en peso de un carbobetaína o un óxido de amina o sus mezclas. El óxido de amina tiene la fórmula:



En la que  $R^1$  es una fracción de cadena larga, cada  $CH_2R^2$  es una fracción de cadena corta.  $R^2$  se selecciona preferentemente de entre hidrógeno, metilo y  $-CH_2OH$ . En general,  $R^1$  es una fracción hidrocarbilo primaria o ramificada

que puede estar saturada o insaturada, preferentemente, R<sup>1</sup> es un resto alquilo primario. R<sup>1</sup> es una fracción hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

Los óxidos de amina preferentes que tienen R<sup>1</sup> son alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, y R<sup>2</sup> es H. Estos óxidos de amina se ilustran mediante óxido de alquildimetil amina C12-14, óxido de hexadecil dimetilamina, óxido de octadecilamina.

5 Un material de óxido de amina preferente es óxido de lauril dimetilamina, conocido también como óxido de dodecildimethylamina o DDAO. Dicho material de óxido de amina está disponible comercialmente de Huntsman bajo el nombre comercial Empigen® OB.

10 Los óxidos de amina adecuados para su uso en la presente invención están disponibles también en Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la recopilación de McCutcheon y el artículo de revisión Kirk-Othmer para fabricantes de óxido de amina alternativos.

Aunque en algunas de las realizaciones preferentes R<sup>2</sup> es H, es posible que R<sup>2</sup> sea ligeramente mayor que H. Específicamente, R<sup>2</sup> puede ser CH<sub>2</sub>OH, tal como: óxido de hexadecilbis(2-hidroxiethyl)amina, óxido de sebo bis (2-hidroxiethyl)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxiethyl)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxiethyl)amina.

Los óxidos de amina preferentes tienen la fórmula:



en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>12-16</sub>, preferentemente alquilo C<sub>12-14</sub>; Me es un grupo metilo.

Un material de carbobetaína zwitteriónico preferente está disponible en Huntsman bajo el nombre Empigen® BB. Las betaínas mejoran la detergencia de la suciedad en partículas en las composiciones de la invención.

20 El sistema tensioactivo puede comprender, además de al menos el 5% en peso de sulfonato de alquibenceno lineal, al menos el 5% en peso de tensioactivo no iónico etoxilado y al menos el 1% en peso de tensioactivo seleccionado de entre óxido de amina, carbobetaína y sus mezclas y tensioactivo aniónico etoxilado.

#### Tensioactivos adicionales

25 Otros tensioactivos diferentes de LAS, SLES, no iónicos y óxido de amina/carbobetaína preferentes pueden ser añadidos a la mezcla de tensioactivos detergentes. Sin embargo, preferentemente, los tensioactivos catiónicos están sustancialmente ausentes.

Aunque menos preferentes, pueden usarse algunos tensioactivos de sulfato de alquilo (PAS), especialmente los sulfatos de alquilo C<sub>12-15</sub> primarios y secundarios no etoxilados. Un material particularmente preferente, disponible comercialmente en Cognis, es Sulphopon 1214G.

#### Componentes adicionales

30 Además del tensioactivo, la lipasa y el catalizador de blanqueamiento esenciales, los componentes opcionales adicionales de las composiciones se describen en el documento WO 2009/153184. De particular interés son los altos niveles de polímeros que forman un componente preferente de las composiciones de bajo nivel de tensioactivo de lavado preferente para su uso en la presente invención. EPEI y el polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster son los componentes más preferentes de los líquidos detergentes y se usan de manera ventajosa en combinación y a altos niveles.

#### EPEI

35 Una clase particularmente preferente de polímero para su uso en la presente invención es la polietilenimina, preferentemente polietilenimina modificada. Las polietilenimas son materiales compuestos de unidades etilenimina -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH- y, si está ramificada, el hidrógeno en el nitrógeno se sustituye por otra cadena de unidades etilenimina. Estas polietilenimas pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización de etilenimina en presencia de un catalizador tal como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético, etc. Los procedimientos específicos para la preparación de estas cadenas principales de poliamina se divulgan en la patente US N° 2.182.306, Ulrich et al., concedida el 5 de Diciembre de 1939; la patente US N° 3.033.746, de Mayle et al., concedida el 8 de Mayo de 1962; la patente US N° 2.208.095, de Esselmann et al., concedida el 16 de Julio de 1940; la patente US N° 2.806.839, de Crowther, concedida el 17 de Septiembre de 1957 y la patente US N° 2.553.696, de Wilson, concedida el 21 de Mayo de 1951.

