

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 994**

51 Int. Cl.:
C11D 3/386 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07728143 .4**
96 Fecha de presentación: **16.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2007863**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **GRANULADO DE UN INGREDIENTE SENSIBLE PARA DETERGENTES Y PRODUCTOS DE LIMPIEZA.**

30 Prioridad:
20.04.2006 DE 102006018780

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**SCHMIEDEL, Peter;
PADURSCHEL, Petra;
KAISER, Heribert;
NORDSKOG, Anette;
RYBINSKI, Wolfgang von;
STEHR, Regina;
MAURER, Karl-Heinz;
BESSLER, Cornelius;
HÖLSKEN, Sören y
TENHAEF, Rolf**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 373 994 T3

DESCRIPCIÓN

Granulado de un ingrediente sensible para detergentes y productos de limpieza

La presente solicitud se refiere a granulados de ingredientes sensibles para detergentes y productos de limpieza, a un procedimiento para la fabricación de dichos granulados, a los productos detergentes y de limpieza correspondientes así como al uso de los ingredientes idóneos para la fabricación de tales granulados.

Para formular (confeccionar) ingredientes sensibles para detergentes y productos de limpieza, en especial enzimas en forma sólida, existe ya un amplio estado de la técnica. Pertenecen a él las partículas o mejor, porque constan de varios ingredientes: granos de granulado (gránulos, granalla), que sumados dan lugar a la forma de presentación (confección) del granulado. Para fabricar detergentes y productos de limpieza es frecuente la incorporación de los ingredientes más diversos en forma de granulados a los productos correspondientes, por lo general sólidos.

Otra alternativa básica consiste en formular (confeccionar) enzimas en forma líquida, que por lo general se incorporan por mezclado a los detergentes y productos de limpieza, en su mayor parte en forma líquida o en forma de gel. En cualquier caso, en esta forma no están protegidos contra los efectos negativos que puedan emanar de otros ingredientes de los correspondientes detergentes y productos de limpieza. Este inconveniente puede compensarse en lo que respecta a muchos ingredientes con la adición de agentes químicos; por ejemplo, se impide que las proteasas por ejemplo hidrolicen a otras moléculas de enzimas mediante la adición de inhibidores. Los efectos negativos que resultan de congelar y descongelar pueden compensarse por ejemplo con la adición de polioles. Pero hay otros ingredientes, en especial los blanqueantes, que difícilmente pueden bloquearse para impedir que durante el almacenaje actúen negativamente sobre otros ingredientes sensibles.

Para proteger las enzimas o incluso otros ingredientes sensibles de los detergentes y productos de limpieza, en su mayor parte en forma líquida o en forma de gel, de la acción de otros ingredientes ya se han propuesto varias soluciones en el estado de la técnica.

Otra estrategia muy distinta consiste en agregar a los detergentes y productos de limpieza líquidos los ingredientes sensibles en forma de granulado sólido. Esta idea se basa en las numerosas experiencias que se han acumulado durante la fabricación de granulados enzimáticos para uso en productos sólidos. De hecho, en el estado de la técnica se han descrito a menudo los granulados enzimáticos para el uso en detergentes y productos de limpieza, pero en caso muy excepcionales se habla de productos líquidos; por lo general se habla de detergentes y productos de limpieza sin diferenciar explícitamente entre productos líquidos y sólidos. Esto se debe atribuir a que los productos líquidos o en forma de gel hace muy poco tiempo que se han desarrollado con fuerza y en los documentos anteriores del estado de la técnica prácticamente siempre se ha partido de productos sólidos. Pero, en general los granulados desarrollados para productos sólidos no son apropiados para la incorporación a los productos líquidos, en especial los acuosos, porque en este caso no serían físicamente estables, es decir, se desintegrarían rápidamente por acción del disolvente.

Añadir enzimas de forma sólida a productos líquidos se ha descrito ya en los documentos WO 99/00471 A1 y WO 99/00478 A1. En ambos casos se formulan las enzimas en forma de enzimas pepitas o gránulos (prills), igual que para el uso habitual en productos sólidos, es decir, sin más protección que la forma sólida. De todos modos, en ambos casos se trata de productos anhidros. La primera de estas solicitudes imparte la enseñanza de igualar la estas partículas sólidas con la densidad del medio, es decir, por debajo de 1,7 g/ml, para asegurar una estabilidad suficiente de las partículas durante el almacenaje. La segunda de estas solicitudes imparte la enseñanza de aumentar la eficacia limpiadora de las enzimas incorporadas mediante la adición del compuesto ácido etilendiamina-N,N'-disuccínico (EDDS) o sus sales.

La siguiente evolución ha tendido específicamente a recubrir los gránulos o las partículas de enzimas con otros ingredientes, aparte de una capa protectora (coating). Por ejemplo, en el documento WO 00/29534 A1 se describe la fabricación de granulados, en ella se aplican diversas capas sobre un núcleo o soporte inerte. Entre ellas puede haber también una capa enzimática, que obligatoriamente deberá estar recubierta hacia fuera por una o varias capas protectoras. Como capas protectoras de la enzima se describen aquí materiales del tipo dióxido de titanio, metilcelulosa (Metocel A15), polietilenglicol (PEG 600), alcohol polivinílico (Elvanol 51-05) y un tensoactivo no iónico especial (Neodol 23-6.5). Según la descripción, estos gránulos poseen una gran estabilidad y poca cantidad de polvillo. Se afirma ciertamente que pueden utilizarse en productos líquidos y anhidros o básicamente anhidros, pero no se demuestra. No se menciona en absoluto la posibilidad de utilización en los productos mayormente acuosos.

Los recubrimientos que contienen PEG para granulados que contienen enzimas para este ámbito de aplicación se han descrito por ejemplo en los documentos WO 96/38527 A1 y WO 97/39116 A1. La capa que contiene PEG puede contener además dióxido de titanio. Por ejemplo, en el documento WO 00/63336 A1 se describe que el PEG y el PVA pueden fundamentalmente intercambiarse para estos fines. También en la patente EP 1586241 A1 se publica

5 un sistema de recubrimiento que se aplica en forma líquida sobre ingredientes sensibles, que pueden incorporarse también a productos acuosos. Está formado por un 60 - 95 % en peso de cera, un 3 - 25 % en peso de ácido graso, un 0 - 20 % en peso de aditivos y una porción de iones de metales alcalinos, que debe ser suficiente para neutralizar por lo menos un 70% de la cantidad total de grupos carboxilo libres del ácido graso. Es decir, se trata de una mezcla de cera/jabón/ácido graso.

En el estado de la técnica se ha descrito además el encapsulado de ingredientes sensibles en materiales hidrófobos o cerosos o construir incluso sistemas polifásicos. Por ejemplo, en el documento WO 01/23513 A1 se describe que pueden encapsularse enzimas en una cera y añadirse en esta forma a detergentes y productos de limpieza líquidos, a pesar de que los productos publicados en esta solicitud son prácticamente anhidros.

10 En la solicitud EP 356239 A2 se publica un sistema, en el que se reparten las enzimas en un material polimérico (matriz) protector especial o bien que se recubren con dicho material (forro polimérico). Se dice que estas enzimas son físicamente estables durante en el almacenaje en un detergente o producto de limpieza líquido, de bajo contenido en agua, y que se disgregan (descomponen) en el instante de su dilución con agua al iniciarse el proceso de lavado. Fundamentalmente la misma solución se publica en el documento WO 92/20771 A1 para formulaciones
15 detergentes líquidas, cuyo contenido de agua no supera el 60 % en peso.

En las solicitudes WO 2005/028603 A1 y WO 2005/028604 A1 se describen detergentes y productos de limpieza líquidos, cuyo contenido de agua no supera el 70 % en peso, las enzimas que contienen están estabilizadas gracias a estar encapsuladas en un gel. Este se forma con intervención de silanos especiales. También estos casos se logra proteger los ingredientes encapsulados durante el almacenaje y su liberación no se produce hasta el momento de la dilución en el baño acuoso de lavado.
20

En la solicitud US 2005/0245418 A1 se describe el encapsulado de enzimas en un gel soluble en agua para uso en detergentes y productos de limpieza acuosos. En el documento EP 653485 A1 se describen que los ingredientes sensibles, por ejemplo enzimas, pueden disolverse o suspenderse en un aceite y estas gotas de aceite se alojan dentro de cápsulas poliméricas. Estas cápsulas están diseñadas de tal manera que pueden añadirse a un medio líquido, por ejemplo un detergente que tenga como máximo un 35 % en peso de agua, y solamente revientan y liberan su contenido cuando se continúa su dilución en un baño de lavado.
25

Otro método de compartimentación, también diferente, es el que se describe en el documento WO 03/106607 A1. Según este método pueden mantenerse estables las enzimas o los cristales de las enzimas en una fase acuosa gracias a un tensoactivo en un entorno de silicona hidrófoba, dicha fase de silicona se estabiliza a su vez con tensoactivos en el seno de una fase exterior hidrófila.
30

Los métodos ya consolidados de formulación (confección) de ingredientes químicamente sensibles, en especial enzimas, para el uso en detergentes y productos de limpieza líquidos o en forma de gel, en especial acuosos, no son satisfactorios: o son formulaciones líquidas y por tanto químicamente muy sensibles, en tal caso tiene que prescindirse de una parte de sustancias activas que por lo demás serían deseables, en especial los blanqueantes, o son granulados físico-químicamente inestables, o solo se consiguen mantener estables con sistemas de recubrimiento muy complejos, es decir, laboriosos y caros. Esta problemática se ilustra con el hecho de que actualmente prácticamente no existen en el mercado detergentes y productos de limpieza líquidos o en forma de gel que contengan agua, blanqueantes y enzimas.
35

Sigue habiendo, pues, demanda de métodos para formular de modo estable en especial las enzimas para el uso en detergentes y productos de limpieza líquidos o en forma de gel, en especial en productos acuosos. Existe demanda en especial de métodos de formulación relativamente poco costosos, es decir, económicos, por ejemplo sin adición de compuestos estabilizadores caros, como ocurre en los preparados líquidos, o sin técnicas costosas de encapsulado con polímeros químicos, como es el caso de los preparados sólidos, y sin que tenga que prescindirse de una parte de las sustancias activas, que por lo demás son deseables, en especial de los blanqueantes, que intervienen en los detergentes y productos de limpieza.
40
45

Ante este estado de cosas se plantea el objetivo de desarrollar una formulación, en la que los ingredientes sensibles, en especial las enzimas, estén suficientemente protegidos durante el almacenaje de los detergentes y productos de limpieza, en especial de los detergentes y productos de limpieza líquidos y muy en especial acuosos contra la inactivación, por ejemplo la provocada por los ingredientes agresivos, en especial blanqueantes. Será ventajoso que dicha formulación fuese además relativamente económica de fabricar.
50

Este objetivo se alcanza con un granulado de un ingrediente sensible para detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 1.

Estos granulados se caracterizan porque físicamente son muy estables en especial en formulaciones de detergentes y productos de limpieza líquidos o en forma de gel y además constituyen una protección eficaz contra otros compuestos. En efecto, tal como se demuestra en los ejemplos de la presente solicitud, las actividades de los componentes enzimáticos granulados de este modo se mantienen en productos líquidos en un nivel elevado durante un tiempo sorprendentemente prolongado. Se consigue en especial protegerlos contra los blanqueantes existentes en dichos productos. Se pone de manifiesto además durante la aplicación en detergentes y productos de limpieza un buen comportamiento de desintegración y de disolución en el momento de su utilización, que permite una rápida liberación de los ingredientes contenidos, prácticamente sin dejar residuos sobre la ropa lavada. Además son relativamente fáciles de fabricar.

Se entiende por un granulado en el sentido de la presente invención una forma de confección (una formulación) sólida, en la que varios ingredientes, en este caso los componentes (a), (b), (c) y eventualmente (d), están presentes pero no en forma de polvo, sino en forma de partículas discretas o gránulos de un material granulado (granalla). En su conjunto se denominan granulados. Los granulados no presentan en general una forma geométrica armónica; su superficie puede ser más bien lisa, desigual o de aspecto dentado. La masa en es muchos casos más o menos porosa.

Se trata con preferencia de granulados, cuyos gránulos tienen un tamaño bastante uniforme y/o una forma geométrica aproximadamente esférica.

Los expertos ya conocen los procedimientos de fabricación de granulados. Por ejemplo en el capítulo 6 ("Production of Powdered Detergents") del artículo "Laundry detergents" de la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley, VCH, 2005) se describen diversos métodos ya consolidados en el estado de la técnica para la formulación (confección) de diversos compuestos químicos, destinados en especial a detergentes y productos de limpieza. Entre ellos se describe el método de la extrusión, con el que pueden conseguirse productos relativamente compactos (densos) y con poca cantidad de polvillo. Según esta exposición, la extrusión puede aplicarse también a la preparación de ingredientes sensibles, por ejemplo enzimas. Según la invención, esto es especialmente ventajoso porque la carga térmica que recibe la preparación enzimática se puede mantener baja. Según la invención pueden aplicarse en principio todos los procedimientos ya conocidos de extrusión. Son, pues, preferidos los granulados de la invención que, en base a este procedimiento de fabricación, pueden denominarse también extruidos.

Un procedimiento alternativo a la extrusión se describe por ejemplo en el manual "Granulación por pulverización en lecho fluidizado" (Wirbelschicht-Sprühgranulation) de H. Uhlemann y L. Mörl, editorial Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 2000, cap. 1 (Fundamentos de la granulación por pulverización en lecho fluidizado), pp. de 69 a 126. y cap. 8 (Variantes del procedimiento), pp. de 219 a 244.

Se entiende por un ingrediente sensible (a) de detergentes y productos de limpieza es en el sentido de la presente invención cualquier compuesto que, en el contexto de una formulación de detergente o de producto de limpieza, haga una aportación positiva y de por sí deseable a la capacidad de lavado o de limpieza del producto en cuestión y que, en lo que respecta a su aportación, puede resultar mermado por la acción de por lo menos otra sustancia de la misma formulación o de otros materiales que puedan incidir en ella (existentes por ejemplo en el aire o en el material del envase). Son ejemplos de tales ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza:

- enzimas (por ejemplo proteasas, amilasas o celulasas), que pueden inactivarse por lo menos parcialmente por ejemplo por la acción de ingredientes blanqueantes;
- fragancias y perfumes (por ejemplo alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres o compuestos insaturados), que, por ejemplo por acción de ingredientes oxidantes, pueden convertirse en derivados que tienen otro olor o que han perdido el olor, por ejemplo en ácidos carboxílicos;
- blanqueantes ópticos (por ejemplo derivados de bifenilo con dobles enlaces condensados), que, por formación de aductos sobre los dobles enlaces, pueden perder la fluorescencia;
- activadores de blanqueo (por ejemplo perácidos), que pueden tener una reacción prematura, es decir, durante el mismo almacenaje, con el blanqueante, con lo cual el producto en su conjunto pierde la capacidad de blanqueo.

Es característico de la invención que el ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza junto con los componentes (b) y (c) se procesa para formar un granulado en gran medida homogéneo.

Se entiende por material soporte dividido en partículas (b) en el sentido de la presente invención un material que es sólido a temperatura ambiente, que está en forma de polvo o dividido en partículas antes de su incorporación a los granulados de esta solicitud, que es químicamente inerte en el sentido de que, en las condiciones de fabricación, procesado y almacenaje del granulado, no reacciona con ningún otro de los ingredientes del granulado o del producto en un grado que pudiera mermar la eficacia del granulado en su conjunto. Debido a su estructura puede fijar hasta cierto grado físicamente sobre su superficie a líquidos o sustancias pastosas o de forma de gel, de modo que, en el contexto de la presente invención, puede denominarse también adsorbente.

Según la invención son: el talco, el ácido silícico, los óxidos metálicos, en especial los óxidos de aluminio, los silicatos, en especial los silicatos laminares, los silicatos de aluminio-sodio, las bentonitas y/o los alumosilicatos (zeolitas) y/o el dióxido de titanio. Pertenecen también a ellos los compuestos orgánicos, por ejemplo el alcohol polivinílico (PVA), en especial PVA hidrolizado por lo menos parcialmente. Es especialmente ventajoso que estos compuestos realicen otro cometido adicional, por ejemplo una función de sustancia soporte (builder) cuando se utilizan en los detergentes o productos de limpieza. Se ha puesto de manifiesto que el PEG no es especialmente ventajoso, de modo que en la presente invención no se incluye como característica destacada de una forma preferida de ejecución del adsorbente y con preferencia especial no forma parte en absoluto del adsorbente.

Se entiende por ligante (c) en el sentido de la presente invención un material sólido, pastoso (de consistencia cerosa) o líquido a temperatura ambiente, que químicamente es también inerte hasta el punto de que, en las condiciones de fabricación, procesado y almacenaje del granulado, no reacciona con ningún otro de los ingredientes del granulado o producto en un grado que pueda mermar la eficacia del granulado. Es un material diferente del (b). En las condiciones de fabricación del granulado es o se convierte por lo menos en tan viscoso que casi pega entre así a los demás ingredientes. En este contexto es importante en especial la interacción físico-química con el adsorbente, que conduce a que la masa resultante se convierta en una fase homogénea en su conjunto, que seguidamente puede convertirse en las partículas individuales del granulado. En este caldo, formado principalmente por los componentes adsorbente y ligante, se incorporan los demás ingredientes y en especial el ingrediente a formular (confeccionar). La interacción entre los dos componentes (b) y (c) es en especial la causa de la estabilidad física de las partículas del granulado.

Como ligantes son adecuadas las sustancias inorgánicas y orgánicas que poseen las propiedades descritas, por ejemplo los compuestos poliméricos no reticulados elegidos entre el grupo formado por: poliácridatos, polimetacrilatos, copolímeros de ácido metacrílico-acrilato de etilo, polivinilpirrolidona, polisacáridos sustituidos, en especial éteres de celulosa, alcoholes polivinílicos (PVA), con preferencia alcoholes polivinílicos parcialmente hidrolizados y/o alcoholes polivinílicos etoxilados, así como sus copolímeros y mezclas. El polietilenglicol se ha manifestado como no especialmente ventajoso en este respecto, ya que no es ninguna forma preferida de ejecución del ligante y con preferencia especial no forma parte en absoluto del ligante.

Algunos compuestos, por ejemplo el PVA, son idóneos por sus propiedades adsorbentes y al mismo tiempo por su efecto ligante no solo como componentes (b), sino también como componentes (c). Pueden utilizarse según la invención como ingredientes (c), en el supuesto de que no intervengan ya como ingredientes (b).

Se entiende por otros ingredientes opcionales (d) en el sentido de la presente invención en principio todos los compuestos que, en las condiciones de fabricación, procesado y almacenaje del granulado, no reaccionan con ningún otro de los ingredientes del granulado o producto en un grado que pueda mermar la eficacia del granulado.

Una porción considerable de estos ingredientes opcionales la forman los plastificantes. Son compuestos o mezclas que pueden añadirse para mejorar el proceso de fabricación del granulado. Ejercen en especial una acción físico-química en la viscosidad y/o plasticidad (resistencia al desgarro del macarrón formado durante la extrusión, etc.) de la masa a granular. Constituyen con preferencia una porción ponderal del 0 al 50 % en peso (referido al granulado). Se eligen con preferencia entre el grupo siguiente: compuestos orgánicos dispersables en agua, polímeros orgánicos dispersables en agua, polietilenglicoles (PEG), en especial PEG de cadena corta, ácidos grasos o sales de ácidos grasos, triacetina y/o citrato de trietilo o alcoholes polifuncionales, por ejemplo el 1,2-propanodiol o la glicerina.

Una porción también considerable de estos ingredientes opcionales es la formada por los solubilizadores (también llamados hinchantes, desintegrantes o "explosivos"). Son compuestos o mezclas que pueden añadirse para mejorar la solubilidad de los granulados en el momento, en el que estos tengan que desintegrarse realmente según la invención, a saber, en el momento de la aplicación del producto en cuestión. En efecto, los detergentes y productos de limpieza se utilizan en general en forma diluida, es decir, se añade a un baño acuoso de lavado. En el momento de la dilución fuerte con agua, el agua se difunde hacia el interior de los gránulos, que seguidamente revientan y liberan los ingredientes que contienen, de modo que estos pueden desplegar su acción. Con la adición de los solubilizantes se puede mejorar este proceso de desintegración.

De este modo puede tener lugar también una regulación temporal, por ejemplo de modo que el ingrediente granulado se disuelve un poco más tarde que uno o varios de los demás ingredientes del producto. En efecto, una forma de ejecución de la presente invención consiste en que por ejemplo las enzimas granuladas desplieguen su acción en un momento temporal posterior al del blanqueante también contenido en el producto, de modo que una parte del blanqueante ya haya reaccionado en el baño de lavado y ya no perjudique tanto a la enzima. Obviamente también es posible que, de modo similar, el blanqueante o el activador de blanqueo actúen con retardo.

Los solubilizantes constituyen con preferencia una porción ponderal del 0 al 50 % en peso (referido al granulado). Se eligen con preferencia entre el grupo siguiente: sales inorgánicas solubles en agua, monosacáridos, con preferencia

la glucosa, oligosacáridos e hinchantes, en especial compuestos idóneos para actuar como desintegrantes (explosivos), en especial la celulosa, la celulosa compactada, los derivados de celulosa y/o los polímeros orgánicos reticulados, con preferencia la polivinilpirrolidona reticulada o los poliacrilatos reticulados.

5 Otra porción de estos ingredientes opcionales es la formada por ejemplo por el agua, estabilizadores enzimáticos, colorantes, pigmentos de color, sustancias tampón de pH, antioxidantes, compuestos reguladores de la densidad y/u otros ingredientes. Con preferencia forman una porción ponderal del 0 al 40 % en peso (referido al granulado).

10 Entre los ingredientes opcionales presentes puede haber también por ejemplo los componentes del medio de fermentación resultante de la obtención de la enzima que no se hayan separado por completo. Su presencia es especialmente ventajosa cuando ejercen un efecto estabilizante sobre la enzima. Si el ingrediente es un compuesto químicamente complejo, por ejemplo un perfume, es posible que esté asociado con otros productos intermedios o estereoisómeros resultantes de la síntesis que no se hayan separado por completo.

Otros ingredientes pueden ser compuestos que en el contexto de la utilización posterior, a la que se destina el granulado, tengan un efecto adicional en el detergente o producto de limpieza y, por lo tanto, pueden denominarse también "agentes beneficiosos".