Preferentemente, la EPEI comprende una cadena principal de polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000; en el que la modificación de la cadena principal de polietilenimina

pretende dejar el polímero sin cuaternización. Dicha EPEI no iónica puede representarse como PEI(X)YEO en la que X representa el peso molecular de la PEI no modificada e Y representa los moles promedio de etoxilación por átomo de nitrógeno en la cadena principal de polietilenimina. La etoxilación puede variar de 9 a 40 fracciones etoxi por modificación, preferentemente está comprendida en el intervalo de 16 a 26, más preferentemente de 18 a 22.

- 5 El polímero de polietilenimina está presente en la composición preferentemente a un nivel de entre el 0,01 y el 25% en peso, pero más preferentemente a un nivel de al menos el 2% en peso y/o menos del 9,5% en peso, más preferentemente del 3 al 9% en peso y con una proporción de tensioactivo no jabonoso a EPEI de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, o incluso a 5:1.

Polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster (SRP)

- 10 Además de la EPEI, puede usarse un polímero de eliminación de suciedad, preferentemente del tipo PET POET. Las composiciones ácidas según la invención son particularmente adecuadas para los tipos de polímeros de liberación de suciedad divulgados en el documento WO09153184 ya que tienden a descomponerse cuando se almacenan bajo condiciones alcalinas. De manera alternativa, puede usarse un tipo estable en condiciones alcalinas del polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster. La composición puede comprender al menos el 2% en peso de polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster.
- 15

Otros tipos de polímeros

En las composiciones de la presente invención pueden usarse también polímeros de inhibición de transferencia de colorantes, polímeros anti-redeposición y polímeros de liberación de suciedad de algodón, especialmente aquellos basados en materiales celulósicos modificados.

- 20 Preferentemente, los detergentes líquidos no contienen ningún sistema de blanqueamiento convencional adicional. Por ejemplo, los compuestos de blanqueamiento peroxi, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa están ausentes.

La composición puede comprender otros ingredientes tal como se indica en el documento WO 2009/153184.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

25 **Ejemplos**

En los ejemplos se usan los materiales siguientes:

Ácido LAS	es ácido alquilbenceno sulfónico C12-14 lineal
Ácido graso	es ácido graso láurico saturado Prifac® 5908 de Croda
SLES 3EO	es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles de EO
Empigen® BB	es una alquil betaína de Huntsman (Coco dimetil carbobetaina), un tensioactivo anfótero
NI 7EO	es alcohol C12-15 etoxilado de 7 EO no iónico Neodol® 25-7 (de Shell Chemicals)
MPG	es monopropilenglicol
TEA	es trietanolamina
NaOH	es una solución de hidróxido de sodio al 47%
EPEI	es Sokalan HP20 - polímero de limpieza de polietilenimina etoxilada: PEI (600) 20EO BASF
SRP	es polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster (Texcare SRN170 de Clariant)
Perfume	es perfume libre de aceite
Agua desmineralizada	es agua desmineralizada
Fluorescente	es Tinopal 5BMGX de Ciba
Enzima proteasa	es Relase Ultra 16 LEX de Novozymes A/S
Enzima amilasa	es Stainzyme 12L <sup>1</sup> de Novozymes A/S

Enzima manasa es Mannaway 4L<sup>1</sup> de Novozymes A/S

Azul patente V85 es un colorante

Amarillo ácido 23 es un colorante

Catalizador puenteado es BL1749 que tiene el nombre IUPAC: hierro(2+), cloro(dimetil 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di-(2-piridil) -7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato)-cloruro. El catalizador se usó en forma de un gránulo. El nivel era equivalente al 0,07% de catalizador no diluído, es decir, el 0,875% de gránulos que contienen el 8% de catalizador. Dicho catalizador está disponible en Raghu Catalytics como FeONIX-C1

enzima lipasa es 100L Lipoclean de Novozymes A/S

<sup>1</sup>suministrado como un único ingrediente por Novozymes AS

**Ejemplo 1 - Efecto sinérgico de la lipasa y el catalizador de blanqueamiento sobre manchas de curry amarillas**

Se prepararon prototipos de líquidos de lavado de tejidos según las composiciones proporcionadas en la Tabla 1. Las muestras de tejido de punto de algodón manchadas con curry de color amarillo suministrado por Warwick Equest Ltd (en las que las manchas se aplican a algodón lavado pero no tratado) se lavaron a 25°C durante 30 minutos con poliéster no manchado y lastre de algodón de manera que la relación de solución/tejido era de 25/1, usando 1,3 g de líquido de lavado de tejidos con la composición tal como se muestra en la Tabla 1 en un litro de 26°FH (26 grados de dureza francesa según la escala de dureza internacionalmente reconocida, en la que 1 grado francés se define como 10 miligramos de carbonato de calcio por litro de agua, equivalente a 10 ppm). Después de retirar las muestras de la solución de lavado, se aclararon dos veces en agua a 25°C, siendo cada enjuagado de treinta segundos de duración. Después del segundo enjuague, las muestras se retiraron del enjuague y se escurrieron a mano, para eliminar el exceso de agua antes de ser extendidas planas y dejadas secar al aire durante dos días.