15 Durante la fabricación del granulado, el agua se aporta en general solamente como agente concomitante, por ejemplo durante la síntesis acuosa de las enzimas. En especial durante la extrusión la presencia de una cierta cantidad de agua puede conferir una consistencia favorable al caldo que se procesa. Además, durante el almacenaje de las partículas de granulado en un medio acuoso se establece un cierto contenido de agua de equilibrio, que en su conjunto no perjudica la integridad de las partículas. Durante el proceso de disolución deseada, es decir, en el momento de la dilución fuerte del producto en un baño acuoso, la concentración de agua aumenta abruptamente, de modo que las partículas se desintegran por completo.

20 Por tanto, uno de los ingredientes incluidos en el apartado (d) es también el agua. El contenido de agua en los gránulos se regula en especial por el modo de fabricación. Por ejemplo, en el caso de la granulación por pulverización de una mezcla acuosa de los ingredientes en lecho fluidizado se extrae una parte considerable del agua por evaporación. En especial en el caso de fabricación del granulado por extrusión de una masa plástica, en la que normalmente no se realiza ningún paso de secado, el contenido de agua del granulado se regula mediante los compuestos incorporados, por ejemplo mediante un preparado enzimático líquido incorporado por mezclado.

25 Los estabilizadores enzimáticos están presentes en especial en los granulados enzimáticos en forma de ingredientes adicionales preferidos. Sirven, sobre todo durante el almacenaje, como protección contra el deterioro, por ejemplo la inactivación, la desnaturalización o la descomposición, provocado por factores físicos, la oxidación o la descomposición proteolítica. En el caso de obtención microbiana de las proteínas y/o de las enzimas es especialmente preferida la inhibición de la proteólisis, en especial cuando los productos contienen también proteasas. A tal fin, los granulados (o productos; ver más abajo) preferidos de la invención contienen estabilizadores.

35 Un grupo de estabilizadores es el formado por los inhibidores reversibles de proteasas. A menudo se emplean para ello el clorhidrato de la benzamidina, el bórax, los ácidos bóricos, los ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo los derivados que llevan grupos aromáticos, por ejemplo ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, meta o para, en especial el ácido 4-formilfenil-borónico, o bien las sales o ésteres de los compuestos mencionados. Pueden utilizarse también para este fin los aldehídos peptídicos, es decir, oligopéptidos de extremo C reducido, en especial los que constan de 2 a 50 monómeros. Pertenecen a los inhibidores peptídicos reversibles de las proteasas entre otros el ovomucoide y la leupeptina. Para ello son también adecuados los inhibidores peptídicos reversibles específicos de la proteasas subtilisina y también las proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos.

40 Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di-, trietanol- y -propanolamina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o las sales de los ácidos mencionados. Son también adecuados para este fin los alcoxilatos de amidas de ácidos grasos cerrados con grupos terminales. Hay también algunos ácidos orgánicos que se emplean como sustancias soporte (builder), que además son capaces de estabilizar las enzimas.

45 Otros estabilizadores enzimáticos empleados con frecuencia contra factores físicos son los alcoholes alifáticos inferiores, pero también sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, el etilenglicol, el propilenglicol, la sorbita o el difosfato de glicerina. Se utilizan también las sales cálcicas y/o magnésicas, por ejemplo el acetato cálcico o el formiato cálcico.

Los oligómeros de poliamida o los compuestos poliméricos, como son la lignina, los copolímeros vinílicos solubles en agua o los éteres de celulosa, los polímeros acrílicos y/o las poliamidas estabilizan la preparación enzimática

entre otros contra los factores físicos o las variaciones del pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliamidas actúan al mismo tiempo como estabilizadores enzimáticos y como inhibidores de la transferencia de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxiálquilenos C₈-C₁₈ lineales. También los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar los componentes enzimáticos del producto de la invención y son capaces con preferencia de intensificar además la eficacia del mismo. Los compuestos nitrogenados reticulados cumplen con preferencia una doble función como agentes de liberación de suciedad (soil-release) y como estabilizadores enzimáticos. Los polímeros no iónicos hidrófobos estabilizan en especial las celulosas eventualmente presentes.

Los reductores y antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas frente a la descomposición oxidante; para ello son habituales por ejemplo los reductores que contienen azufre, por ejemplo el sulfito sódico, y los azúcares reductores.

Se emplean con preferencia especial combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato con sales reductoras y el ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamina y con sales reductoras. El efecto de los estabilizadores de aldehídos peptídicos se intensifica de modo más favorable con la combinación de ácido bórico y/o derivados de ácidos bóricos y polioles, y todavía más con la acción adicional de cationes bivalentes, por ejemplo iones calcio.

Los colorantes pueden añadirse para mejorar el aspecto estético de las partículas del granulado o para absorberlo en el material lavado durante el uso del detergente o productos de limpieza. Se incorporan con ventaja de manera que se repartan de modo homogéneo en toda la partícula. Ya son conocidos de por sí en el estado de la técnica.

Los pigmentos de color pueden servir también para mejorar el aspecto estético de las partículas del granulado. Pueden repartirse igualmente de modo homogéneo en las partículas. Para debe darse prioridad en especial a un aspecto: recubrir la superficie total de la partícula con pigmentos de color para tapar la coloración propia del granulado. Esto es igualmente conocido por el estado de la técnica. Un pigmento blanco que se emplea a menudo para ello es el dióxido de titanio.

Pueden incorporarse sustancias tampón de pH para proteger los ingredientes en cuestión durante el almacenaje contra los efectos del pH por ejemplo del medio circundante. Pero pueden incorporarse también por mezclado para salir de las partículas y penetrar en el baño de lavado al mismo tiempo que los ingredientes en el momento del uso y después influir en el pH del producto de lavado. De este modo puede desencadenarse un desplazamiento del pH, por ejemplo para de modo simultáneo con la liberación de las enzimas mejorar su eficacia con un cierto perfil de actividad según el pH.

Los antioxidantes pueden incorporarse en especial para aportar protección contra el oxígeno del aire o contra otros compuestos oxidantes durante el almacenaje.

El uso de los compuestos reguladores de la densidad en granulados ya es de por sí conocido. Se puede por ejemplo reducir la densidad por adición de Perlit, almidón o partículas elásticas o bien se puede aumentar la densidad por adición de arcilla o cristales de silicato. Esto es ventajoso para igualar la densidad aparente de las partículas con la densidad aparente del producto detergente o de limpieza sólido, para evitar que durante el transporte o el almacenaje pueda deshacerse la mezcla y separarse sus dos fases. En lo que respecta al uso perseguido del granulado en productos líquidos o en forma de gel puede conseguirse igualmente un equilibrado de las densidades del producto en cuestión de modo que los granulados estén repartidos de modo macroscópicamente homogéneo en el producto en cuestión y en el caso ideal no se depositan ni flotarán sobre la superficie.

En el sentido de la presente invención se entiende por desintegración la descomposición observada macroscópicamente de los gránulos del granulado. No se indica con este término un ligero hinchamiento eventual de los gránulos del granulado, que no perjudica esencialmente la actividad de los ingredientes granulados, y que es muy normal en el caso de los granulados de la invención. Está también en armonía con la invención que surja un ligero desgaste, que se observa eventualmente en un preparado líquido o en forma de gel, que contenga las partículas de la invención, en forma de material flotante y/o que conduce a una ligera turbidez. Lo decisivo es que, después del período de almacenaje en cuestión, se pueda seguir hablando de un granulado discreto, que como fase de partículas propia, sólida, puede distinguirse a simple vista de la solución de sulfato sódico/citrato sódico que se emplea como referencia según la invención.

Se entiende por almacenaje en el sentido de la presente invención la conservación de la formulación en cuestión a una temperatura constante de 23°C durante por lo menos 24 h y con mayor preferencia durante por lo menos 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días y con preferencia especial por lo menos durante 7 días. Se realiza en un recipiente no sometido al vacío, hermético frente al aire exterior, cuyo volumen de fase aire no supera el del

líquido almacenado. El sistema de referencia es un sistema tampón acuoso, formado por un 16% de sulfato sódico y un 3% citrato sódico, de pH 5,0 ± 0,1.

5 Para la comprobación experimental de si, después de este período de tiempo, no tiene lugar desintegración alguna según la invención se somete el líquido que contiene los granulados a un ensayo de tamizado. Para ello se vierte en su totalidad sobre un tamiz, sin aplicar presión ni vacío, dicho tamiz tiene una anchura de mallas inferior al granulado, de modo que el granulado queda retenido sobre el tamiz. El ancho de las mallas del tamiz puede ser por ejemplo de 280 µm. Después se enjuaga el tamiz con una solución recién preparada de sulfato sódico/citrato sódico y finalmente con agua destilada. La realización de esta comprobación se describe en el ejemplo 11, durante la incubación se realiza además una agitación de baja velocidad, lo cual no es absolutamente necesario según la invención. 10 Entonces se habla de una no desintegración según la invención si, después del secado del residuo del tamiz, quedan sobre dicho tamiz más del 50 % en peso del peso de las partículas pesadas inicialmente (antes de incorporarlas a la solución con agitación). Con mayor preferencia quedan retenidas sobre el tamiz más del 60, 70, 80, 90 y con preferencia muy especial más del 95% de la masa de partículas pesadas inicialmente.

15 El índice de desintegración de las partículas en cuestión se define como el cociente entre la masa de partículas retenidas sobre el tamiz (residuo) y la masa de partículas pesadas inicialmente y se indica en forma de % en peso del residuo, dicho residuo se determina después de que las partículas se han guardado durante un período determinado de tiempo a 23°C en un sistema de tampón acuoso, formado por un 16% de sulfato sódico y un 3% de citrato sódico en agua, pH 5,0 ± 0,1. El período de tiempo es por lo menos de 24 h y con mayor preferencia por lo menos de 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días y con preferencia especial por lo menos de 7 días. Por consiguiente, el valor número del índice de desintegración será tanto más elevado, cuantas menos partículas se haya desintegrado durante el almacenaje y no se hayan retenido sobre el tamiz. Según la invención no existe desintegración, cuando el índice de desintegración se sitúa por lo menos en el 50 %. Con mayor preferencia, el índice de desintegración se situará en el 60, 70, 80, 90 % y con preferencia muy especial en más del 95%. 20

25 La solución de la invención puede aplicarse a todos los ingredientes indicados previamente en el contexto de la presente invención. En efecto, todos ellos corren en el fondo el mismo riesgo, en especial de oxidarse, y quedarán protegidos en principio de igual modo según la invención.

30 En una forma especial de ejecución de los granulados enzimáticos, el grado de desintegración puede referirse no al mantenimiento en gran medida de la masa de las partículas, sino a la conservación de la actividad enzimática. La actividad enzimática puede determinarse por métodos de por sí conocidos en función de la enzima procesada. En efecto, se ha puesto de manifiesto experimentalmente que en los granulados descritos en los ejemplos como granulados de la invención no solo queda retenida sobre el tamiz la mayor parte de la masa de partículas pesadas inicialmente (antes de introducirlas en la solución con agitación), sino que se conserva además una gran parte de su actividad enzimática. Se trata de más del 50 % y con mayor preferencia de más del 60, 70, 80, 90 % y con preferencia muy especial de más del 95%. En cambio, los granulados del estado de la técnica, que responden a una estructura distinta, presentan valores mucho peores. Entre ellos están los que tienen un núcleo inerte (de MgSO₄), sobre el que se ha aplicado una capa enzimática. En el anterior ensayo de tamizado, estas partículas presentan una estabilidad física bastante buena (aunque no superior al 50 % en el ensayo de tamizado recién descrito), pero dicha capa enzimática se elimina rápidamente por lavado, de modo que estos granulados son inservibles para la finalidad perseguida con la presente invención. 35

40 Según la invención, los componentes (b) y (c) están presentes en una proporción expresada en % en peso de (b) a (c) entre 1:5 y 20:1, con preferencia especial entre 1:5 y 5:1.

En efecto, la interacción descrita entre ambos componentes se traduce en especial en estas proporciones. Las proporciones ponderales especialmente preferidas, incluidas en estos datos, son las que tienen las formulaciones descritas en los ejemplos de la presente solicitud.

45 Las proporciones concretas de mezcla se pueden optimizar en cada caso particular de forma experimental con el fin de que por un lado no quede un exceso demasiado grande de adsorbente, lo cual fragilizaría la masa, y por otro lado que no quede un exceso demasiado gran de ligante, que se traduciría en que la masa resultante sería demasiado pegajosa y por lo tanto difícil de procesar. En este contexto hay que tener en cuenta que también los componentes restantes, en función de sus propiedades, pueden tener también su incidencia sobre la naturaleza del material y de las partículas de granulado. 50

Los granulados de la invención contienen los componentes siguientes:

- (a) el ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza,
- (b) un 10 - 80 % en peso de un material soporte dividido en partículas (adsorbente),
- (c) un 3-50 % en peso de un ingrediente distinto de (b) que actúa como ligante y

(d) ingredientes opcionales, distintos de (b) y (c):

- 5 un 0-50 % en peso (referido al granulado) de plastificantes,
un 0-50 % en peso (referido al granulado) de solubilizadores (hinchantes, desintegrantes, "explosivos") y/o
un 0-40 % en peso (referido al granulado) de agua, estabilizadores enzimáticos, colorantes, pigmentos de color,
sustancias tampón del pH, antioxidantes, compuestos reguladores de la densidad y/u otros ingredientes.

Los distintos ingredientes se han descrito ya en párrafos anteriores y pero se volverá sobre ellos en los párrafos que siguen. Es especialmente ventajoso utilizar una combinación de dos o tres de las sustancias mencionadas de cada uno de estos grupos, en especial del de los adsorbentes y del de los ligantes.

- 10 Una sustancia, que pueda formar parte de varios de estos componentes, solamente podrá contarse una vez, de modo en cualquier caso un granulado de la invención será siempre por lo menos una mezcla de los componentes (a) con (b) y un componente (c) distinto de los dos anteriores. La invención consiste en el fondo en obtener granulados de propiedades favorables, de modo que el adsorbente y el ligante estén armonizados entre sí de modo complementario. En el momento de dosificar otros componentes opcionales o de componentes (a) de índole distinta (por ejemplo preparados enzimáticos que tengan distintos contenidos totales de proteína o de agua) tiene que determinarse experimentalmente la correspondiente proporción ponderal óptima. Se tomará como norma el ensayo de tamizado descrito previamente después del almacenaje correspondiente en la solución ya mencionada de sulfato sódico/citrato sódico.

- 20 Cuando se emplean las porciones ponderales mencionadas se constatan efectos estabilizadores ventajosos en el granulado enzimático. Por ejemplo, en el ejemplo 1 de la presente solicitud se describen granulados que tienen aprox. un 5 % en peso del componente (a) (enzima), un 36 % en peso del componente (b), un 18 % en peso del componente (c) y dentro de (d) un porción del 31 % en peso de plastificantes y aprox. un 10 % en peso de agua. Una parte del material soporte dividido en partículas, a saber el TiO₂, que considerado en sí mismo totaliza un 13 % del peso total del granulado, sirve de pigmento de color en la formulación antes indicada. En el ejemplo 2 de la presente solicitud se describen granulados que tienen aprox. un 5 % en peso del componente (a) (enzima), un 31 % en peso del componente (b), un 22 % en peso del componente (c) y dentro de (d) una porción del 24 % en peso de plastificantes, un 8 % en peso de solubilizantes y aprox. 10 % en peso de agua. Una parte del material soporte dividido en partículas, a saber el TiO₂, que considerado en sí mismo totaliza un 8 % del peso total del granulado, sirve de pigmento de color en la formulación antes indicada. En el ejemplo 3 se describen granulados que tienen solo aprox. un 5 % en peso del componente (a) (enzima), un 78 % en peso de diversos componentes (b), un 7 % en peso del componente (c) y un contenido de agua (d) aprox. del 10 % en peso.

- 30 Del ejemplo 3 se desprende además que una porción del adsorbente (b) superior al 50 % en peso, con preferencia superior al 60 % en peso y con preferencia especial superior al 70 % en peso es especialmente ventajoso cuando se prescinde en gran medida de los ingredientes adicionales opcionales (d), es decir, cuando estos sumados no llegan al 40 % en peso, con preferencia no llegan al 30 % en peso y con preferencia especial no llegan al 20 % en peso del granulado.

Las formas preferidas de ejecución de la presente invención son aquellos granulados de la invención ya descritos, en los que el ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza (a) es un perfume, un blanqueante óptico, un activador de blanqueo o una enzima, con preferencia una enzima, con preferencia especial una enzima estabilizada contra la oxidación.

- 40 Estos grupos de sustancias ya se han descrito en los párrafos anteriores, pero se volverá sobre ellos con mayor detalle.

- 45 Las fragancias se añaden a los detergentes y productos de limpieza para mejorar la impresión estética de los productos y poner en manos del consumidor no solo la eficacia de lavado o de limpieza, sino también un producto que sea visual y sensitivamente "típico e inconfundible". Puede ser deseable en especial conferir al material lavado, por ejemplo, un material textil, un aroma determinado, que se conserve incluso una vez finalizado el proceso de lavado.

- 50 Para que sea perceptible, la fragancia tiene que ser volátil, en este sentido, aparte de la índole de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, desempeña también un papel importante el peso molecular. En efecto, la mayoría de las fragancias tienen pesos moleculares de aprox. 200 daltones, mientras que los pesos moleculares de 300 daltones y superiores constituyen más bien una excepción. Debido a las diferentes volatilidades de las fragancias, el aroma de un perfume compuesto por una o varias fragancias varían durante la evaporación, es decir, cabe distinguir entre las sensaciones olfativas de tipo "nota dominante" ("top note"), la "nota central o cuerpo" ("middle note" o "body") y la "nota base" ("end note" o "dry out"). La percepción del olor depende en gran manera de la intensidad de dicho olor, la nota dominante de un perfume o fragancia no está formada solo de compuestos muy volátiles, mientras que la nota de base en su mayor parte está formada por fragancias menos volátiles, es decir, más

persistentes. En el momento de componer un perfume se pueden anclar las fragancias más volátiles por ejemplo en determinados fijadores, con lo cual se impide que se evaporen con demasiada rapidez. Con la siguiente división de las fragancias en “muy volátiles” o “persistentes” no se afirma, pues, nada sobre la impresión olfativa ni sobre si la fragancia en cuestión se percibe como nota dominante o como nota central.

5 Como fragancias pueden utilizarse diferentes compuestos aromáticos, por ejemplo los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Los compuestos aromáticos de tipo éster son por ejemplo el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el acetato de p-tert-butilciclohexilo, el acetato de linalilo, el acetato de dimetilbencilcarbinilo, el acetato de feniletilo, el benzoato de linalilo, el formiato de bencilo, el glicinato de etilmetilfenilo, el propionato de alilciclohexilo, el propionato de estiralilo y el salicilato de bencilo. Pertencen a los éteres por ejemplo el éter de benciletilo; a los aldehídos p.ej. los alcanales lineales de 8 a 18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citroneliloxiacetaldehído, el ciclamenaldehído, el hidroxicitronelal, el lilial y burgeonal; a las cetonas por ejemplo la yonona, la α -isometilyonona y la metilcedrilcetona; a los alcoholes el anetol, el citronelol, el eugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol; a los hidrocarburos principalmente los terpenos, como el limoneno y el pineno. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes aromas, que combinados
10
15

pueden contener también mezclas de fragancias naturales, procedentes de fuentes vegetales, por ejemplo la esencia de pino, de naranja, de jazmín, de pachoulí, de rosa o de ilang-ilang. Son también apropiadas las esencias de nuez moscada (macis), la esencia de salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de toronjil (o de melisa), esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de hojas de tilo, esencia de bayas de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálibano, esencia de láudano y esencia de lavandina), la esencia de flor de naranjo (neroli), la esencia de monda de naranja y la esencia de madera de sándalo.

Normalmente el contenido de fragancia dentro de los detergentes y productos de limpieza se sitúa hasta en el 2 % en peso de la formulación total. Esto deberá tenerse en cuenta en el momento de diseñar los granulados de la invención destinados a incorporarse a detergentes y productos de limpieza.

25 En las formas de ejecución alternativas de la presente invención, los granulados son de blanqueantes ópticos. Este grupo de ingredientes ya consolidado en especial para detergentes textiles confiere un aspecto visual positivo al material lavado.

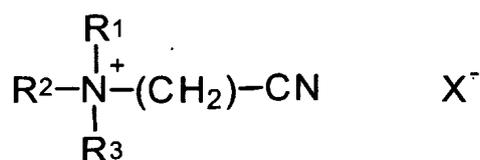
Las formas preferidas de ejecución de este aspecto de la invención son los derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metales alcalinos. Son idóneas por ejemplo las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino tienen un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Pueden estar presentes además blanqueantes del tipo difenilestirilo sustituido, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, del 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o del 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Pueden emplearse también mezclas de los blanqueantes recién citados. Son especialmente indicadas las mezclas de blanqueantes ópticos formadas por un derivado de diestiril-bifenilo y un derivado de estilbenotriazina. Estos tipos de blanqueantes pueden utilizarse en cualquier proporción de mezcla entre sí. Estos blanqueantes son productos comerciales que por ejemplo la empresa Ciba suministra con el nombre de Tinopal.

Para conseguir un buen efecto de blanqueo cuando se lava a temperaturas de 60°C e inferiores, en especial en caso de que la ropa se haya tratado previamente, los detergentes podrán contener también activadores de blanqueo. Debido a su reactividad, en el marco de la presente invención es conveniente formular estos ingredientes en forma de granulados de la invención.

45 Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos que, en las condiciones de perhidrólisis, dan lugar a ácidos peroxocarbónicos alifáticos que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o eventualmente ácidos perbenzoicos. Son idóneos aquellos compuestos del número de átomos de C mencionado, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o eventualmente grupos benzoílo sustituidos.