Los valores ΔE se midieron antes del lavado, y después del lavado y secado durante los dos días, usando un espectrofotómetro de reflectancia Hunterlab XE. ΔE se mide con relación a una pieza sin manchas, limpia, de algodón (del mismo tipo que el usado para realizar las manchas). La diferencia entre los valores de ΔE antes del lavado y después del secado se registra como Δ(ΔE), de manera que los números más altos indican una mejor limpieza.

Tabla 1 - Composiciones de líquido concentrado

Ingrediente	Nivel de ingrediente (100%)			
	A	B	C	1
Composición	A	B	C	1
Agua desmineralizada	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
MPG	20,00	20,00	20,00	20,00
NaOH	A pH 6,5	A pH 6,5	A pH 6,5	A pH 6,5
TEA	2,00	2,00	2,00	2,00
Fluorescente	0,1	0,1	0,1	0,1
NI 7EO	12,74	12,74	12,74	12,74
Ácido LAS	8,49	8,49	8,49	8,49
Ácido graso	1,5	1,5	1,5	1,5
SLES 3EO	4,24	4,24	4,24	4,24
Empigen® BB	1,5	1,5	1,5	1,5

(Cont.)

EPEI	5,5	5,5	5,5	5,5
SRP	3,75	3,75	3,75	3,75
Perfume	2,43	2,43	2,43	2,43
Enzima proteasa	1,75	1,75	1,75	1,75
Enzima amilasa	0,70	0,70	0,70	0,70
Enzima manasa	0,70	0,70	0,70	0,70
Azul patente V85	0,00068	0,00068	0,00068	0,00068
Amarillo ácido 23	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Catalizador de blanqueamiento	-	-	0,07	0,07
Enzima lipasa	-	3,00	-	3,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

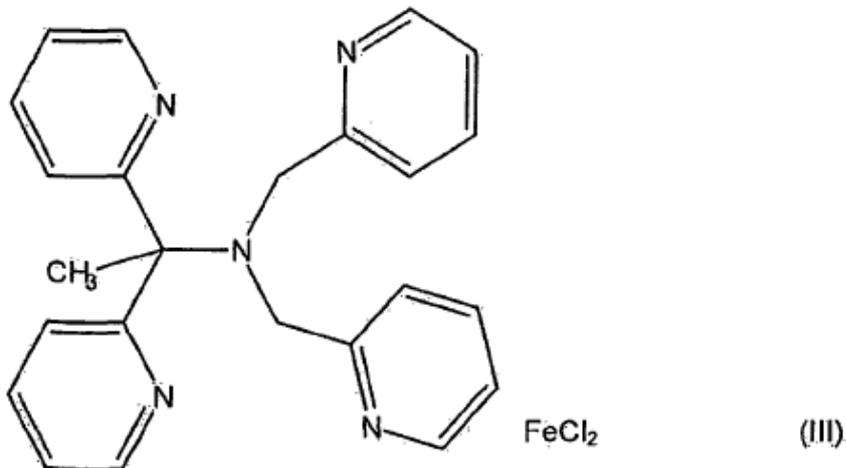
5 A partir de la Tabla 2, puede observarse claramente que, aunque la lipasa parece tener poco efecto por sí sola en la Composición Comparativa B y el catalizador de blanqueamiento prácticamente no tiene ningún efecto por sí solo en la Composición Comparativa C cuando se combinan en la Composición 1 entonces la lipasa trabaja de manera sinérgica con el catalizador de blanqueamiento para mejorar la eliminación de manchas mediante el blanqueamiento por aire en comparación significativa con la obtenida usando el catalizador de blanqueamiento por sí solo (Composición C).