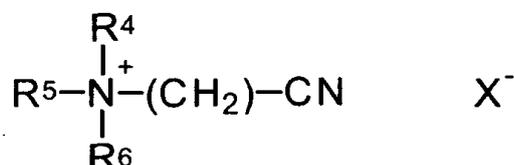
50 Son preferidas las alquilenodiaminas aciladas varias veces, en especial la tetraacetiletilenodiamina (TAED), los derivados de triazina acilada, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el 1,3,4,6-tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los ácidos hidroxycarbónicos acilados, por ejemplo el O-acetilcitrate de trietilo (TEOC), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial anhídrido ftálico, anhídrido isatoico y/o anhídrido succínico, las amidias de ácidos carboxílicos, por ejemplo la N-metilacetamida, los glicólidos, los alcoholes polivalentes acilados, en especial la triacetina, el diacetato de etilenglicol, el acetato de isopropenilo, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y los enolésteres así como la sorbita y la manita acetiladas y sus mezclas (SORMAN), los derivados de azúcar acilados, en especial la pentaacetilglucosa (PAG), la pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetil-lactosa así como la glucomina N-alquilada y la gluconolactona,

- el triazol o los derivados de triazol y/o las caprolactamas y/o derivados de caprolactama divididos en partículas, en especial las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama y la N-acetilcaprolactama. Se utilizan igualmente con preferencia los acilacetales y las acil-lactamas sustituidos con grupos hidrófilos. Pueden utilizarse también combinaciones de activadores convencionales de blanqueo. Pueden utilizarse también los derivados de nitrilos, como la cianopiridina, los "nitrilquats", por ejemplo los N-alquilamonioacetoni-trilos y/o los derivados de cianamida. Los activados preferidos de blanqueo son el 4-(octanoiloxi)-bencenosulfonato sódico, el n-nonanoil- o isononanoil-oxibencenosulfonato sódico (n- o iso-NOBS), el undecenoiloxibencenosulfonato sódico (UDOBS), el dodecanoiloxibencenosulfonato sódico (DOBS), el ácido decanoiloxibenzoico (DOBA, OBC 10) y/o el dodecanoiloxibencenosulfonato sódico (OBS 12), así como el N-metilmorfolino-acetonitrilo (MMA).
- 10 Otros activadores de blanqueo que se emplean con preferencia en el marco de la presente solicitud son los compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, en especial los nitrilos catiónicos de la fórmula



- en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄ sustituido por lo menos por un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN; un resto alquil- o alquenoil-arilo que tiene un resto alquilo C₁₋₂₄, o un resto alquil- o alquenoil-arilo sustituido por un resto alquilo C₁₋₂₄ y por lo menos otro sustituyente sobre el anillo aromático; R² y R³ con independencia entre sí se eligen entre -CH₂-CN, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃, -CH(OH)-CH₂-CH₃ y -(CH₂CH₂-O)_nH en el que n es el número 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y X es un anión.

Con preferencia especial es un nitrilo catiónico de la fórmula



- en la que R⁴, R⁵ y R⁶ con independencia entre sí se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, además R⁴ puede ser también -H y X es un anión, pero se aplica con preferencia que R⁵ = R⁶ = -CH₃ y en especial R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ y son especialmente preferidos los compuestos de las fórmulas (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ o (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, siendo especialmente preferido a su vez entre el grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico de la fórmula (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, en la que X⁻ significa un anión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) y xilenosulfonato.

- Los activadores de blanqueo pueden estar presentes en cantidades comprendidas dentro de los intervalos habituales del 0,01 al 20 % en peso, con preferencia en cantidades del 0,1 al 15 % en peso, en especial del 1 % en peso al 10 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición del detergente o producto de limpieza. Esto deberá tenerse en cuenta durante el diseño de los granulados de la invención destinados a detergentes y productos de limpieza.

- En las formas preferidas de ejecución de la presente invención se trata de granulados de enzimas. Este grupo de por sí consolidado de ingredientes, en función de la especificidad correspondiente, conduce a una mejora de la eficacia limpiadora de los productos en cuestión. Pertenecen a este grupo en especial las proteasas, otras amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas y las oxidoreductasas, por ejemplo las peroxidasas y/o las perhidrolasas, así como, con preferencia, sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto se utilizan con preferencia.

- Los productos provistos de los granulados de la invención contienen las enzimas en cantidades totales comprendidas entre 1 x 10⁻⁸ y el 5 por ciento en peso, referido a la proteína activa. Esto deberá tenerse en cuenta durante el diseño de los granulados de la invención destinados a detergentes y productos de limpieza.

La concentración de proteínas puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA (ácido bicinconínico; ácido 2,2'-biquinilil-4,4'-dicarboxílico) o por el procedimiento del biuret (A.G. Gornall, C.S. Bardawill y M.M. David, J. Biol. Chem. 177, pp. 751-766, 1948).

5 En lo que respecta al uso de los granulados de la invención en detergentes y productos de limpieza, el componente (a) comprende una o más enzimas hidrolíticas y/u oxidorreductasas, con preferencia especial α -amilasas, proteasas, lipasas, cutinasas, hemicelulasas, celulasas, β -glucanasas, oxidasas, catalasas, peroxidasas y/o laccasas, entre ellas con preferencia especial las α -amilasas estabilizadas frente a la oxidación, las proteasas, las lipasas, las cutinasas, las hemicelulasas, las celulasas, las β -glucanasas, las oxidadas, las peroxidasas y/o las laccasas.

10 Son formas preferidas de ejecución de este objeto los granulados de enzimas, en los que la enzima es una enzima individual o una mezcla de las enzimas siguientes: proteasas, amilasas, celulasas, hemicelulasas, oxidasas y perihidrolasas, con preferencia una enzima estabilizada contra la oxidación perteneciente a estos grupos de enzimas.

15 Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Los ejemplos de ello son las subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, las proteasas alcalinas del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas pertenecientes a las subtilisinas, pero en sentido estricto ya no a las subtilisinas, tales como las termitasas, la proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg es un desarrollo posterior que la empresa Novozymes A/S, Bagsværd, Dinamarca, suministra con el nombre comercial de Alcalase[®]. Las subtilisinas 147 y 309 son productos comerciales de la empresa Novozymes que se suministran con el nombre de Esperase[®] o Savinase[®]. De la proteasa del *Bacillus lentus* DSM 5483 (WO 91/02792 A1) se derivan las variantes denominadas BLAP[®], que se han descrito en especial en los documentos WO 92/21760 A1, WO 95/23221 A1, WO 02/088340 A2 y WO 20 03/038082 A2. Otras proteasas utilizables de diferentes *Bacillus* sp. y *B. gibsonii* se han descrito en las solicitudes de patente WO 03/054185 A1, WO 03/056017 A2, WO 03/055974 A2 y WO 03/054184 A1.

25 Otras proteasas utilizables son por ejemplo las que la empresa Novozymes suministra con los nombres comerciales de Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] y Ovozymes[®]; la empresa Genencor con los nombres comerciales de Purafect[®], Purafect[®] OxP y Properase[®]; la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, con el nombre comercial de Protosol[®]; la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, con el nombre comercial de Wuxi[®]; la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, con los nombres comerciales de Proleather[®] y Protease[®] P; y la empresa Kao Corp., Tokyo, Japón, con el nombre comercial de Proteinase K-16.

30 Los ejemplos de amilasas formuladas para la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens* o del *B. stearothermophilus* así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. La enzima del *B. licheniformis* puede adquirirse de la empresa Novozymes con el nombre de Termamyl[®] y de la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] ST. Otros productos de desarrollo posterior de estas α -amilasas son los que la empresa Novozymes suministra con los nombres comerciales de Duramyl[®] y Termamyl[®] ultra, la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] OxAm y la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, con el nombre de Keistase[®]. La empresa Novozymes suministra la α -amilasa del *B. amyloliquefaciens* con el nombre de BAN[®] y la misma empresa Novozymes suministra las variantes derivadas de la α -amilasa del *B. stearothermophilus* con los nombres de BSG[®] y Novamyl[®].

40 Por lo demás cabe destacar para esta finalidad las α -amilasas del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) descritas en la solicitud WO 02/10356 A2 y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948) descrita en la solicitud WO 02/44350 A2. Pueden utilizarse también las enzimas amilolíticas, que pertenecen al ámbito de secuencias de las α -amilasas definido en la solicitud WO 03/002711 A2 y las que se han descrito en la solicitud WO 03/054177 A2. Pueden utilizarse igualmente los productos de fusión de las moléculas mencionadas, por ejemplo las descritas en la solicitud DE 10138753 A1 o las mutaciones puntuales de las mismas.

45 Son también apropiados los desarrollos posteriores de las α -amilasas del *Aspergillus niger* y *A. oryzae*, que la empresa Novozymes suministra con el nombre comercial de Fungamyl[®]. Otros productos comerciales utilizables son por ejemplo la Amilase[®] LT y la Stainzyme[®], esta última también de la empresa Novozymes. Pueden incorporarse también a los granulados de la invención las variantes de estas enzimas que resultan de mutaciones puntuales.

50 Los granulados de la invención pueden contener lipasas o cutinasas, en especial debido a sus actividades desintegradoras de triglicéridos, pero también para generar perácidos "in situ" a partir de compuestos previos de síntesis adecuados. Pertenecen a ellas por ejemplo las lipasas originalmente obtenidas a partir de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o las lipasas resultantes de desarrollos posteriores, en especial las resultantes del intercambio de aminoácidos D96L. La empresa Novozymes por ejemplo las suministra con los nombres comerciales

- de Lipolase[®], Lipolase[®] Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] y Lipex[®]. Por lo demás pueden utilizarse también por ejemplo las cutinasas, que inicialmente se aislaban del *Fusarium solani* pisi y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también las lipasas que la empresa Amano suministra con los nombres de Lipase[®] CE, Lipase[®] P, Lipase[®] B, o bien Lipase[®] CES, Lipase[®] AKG, Bacillis sp. Lipase[®], Lipase[®] AP, Lipase[®] M-AP y Lipase[®] AML. Se pueden utilizar de la empresa Genencor por ejemplo las lipasas o cutinasas cuyas enzimas de partida se aislaban originalmente de la *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solanii*. Como productos comerciales importantes cabe mencionar los preparados suministrados inicialmente por la empresa Gist-Brocades M1 Lipase[®] y Lipomax[®] y y que ahora suministra la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con los nombres de Lipase[®] MY-30, Lipase[®] OF y Lipase[®] PL, así como el producto Lumafast[®] de la empresa Genencor.
- 10 Los granulados de la invención, en especial cuando van destinados al tratamiento de textiles, pueden contener celulasas que, en función de la finalidad de uso, pueden estar presentes en forma de enzimas puras, en forma de preparados enzimáticos o en forma de mezclas, en las que los distintos componentes se complementan con ventaja en lo que respecta a sus distintos aspectos de aportación. Entre estos aspectos aportados se encuentran en especial desde la intensificación de la capacidad de lavado primaria, la capacidad de lavado secundaria del producto (efecto antirredeposición o inhibición del agrisado) y el avivado (efecto sobre el tejido) hasta causar el llamado "lavado a la piedra" (stone washed).

- Una preparación de celulasa fúngica, rica en endoglucanasa (EG) o bien sus desarrollos posteriores es lo que suministra la empresa Novozymes con el nombre comercial de Celluzyme[®]. También los productos de la empresa Novozymes llamados Endolase[®] y Carezyme[®] se basan en la EG de 50 kD o en la EG de 43 kD del *H. insolens* DSM 1800.
- 20 Otros productos comerciales utilizables de esta empresa son el Cellusoft[®] y el Renozyme[®]. Este último se ha descrito en la solicitud WO 96/29397 A1. Las variantes de celulasas que mejoran la capacidad se han descrito por ejemplo en solicitud WO 98/12307 A1. Se pueden utilizar también las celulasas descritas en la solicitud WO 97/14804 A1; por ejemplo la EG de 20 kD de *Melanocarpus* allí descrita, que suministra la empresa AB Enzymes, Finlandia, con los nombres comerciales de Ecostone[®] y Biotouch[®]. Otros productos comerciales de la empresa AB
- 25 Enzymes son la Econase[®] y el Ecopulp[®]. Otras celulasas apropiadas de *Bacillus* sp. CBS 670.93 y CBS 669.93 se han descrito en el documento WO 96/34092 A2, de ellas la empresa Genencor suministra la del *Bacillus* sp. CBS 670.93 con el nombre comercial de Puradax[®]. Otros productos comerciales de la empresa Genencor son el "Genencor detergent cellulase L" y el IndiAge[®] Neutra.

- Los granulados de la invención destinados a detergentes y productos de limpieza pueden contener diversas enzimas en especial para eliminar determinadas suciedades clásicas, que se agrupan en el término de hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, las xantaliasas, las pectinaliasas (= pectinasas), las pectinaestearasas, las pectatoliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululananas y las β -glucanasas. Las mananasas apropiadas son por ejemplo las que suministra la empresa Novozymes con los nombres de Gamanase[®] y Pektinex[®] AR, la empresa AB Enzymes con el nombre de Rohapex[®] B1 L, la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. con el nombre de Pyrolase[®] y la empresa Genencor Int., Inc., Palo Alto, CA, EE.UU. con el nombre de Purabrite[®]. Una β -glucanasa apropiada de un *B. alcalophilus* se ha descrito por ejemplo en la solicitud WO 99/06573 A1. La β -glucanasa obtenida del *B. subtilis* es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre de Cereflo[®].

- Para incrementar el efecto blanqueante, los granulados de la invención pueden contener también oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas (que reaccionan como peroxidasas cuando la concentración de H₂O₂ es baja), peroxidasas, las halo-, cloro-, bromo-, ligno-, glucosa- o mangano-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Cabe mencionar como productos comerciales apropiados las Denilite[®] 1 y 2 de la empresa Novozymes. Sobre sistemas ilustrativos utilizables con ventaja en la perhidrólisis enzimática se remite a la solicitud WO 98/45398 A1. Las colinoxidasas empleables en especial en dicho sistema se han publicado por ejemplo en el documento WO 2004/058955 A2. Las proteasas modificadas para detergentes textiles, que presentan una marcada actividad de perhidrolasas y que en este contexto serían también ventajosas en especial para conseguir un blanqueo suave, se han descrito en la solicitud WO 2004/058961 A1. Un sistema de blanqueo enzimático combinado, formado por una oxidasa y una perhidrolasa se ha descrito en la solicitud WO 2005/124012. Otras perhidrolasas que podrían utilizarse según la invención se han publicado también en WO 2005/056782 A2. De modo ventajoso se añaden también compuestos con preferencia orgánicos, con preferencia especial aromáticos, que interaccionan con las enzimas para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (intensificadores, "enhancer") o para asegurar el flujo electrónico (mediadores) cuando los potenciales redox son muy diferentes entre las enzimas oxidantes y las suciedades.

En el marco de la presente invención son preferidos en especial aquellos granulados que contienen un sistema de blanqueo enzimático de la solicitud de patente internacional WO 2005/124012 o un componente del mismo. Una

forma preferida de ejecución de la invención consiste, pues, en granulados que contienen una porción de un sistema de blanqueo enzimático, que comprende por lo menos una oxidasa y por lo menos una perhidrolasas, dicha oxidasa se elige entre:

- 5 a) colinoxidasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 2 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012 por lo menos en un 76,5%, con mayor preferencia por lo menos en un 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% y con preferencia especial en un 100%,
- 10 b) colinoxidasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 4 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012 por lo menos en un 89%, con mayor preferencia por lo menos en un 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% y con preferencia especial en un 100%,
- 15 c) colinoxidasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 6 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012 por lo menos en un 83,8%, con mayor preferencia por lo menos en un 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% y con preferencia especial en un 100%,
- 20 d) colinoxidasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 28 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012 por lo menos en un 76,4%, con mayor preferencia por lo menos en un 78%, 80%, 82%, 84%, 86%, 88%, 90%, 92%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99% y con preferencia especial en un 100%, y
- 25 e) colinoxidasas según los apartados a), b), c) o d), que pueden obtenerse por una o más sustituciones conservadoras de aminoácidos de una colinoxidasa de los apartados de a) a d) o por derivatización, fragmentación, mutación de delección o mutación de inserción de una colinoxidasa de los apartados de a) a d);
y/o la perhidrolasa elegida entre:
- 30 f) perhidrolasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 26 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012, pero que llevan una o más sustituciones de aminoácidos en las posiciones de la secuencia elegidas entre 11, 15, 21, 38, 50, 54, 58, 77, 83, 89, 93, 96, 107, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 154, 155, 160, 161, 171, 179, 180, 181, 194, 205, 208, 213, 216, 217, 238, 239, 251, 253, 257, 261,
- 35 g) perhidrolasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 26 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012, pero que llevan una o más sustituciones de aminoácidos en las posiciones de la secuencia elegidas entre 11, 58, 77, 89, 96, 117, 120, 134, 135, 136, 140, 147, 150, 161, 208, 216, 217, 238,
- 40 h) perhidrolasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 26 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012, pero que llevan una o más sustituciones de aminoácidos en las posiciones de la secuencia elegidas entre 58, 89, 96, 117, 216, 217,
- 45 i) perhidrolasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 26 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012, pero que llevan una o más sustituciones de aminoácidos elegidas entre T58A o T58Q, L89S, N96D, G117D, L216W y N217D,
- 50 j) perhidrolasas, cuyas secuencias de aminoácidos coinciden con la secuencia de aminoácidos indicada con la SEQ ID NO 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 o 24 en la solicitud de patente internacional WO 2005/124012, con mayor preferencia por lo menos en un 70%, 72,5%, 75%, 77,5%, 80%, 82,5%, 85%, 87,5%, 90%, 92,5%, 95%, 97,5% y con preferencia muy especial en un 100%.

Sobre la descripción de las secuencias recién indicadas de las perhidrolasas se remite a la publicación de la solicitud de patente internacional WO 2005/124012.

- 45 Las enzimas empleadas en los granulados de la invención proceden ya sea originalmente de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* o *Pseudomonas*, y/o se producen por procedimientos biotecnológicos de por sí conocidos a partir de microorganismos apropiados, por ejemplo por hospedantes de expresión transgénica de los géneros *Bacillus* o de hongos filamentosos.

- 50 La purificación de las enzimas en cuestión se realiza de modo más favorable mediante procedimientos ya consolidados, por ejemplo precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, tratamiento con productos químicos, desodorización o combinaciones adecuadas de estos pasos.

De modo similar a la exposición anterior, las enzimas pueden formularse (confeccionarse) según la invención junto con materiales concomitantes, por ejemplo los procedentes de la fermentación o con estabilizadores.

- 55 Entre las enzimas mencionadas son especialmente preferidas aquellas, que son relativamente estables frente a la oxidación o que se han estabilizado por ejemplo mediante mutagénesis puntual. Cabe citar aquí en especial los productos comerciales ya mencionados la Everlase y el Purafect[®] OxP como ejemplos de tales proteasas y el Duramyl como ejemplo de una α -amilasa de este tipo.

5 Esto se aplica en especial a las formas de ejecución de la presente invención, en las que los granulados no están protegidos con un recubrimiento adicional (ver más abajo). En esta forma, los granulados pueden entrar de por sí en contacto con sustancias perjudiciales en especial durante el almacenaje de un detergente o producto de limpieza líquido (aunque en mucha menor medida que si no se han granulado en absoluto o no se han granulado según la invención). Están, pues, en peligro sobre todo las moléculas de enzimas que se hallan próximas a la superficie del granulado, en especial en el caso, en el que una cierta porción del disolvente penetra dentro del granulado (aunque no llegue a desintegrarlo). Es, pues, especialmente ventajoso que las enzimas en cuestión tengan un cierto grado de estabilidad de base frente a la inactivación oxidante.

10 Según la invención es especialmente ventajoso durante la fabricación del granulado (ver más abajo) que se incorpore por mezclado una preparación enzimática líquida, por ejemplo procedente directamente de la obtención por fermentación, en solución acuosa al caldo empleado para fabricar el granulado. Estos preparados de "enzima líquida" son también productos comerciales, en especial de proteasas y amilasas, que se ha diseñado para el uso en detergentes y productos de limpieza. Para fabricar el granulado son adecuadas por ejemplo las preparaciones líquidas de proteasas que tienen un contenido de enzima-proteína del 0,1 al 50 %, con preferencia del 5 al 40%, con preferencia especial del 10 al 35 %. Su concentración puede eventualmente ajustarse mediante procedimientos que los expertos ya conocen (por ejemplo la concentración por evaporación en el rotavapor o la dilución por adición de un tampón) hasta situarla en la concentración apropiada para el procesado posterior.

20 Los granulados de la invención contienen como componentes (b) (adsorbente) uno o varios compuestos elegidos entre el grupo: el talco, el ácido silícico, los óxidos de aluminio, los silicatos, en especial los silicatos laminares y/o los silicatos de aluminio-sodio, las bentonitas y/o los alumosilicatos (zeolitas) y/o el dióxido de titanio y/o el alcohol polivinílico (PVA), en especial PVA parcialmente hidrolizado, con preferencia especial una combinación de dos o tres de tales compuestos.

25 Los alcoholes polivinílicos comerciales, que se suministran en forma de polvos o granulados de color blanco amarillento, tienen grados de polimerización comprendidos aprox. entre 500 y 2500 (pesos moleculares aprox. de 20.000 a 100.000 g/mol) y grados de hidrólisis del 98 al 99 o bien del 87 al 89 % molar, siguen conteniendo una cantidad residual de grupos acetilo. Los alcoholes polivinílicos totalmente saponificados tienen una temperatura de transición vítrea de 85°C y un punto de fusión de 228°C. Los valores correspondientes de los productos parcialmente saponificados (87 - 89%) se sitúan aprox. en 58°C y 186°C, que son valores muy inferiores. Los últimos son los PVA "parcialmente hidrolizados" especialmente apropiados según la invención.

30 Los granulados que llevan estos componentes (b) se caracterizan por un considerable estabilidad y, cuando se emplean en el contexto de una formulación de detergentes y productos de limpieza, por una excelente solubilidad en las condiciones de uso. Esto se confirma con los ejemplos de la presente solicitud.

35 Los granulados de la invención contienen como componentes (c) (ligantes) uno o varios compuestos elegidos entre el grupo: poliácido, polimetacrilato, polivinilpirrolidona, polisacáridos sustituidos, en especial éteres de celulosa, alcohol polivinílico (PVA), en especial PVA parcialmente hidrolizado o PVA etoxilado, un copolímero de los compuestos mencionados, en especial un copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo, con preferencia especial una combinación de dos o tres de estos compuestos.

40 En efecto, los granulados que llevan estos componentes (c) se caracterizan por una estabilidad notable y, cuando se emplean en el contexto de una formulación de detergentes y productos de limpieza, por una excelente solubilidad en las condiciones de uso. Esto se confirma con los ejemplos de la presente solicitud.

Como sustancias apropiadas cabe mencionar a título ilustrativo la polivinilpirrolidona reticulada Collidon CL (producto comercial de la empresa BASF, Ludwigshafen) y los copolímeros de ácido metacrílico-acrilato de etilo Eudragit L100 (empresa Degussa, Frankfurt / M.) y Collicoat MEA (BASF).