Tabla 2

Composición	A	B	C	1
	Sin catalizador, sin lipasa	Sin catalizador, con lipasa	Con catalizador, sin lipasa	Con catalizador, con lipasa
$\Delta(\Delta E)$	18,1	20,1	18,8	28,9

### 10 Ejemplo 2 - Comparación con ligando no puenteado usado en US2003/166485

15 En este ensayo comparativo el catalizador puenteado BL1749 (que tiene el nombre IUPAC: hierro(2+), cloro (dimetil 9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di-(2-piridil)-7-(piridin 2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo [3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato)-cloruro) tal como se utiliza en el Ejemplo 1 y con la estructura (II) y el ligando de nomenclatura abreviada N2py3o se comparó directamente con el catalizador no puenteado con ligando MeN4Py tal como se usa en el documento US 2003/166484 y que tiene la estructura (III):



5 El peso molecular del catalizador de ligando puentado con la estructura (II) según la invención es de 641,85 y el peso molecular del catalizador de estructura (III) es 507,85. Sería de esperar que el catalizador de la técnica anterior de estructura (III) fuese más eficaz en base a un mismo peso si fuese una alternativa tal como sugiere el documento US2003/166485. Se realizaron ensayos usando la composición líquida concentrada proporcionada en la Tabla 3. La lipasa usada fue Lipex 100L de Novozymes y se vertió a cada recipiente posterior, incluyendo el control de catalizador cero (equivalente a Lipex al 1,75% en el producto)

Se añadieron los catalizadores de estructura (II) o estructura (III) según se indica.

10 Por lo demás, el protocolo de ensayo fue el mismo que para el Ejemplo 1, excepto que los tejidos de ensayo eran muestras de tejido de algodón de punto /manchadas con Rogan Josh suministrado por Warwick Equest Ltd., donde la mancha se aplica a algodón lavado pero no tratado. El Rogan Josh usado contenía cúrcuma como una de las especias. La curcumina es un componente de la cúrcuma y es responsable de su color amarillo.

Tabla 3

Componente	% como 100%
Agua desmineralizada	33,71
MPG	15,00
MEA	1,84
TEA	3,50
Fluorescente	0,10
NI 7EO	12,74
Ácido LAS	8,49
Ácido graso	1,50
Empigen® OB	1,50
SLES 3EO	4,24
Dequest 2010	2,62
EPEI	5,50
SRP	3,75
Enzima manasa	0,70
Enzima pectacto liasa	0,60
Endocelulasa	0,25
Enzima amilasa	0,70
Enzima proteasa	1,75
Proxel GLX	0,016
Azul patente V85	0,00068
Amarillo ácido 23	0,0001
Perfume	1,49
Total	100

Dequest 2010 es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico) de Dequest AG.

Empigen OB es óxido de amina de Huntsman.

Endocelulasa es Endolase® 5000L, una enzima endocelulasa promovida por sus beneficios de blanqueamiento de Novozymes.

- 5 Los datos de eliminación de manchas (expresados como  $\Delta(\Delta E)$ ) para cada catalizador a diferentes niveles de inclusión se proporcionan en la Tabla 4. El catalizador según la invención proporciona un blanqueamiento por aire superior con lipasa en comparación con la de la técnica anterior.

Tabla 4

Nivel de catalizador usado % en peso	Estructura (III)	Estructura (II)
0,000	16,8	16,8
0,014	19,3	21,8
0,028	19,3	21,6
0,042	19,4	21,8
0,056	21,8	22,9
0,070	21,0	22,6

10 **Ejemplo 3**

El ensayo comparativo realizado en el Ejemplo 2 se llevó a cabo también usando Lipoclean como la enzima lipasa, tal como se usó para el Ejemplo 1. Una vez más, el catalizador según la invención superó al de la técnica anterior cuando se usó con la lipasa para blanquear por aire manchas de curry de color amarillo.

REIVINDICACIONES

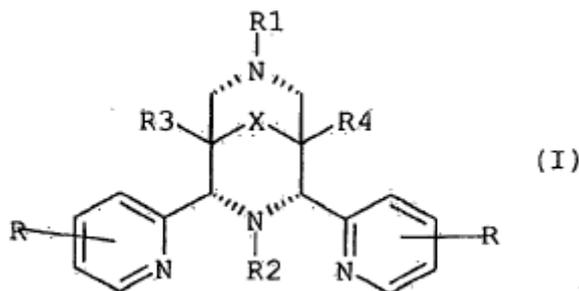
1. Una composición detergente líquida que comprende:

a) del 20 al 70% en peso de tensioactivo, que comprende al menos el 5% en peso (en base a la composición líquida total) de tensioactivo aniónico,