45 Las formas preferidas de ejecución de la presente invención son los granulados de la invención que como parte del componente (d) (plastificantes) contienen uno o varios compuestos, elegidos entre el grupo: compuestos orgánicos dispersables en agua o polímeros orgánicos dispersables en agua, en especial el polietilenglicol (PEG), muy en especial el PEG de cadena corta, los ácidos grasos o sales de ácidos grasos, triacetina, citrato de trietilo y/o alcoholes polivalentes, con preferencia un ácido graso o sal de ácido graso, con preferencia especial el estearato sódico y/o oleato sódico.

50 En efecto, los granulados que contiene esta porción del componente (d) se caracterizan por una estabilidad notable y, cuando se emplean en el contexto de una formulación de detergentes y productos de limpieza, por una excelente solubilidad en las condiciones de uso. Esto se confirma con los ejemplos de la presente solicitud.

Las formas preferidas de ejecución de la presente invención son los granulados de la invención que como parte del componente (d) (solubilizantes) contienen uno o varios compuestos, elegidos entre el grupo: sales inorgánicas solubles en agua, monosacáridos, en especial glucosa, oligosacáridos, polisacáridos, en especial celulosa, celulosa compactada o derivados de celulosa, polímeros orgánicos reticulados, en especial polivinilpirrolidona reticulada o poliacrilato reticulado.

En efecto, los granulados que contiene esta porción del componente (d) se caracterizan por una estabilidad notable y, cuando se emplean en el contexto de una formulación de detergentes y productos de limpieza, por una excelente solubilidad en las condiciones de uso. Esto se confirma con los ejemplos de la presente solicitud.

Para facilitar la desintegración de las partículas de granulado de la invención es posible incorporar por mezclado como solubilizantes o incluso como desintegrantes a compuestos muy higroscópicos y/o que se hinchan en contacto con el agua. De este modo se reducen los tiempos de desintegración. Estos compuestos ya son conocidos en la técnica. Se han descrito por ejemplo en el diccionario Römpp (9ª edición, tomo 6, p. 4440) y en el manual Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6ª edición, 1987, pp. 182-184) como auxiliares de desintegración de tabletas, que facilitan la descomposición rápida de las tabletas en agua o en el jugo gástrico y la liberación de los fármacos en una forma resorbible.

Estos materiales, que por su acción se llaman también "explosivos", aumentan de volumen cuando el agua penetra en ellos, con lo cual aumenta su volumen intrínseco (hinchamiento), por otro lado gracias a la liberación de gases puede generarse también una presión que provoca la desintegración de las partículas de granulado en partículas más pequeñas. Los desintegrantes ya conocidos desde antiguo son por ejemplo los sistemas carbonato/ácido cítrico, aunque pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos. Los desintegrantes hinchantes son por ejemplo polímeros sintéticos, por ejemplo la polivinilpirrolidona (PVP) o polímeros naturales o sustancias naturales modificadas, por ejemplo la celulosa, el almidón y sus derivados, los alginatos y los derivados de caseína.

Como desintegrantes preferidos se utilizan en el marco de la presente invención los desintegrantes basados en celulosa.

Otra forma de ejecución de la presente invención se refiere a un granulado de la invención que está recubierto además por un revestimiento monocapa o multicapa (coating).

El recubrimiento adicional sirve en especial para dar una protección añadida a los ingredientes, pero puede cumplir también otros cometidos, por ejemplo retrasar la liberación, mejorar las propiedades del material a granel, por ejemplo reducir la cantidad de polvillo generado, aumentar la estabilidad y/o mejorar el aspecto óptico.

Estos granulados de tipo llamado núcleo/cáscara y los procedimientos y aparatos para su fabricación son de por sí conocidos. El procedimiento de fabricación suele tener también su repercusión en la estructura del recubrimiento. Se encontrará un estudio general de estos procedimientos y aparatos por ejemplo en los manuales "Granulación por pulverización en lecho fluidizado" (Wirbelschicht-Sprühgranulation) de H. Uhlemann y L. Mörl, editorial Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 2000, cap. 14.3 (Revestir), pp. de 461 a 473, y "Procesos de aglomeración: fenómenos, tecnologías, equipo" (Agglomeration Processes. Phenomena, Technologies, Equipment) de W. Pietsch, editorial Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Para fabricar los granulados de la invención puede utilizarse por ejemplo un recubridor de bolas (Turbojet), descrito en la tesis de Karin Wöstheinrich, "Posibilidades de uso del recubridor de bolas Hüttlin HKC 05-TJ recurriendo a simulaciones" (Einsatzmöglichkeiten des Hüttlin-Kugelcoaters HKC 05-TJ unter Einbeziehung von Simulationen), que puede consultarse en internet en la URL <http://w210.ub.uniteuebingen.de/dbt/volltexte/2000/134/index.html> (accesibles desde el 5.4.2005).

En un procedimiento de recubrimiento adecuado se sitúan las partículas de granulado, con preferencia las partículas de enzimas, en una corriente de aire caliente y se pulverizan sobre el material a recubrir con un nebulizador de tipo "top-sprayer". Esto se realiza en condiciones de secado, es decir, 40-45°C, de modo que el producto tenga aprox. 35-38°C y permanezca seco.

Los procedimientos y productos preferidos de este tipo se caracterizan porque las partículas del granulado de enzima se recubren con una emulsión acuosa basada en aceite de silicona.

No menos preferidos son los procedimientos y productos de este tipo caracterizados porque las partículas de granulado enzimático se recubren con una solución polimérica que contiene un pigmento inorgánico.

Se trata por ejemplo de un procedimiento y productos que llevan el componente polimérico PEG, PVA, PVP, almidón, derivados de almidón, celulosa, derivados de celulosa o sus mezclas o sus copolímeros y caolín, TiO₂ y/o antioxidantes como pigmento inorgánico.

5 Para ello puede ser ventajoso utilizar el polímero en forma de solución acuosa, por ejemplo una solución acuosa de PEG. De modo opcional, el recubrimiento puede contener también un tensioactivo, por ejemplo un niotensioactivo que lleve aprox. 80 EO.

Los siguientes procedimientos de recubrimiento y los granulados recubiertos que pueden obtenerse según la invención son con preferencia especial:

- 10 (1.) un recubrimiento pigmentado formado por: (a) del 5 al 70 % en peso (referido al recubrimiento) de un pigmento inorgánico fino, insoluble en agua, (b) del 45 al 90 % en peso de una sustancia orgánica de punto de fusión de 40 a 70°C y (c) hasta un 20 % en peso que mejore la reología; este recubrimiento se ha descrito en el documento EP 944704 B1;
- 15 (2.) se aplica un recubrimiento que contiene una sal metálica polivalente de un ácido graso hidroxilado una o varias veces, insaturado o saturado, lineal o ramificado, que tiene por lo menos 12 átomos de carbono; este recubrimiento se ha descrito en el documento WO 03/020868 A1;
- (3.) se aplica una mezcla de TiO₂, urea y polietilenglicol con un contenido de agua inferior al 50 % en peso; este recubrimiento se ha descrito en la solicitud no publicada DE 102004062326.0;
- 20 (4.) se aplican emulsiones basadas en aceite de silicona, en forma de emulsiones de agua en aceite (W/O), emulsiones de aceite en agua (O/W), emulsiones múltiples (W/O/W) y nano- o microemulsiones;
- 25 (5.) los granulados enzimáticos revestidos de modo resistente a la abrasión según la solicitud no publicada DE 102004062326.0 pueden fabricarse revistiendo las partículas de granulado con una formulación acuosa que contenga urea y eliminando por lo menos una parte del agua por secado. Según esta solicitud es ventajoso separar en primer lugar las fracciones finas del granulado todavía sin recubrir mediante una clasificación neumática de dos pasos y después al resto del granulado una capa muy resistente a la abrasión formada por urea/PEG/TiO₂ y que tiene un contenido de agua inferior al 50%.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención se trata de un granulado recubierto según la invención, cuyo recubrimiento consta en más del 50 % en peso de uno o varios de los compuestos siguientes: sustancias dispersables en agua, polímeros dispersables y/o solubles en agua, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, alcoholes grasos, parafina, poli(acetato de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato, copolímeros de ácido metacrílico-acrilato de etilo, polivinilpirrolidona, éteres de celulosa, alcohol polivinílico y alcohol polivinílico etoxilado.

30

En efecto, tal como se desprende de los ejemplos de la presente solicitud, los granulados de la invención dotados de un recubrimiento polimérico adicional poseen valores elevados de estabilidad.

En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado de la invención recubierto con un polímero, que puede ser un polímero soluble en agua del tipo poliacrilato o un copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo y/o un éter de celulosa del tipo metilcelulosa (MC), hidroxietilcelulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) o carboximetilcelulosa (CMC).

35

En efecto, tal como se desprende de los ejemplos de la presente solicitud, los granulados de la invención dotados de un recubrimiento polimérico adicional poseen valores elevados de estabilidad. En concreto, en el ejemplo 4 se efectúa el recubrimiento con un poliacrilato que es un producto comercial (copolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo (1:1)), que aporta valores sobresalientes de estabilidad. Es igualmente adecuado el polímero comercial suministrado por la empresa BASF con el nombre de Kollicoat MEA.

40

En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado recubierto según la invención, cuyo recubrimiento contiene además una o varias cargas de relleno, elegidas entre el grupo de las partículas inorgánicas, con preferencia silicatos y óxidos de aluminio, con preferencia especial el talco.

45 Estas cargas de relleno pueden servir por ejemplo para modificar la plasticidad del recubrimiento en cuestión y/o de las partículas resultantes, con el fin de mejorar su impermeabilidad a la difusión o de regular la densidad aparente de las partículas.

En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado recubierto según la invención, cuyo recubrimiento contiene además uno o varios agentes de avivado, elegidos entre el grupo: citrato de trietilo, triacetina, alcoholes polifuncionales, en especial 1,2-propanodiol, y polietilenglicol.

50

En efecto, tal como se desprende de los ejemplos de la presente solicitud, los granulados de la invención dotados de un recubrimiento polimérico adicional poseen valores elevados de estabilidad. En concreto, en el ejemplo 4 se

efectúa el recubrimiento con un poliacrilato que es un producto comercial (copolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo (1:1)), al que se agrega además como agente de avivado una porción del 5 % (referido al polímero del recubrimiento). Esto incide positivamente en las procesabilidad del material y en último término repercute en las propiedades ventajosas del granulado recubierto resultante.

- 5 En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado recubierto según la invención, cuyo recubrimiento contiene además un pigmento coloreado, con preferencia el dióxido de titanio.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, los pigmentos de color de la invención sirven para mejorar el aspecto visual del granulado y pueden repercutir también en conjunto positivamente en la plasticidad del material en cuestión. De modo similar, en el contexto de la presente invención, se confieren también al recubrimiento o bien al material de recubrimiento.

En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado recubierto según la invención, cuyo recubrimiento contiene además uno o varios compuestos que actúan como antioxidantes.

- 15 En el contexto de la presente invención, que se ha planteado en especial el cometido de proteger los ingredientes frente a los blanqueantes, es decir, frente a la oxidación, es conveniente y está contemplado en la presente solicitud completar esta función protector del granulado con un efecto protector adicional realizado por el recubrimiento. Por lo tanto, el recubrimiento contiene con ventaja antioxidantes.