5 b) al menos 1.000 LU por g de la lipasa de la composición líquida,

c) del 0,05 al 0,3% en peso de un catalizador de metal de transición, siendo el catalizador un ligando de la fórmula (I) que forma un complejo con un metal de transición, seleccionado de entre Fe (II) y Fe (III),

10



En la que R1 y R2 se seleccionan independientemente de entre:

15

alquilo C1-C4,

arilo C6-C10, y,

un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición, en el que al menos uno de entre R1 y R2 es el grupo que contiene el heteroátomo; preferentemente, al menos uno de entre R1 o R2 es piridin-2-ilmetilo, más preferentemente R1 es piridin-2-ilmetilo y R2 es metilo;

20

R3 y R4 se seleccionan independientemente de entre hidrógeno, alquilo C1-C8, alquilen-C1-C8- O-alquilo-C1-C8, alquilen-C1-C8- O-arilo-C6-C10, arilo C6-C10, hidroxialquilo C1-C8 y  $-(CH_2)_nC(O)OR_5$ ;

en la que R5 se selecciona independientemente de entre: hidrógeno, alquilo C1-C4, n es de 0 a 4, y sus mezclas; preferentemente  $R_3=R_4=C(O)OMe$  y, cada R se selecciona independientemente de entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilen C1-C4-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C1-C4, -NH<sub>2</sub>, -NH-alquilo C1-C4 y alquilo C1-C4; preferentemente, cada R es hidrógeno,

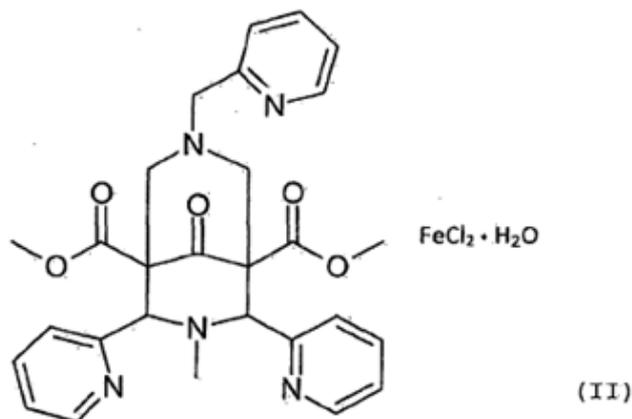
25

X se selecciona de entre C=O,  $-[C(R_6)_2]_y-$  en la que Y es de 0 a 3, preferentemente 1, cada R6 se selecciona independientemente de entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C1-C4 y alquilo C1-C4, preferentemente X es C=O.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que R1 es piridin-2-ilmetilo.

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catalizador es  $([Fe(N_2py_3o)Cl]Cl)$  con estructura (II):

30



35

(II)

Conocido también como hierro(1+), cloro[rel-1,5-dimetil (1R,2S,4R,5S)-9,9-dihidroxi-3-metil-2,4-di(2-piridinil-κN)-7-[(2-piridinil-κN)metil]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato-κN3,κN7]-, cloruro (1:1), (OC-6-63)- [Número de registro CAS 478945-46-9].

- 5 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos 3% en peso de polietilenimina etoxilada (EPEI).
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos el 2% en peso de polímero de liberación de suciedad que comprende poliéster.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición en botella es ácida con un pH comprendido en el intervalo de 6,0 a menos de 7, preferentemente de 6,3 a 6,7.
- 10 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende además al menos dos enzimas adicionales seleccionadas de entre proteasa, mananasa, amilasa, celulasa y pectato liasa, preferentemente está presente la proteasa.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo aniónico comprende al menos el 5% en peso de sulfonato de alquilbenceno lineal.
- 15 9. Composición según la reivindicación 8, en la que el sistema tensioactivo comprende además al menos el 5% en peso de tensioactivo no iónico etoxilado, al menos el 1% en peso de tensioactivo seleccionado de entre óxido de amina, carbobetaina y sus mezclas y tensioactivo aniónico etoxilado.
10. Un procedimiento de blanqueamiento por aire de una superficie en la que hay una mancha curcuminoide, comprendiendo el procedimiento el tratamiento de la superficie con una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y, a continuación, la exposición de la superficie al aire atmosférico durante al menos 1 hora.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición se aplica no diluida.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición se diluye al menos 600 veces con agua antes de ser puesta en contacto con la superficie.
13. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la superficie es tejido de tela.
- 25 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el tejido comprende algodón.
15. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el contacto con la composición diluida tiene lugar en una lavadora automática de carga frontal.
16. Uso de una combinación del catalizador según la reivindicación 3 y lipasa para el blanqueamiento por aire de una mancha curcuminoide.

30