20 Los expertos ya conocen los antioxidantes. Es habitual por ejemplo incrementar la estabilidad de las enzimas frente a la descomposición oxidante empleando como antioxidantes reductores que contiene azufre, sulfito sódico y azúcares reductores (ver páginas anteriores). Otros compuestos que cabe mencionar en este punto como apropiados son por ejemplo el ácido ascórbico, el tocoferol, los galatos, los fenoles sustituidos con tiosulfato, las hidroquinonas, la pirocatequina y las aminas aromáticas así como los sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos, fosfonatos y la vitamina E.

- 25 En una forma preferida de ejecución se trata de un granulado recubierto según la invención, dicho recubrimiento supone del 5 al 100 % en peso, con preferencia del 10 al 80 % en peso, con preferencia especial del 15 al 60 % en peso del granulado sin recubrir.

30 Este cometido se refiere al granulado formulado (confeccionado) acabado. En el momento de la fabricación, estos valores pueden ser ligeramente diferentes porque los granulados, incluso después de haberse recubierto, tienen que someterse todavía a un paso de secado. De este modo se reduce la porción de agua no solo del núcleo, sino también del recubrimiento, con lo cual pueden surgir algunas diferencias en relación con el porcentaje de agua que tiene cada una de las dos partes. Esto ocurre por ejemplo cuando se incorporan al núcleo preparaciones enzimáticas relativamente diluidas, es decir, en especial acuosas, o cuando el recubrimiento se realiza con una suspensión acuosa de un material de por sí hidrófobo. En el último caso, el contenido de agua del recubrimiento final es claramente inferior al del núcleo.

- 35 En una forma preferida de ejecución de la presente invención se trata de un granulado de la invención recubierto o sin recubrir, que tiene un tamaño medio de partícula de 100 a 3.000 μm , con preferencia de 200 a 2.500 μm , con preferencia especial de 400 a 2.000 μm .

40 Este tamaño depende por un lado del proceso de fabricación, según lo cual los granulados recubiertos por lo general tienen un diámetro algo mayor que los no recubiertos. Por otro lado se regirá por el ámbito de utilización. Además estos intervalos de tamaños han demostrado ser ventajosos para, en el momento del uso del producto en cuestión, conseguir una desintegración rápida y una liberación rápida de los ingredientes y además para conferir al producto un aspecto estético especial.

45 Además es visualmente más atractivo y también ventajoso en lo que respecta a la manipulabilidad y al perfil de acción constante presentar las partículas del granulado con una distribución de tamaños lo más homogénea posible, tomando en consideración ciertas franjas de variación en función del proceso de fabricación. El tamaño de las partículas puede regularse por variaciones que los expertos ya conocen de los procedimientos aplicados a la fabricación de las partículas, en especial de las partículas sin recubrir. Son preferidos por ejemplo los granulados obtenidos por extrusión, en los que el 90 % de todas las partículas están dentro del intervalo de ± 20 % del tamaño medio. Esto puede regularse con la placa de la boquilla.

- 50 En el caso de granulados obtenidos por el procedimiento del lecho fluidizado son preferidos aquellos, en los que el 90 % de las partículas están dentro del intervalo de ± 50 % del tamaño medio. Esto puede lograrse en último término también por tamizado del material extruido.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención se trata de un granulado de la invención recubierto o sin recubrir que tiene una densidad media de 1,00 a 1,50, con preferencia de 1,02 a 1,30, con preferencia especial de 1,05 a 1,15 g/ml.

5 Los expertos ya conocen las posibilidades de regulación de la densidad y ya se han descrito previamente. La regulación de densidad según la invención es ventajosa para armonizar el granulado con la densidad del producto previsto para el uso. Por ejemplo, los productos líquidos o en forma de gel de la invención contienen (ver más abajo) partículas de granulado que tienen prácticamente la misma densidad que la matriz envolvente, con el fin de evitar tanto la sedimentación como su acumulación en la superficie ("formación de nata").

10 La densidad de los granulados descritos en el ejemplo 4 de la presente solicitud se sitúa en cada caso aprox. en 1,29 g/ml. Otro objeto de la presente invención son los procedimientos de fabricación de tales granulados de la invención

Los procedimientos de fabricación de los granulados de ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza ya son conocidos por los expertos. Aquí se remite a los manuales y exposición referidos en páginas anteriores. Se dispone en especial de un abundante estado de la técnica sobre la fabricación de granulados enzimáticos.

15 Un procedimiento ventajoso, basado en una preparación enzimática líquida, acuosa, concentrada, puede describirse de este modo: se dosifica el concentrado enzimático a una mezcla de una composición relevante según la invención seca, entre pulverulenta y granulada, de modo conveniente preparada previamente. El contenido de agua de la mezcla debería elegirse de tal modo esta, que durante su procesado con herramientas agitadoras y batidoras, pueda convertirse en partículas granuladas, no pegajosas a temperatura ambiente y, durante la aplicación de una presión elevada, pueda deformarse plásticamente y extruirse. La mezcla de gránulos sólidos de buena fluidez puede procesarse seguidamente en principio del modo ya conocido en una amasadora y en la extrusora posterior para formar una masa plástica, lo más homogénea posible, durante esta fase la masa puede calentarse como consecuencia del procesado mecánico a temperaturas comprendidas entre 15 y 80°C, en especial entre 40°C y 60°C, con preferencia entre 45°C y 55°C. Es ventajosa según la invención una temperatura de extrusión inferior a 60°C y una presión de extrusión comprendida entre 30 y 130 bares, en especial entre 50 y 90 bares.

30 El macarrón que sale de la extrusora se conduce a través de un disco perforado y después se corta con una cuchilla a distancias regulares, con lo cual queda troceado en partículas cilíndricas de tamaño definido. De modo conveniente, el diámetro de los orificios del disco perforado se sitúa entre 0,7 y 1,2 mm, con preferencia entre 0,8 y 1,0 mm. Puede ser también ventajoso no cortar de inmediato la masa que sale de la placa de boquilla de la extrusora en el mismo cabezal de la boquilla, sino intercalar un tramo de enfriamiento, de modo que, después de haberlo recorrido, el material extruido entra en un dispositivo de corte.

35 Las partículas obtenidas de este modo pueden secarse seguidamente, redondearse y/o recubrirse. Ha demostrado ser ventajoso esferonizar las partículas cilíndricas que salen de la extrusora y del dispositivo de corte antes de revestirlas, es decir, redondearlas y desbarbarlas en los aparatos adecuados. Se emplea para ello un aparato que consta de un depósito cilíndrico con paredes laterales fijas y estacionarias y junto al fondo una placa de fricción giratoria sobre rodamientos. Los aparatos de este tipo se han generalizado en la técnica con el nombre comercial de Marumerizer[®] que se describe, por ejemplo en los documentos DE 2137042 y DE 2137043. A continuación pueden separarse por tamizado o por clasificación neumática las fracciones de polvillo eventualmente presentes, que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm, en especial inferior a 0,4 mm y también las fracciones groseras que tienen un tamaño superior a 2 mm, en especial superior a 1,6 mm y eventualmente realimentarse al proceso de fabricación. Después de la esferonización se secan las esferillas de modo continuo o por lotes, empleando con preferencia una instalación de secado en lecho fluidizado, con temperaturas de entrada de aire situadas con preferencia entre 35°C y 70°C y en especial con una temperatura de producto no superior a 60°C, hasta lograr el contenido de agua residual deseado, por ejemplo del 2 % en peso al 10 % en peso, en especial del 3 % en peso al 8 % en peso, porcentaje referido al granulado total, en el supuesto de que previamente tuvieran contenidos de agua superiores.

50 Los procedimientos de recubrimiento de granulados ya se han mencionado antes. Para ello hay procedimiento ya conocidos del estado de la técnica, en los que los materiales de recubrimiento se aplican en forma de masa fundida, en especial los que tienen una estructura cerosa (es decir, con puntos de fusión superiores a la temperatura ambiente), o en los que se aplican los materiales de recubrimiento en especial orgánicos en forma de solución en un disolvente orgánico. En todos estos procedimientos se trata de posibles formas de ejecución de la presente invención. Sin embargo, son preferidos aquellos, en los que los materiales de recubrimiento se aplican en forma de solución o suspensión acuosa y opcionalmente el agua sobrante se evapora a continuación. En efecto, de este modo se reduce el riesgo de desnaturalización de las enzimas presentes en las partículas del granulado a temperaturas elevadas o en contacto con los disolventes en cuestión. Es posible que incluso los perfumes presentes puedan disolverse en los disolventes orgánicos y de este modo extraerse de las partículas. Desde el punto de vista ecológico es preferible emplear un recubrimiento cuyo disolvente sea agua.

En el contexto de la presente invención han demostrado ser ventajosos, tal como se desprende de la exposición anterior y también de esta descripción, las siguientes variantes de proceso y en especial en combinación entre sí:

- los procesos de la invención, en los que el adsorbente (b) interviene como sustancial principalmente seca y el componente enzimático (a) se incorpora por mezclado en forma de preparación líquida;
- 5 - los procesos de la invención, en los que el ligante (c) se incorpora al mismo tiempo que el componente enzimático líquido (a), con preferencia en forma de mezcla previa de estos dos componentes entre sí;
- los procesos de la invención, en los que el adsorbente (b) se deposita en una mezcladora o en un aparato de lecho fluidizado y el ligante (b) y el componente enzimático líquido (a) se pulverizan por separado o en forma de mezcla previa, con lo cual se genera un aglomerado de por sí homogéneo;
- 10 - los procesos de la invención, en los que otros sólidos eventualmente presentes se mezclan y se depositan con el adsorbente (b);
- los procesos de la invención, en los que otros materiales líquidos eventualmente presentes se incorporan por mezclado en forma de preparación o preparaciones previas, opcionalmente con mezclado o emulsionado previo junto con los demás componentes líquidos;
- 15 - los procesos de la invención, en los que los ingredientes se extruyen y opcionalmente se esferonizan y/o opcionalmente se recubren.

En una forma preferida de ejecución se trata de procedimientos de la invención, en los que por lo menos un ingrediente líquido en las condiciones del procedimiento se añade por separado durante el proceso de extrusión.

- 20 Esto se aplica por ejemplo en el caso de una preparación líquida del ingrediente sensible (a) a incorporar, en especial de una preparación enzimática líquida. Esta puede dosificarse con un dispositivo separado de dosificación de líquido en cualquier momento a lo largo del procedimiento de extrusión, mientras que los componentes (b), (c) y (d) se introducen en la parte inicial del recorrido del proceso en forma de granulado de buena fluidez o en forma de mezcla de materiales pulverulentos.

- 25 En el contexto de la presente invención han demostrado ser ventajoso, tal como se desprende de las exposiciones anteriores y también de la descripción presente, las siguientes variantes de proceso y en especial la combinación de las mismas y con las ya mencionadas:

- 30 - los procesos de la invención, en los que la densidad de las partículas de granulado obtenidas se ajusta por adición de materiales de densidad mayor o menor como componentes adicionales del adsorbente (a) o como ingredientes adicionales (d) a valores promedio de densidad 1,00 a 1,50, con preferencia de 1,02 a 1,30, con preferencia especial de 1,05 a 1,15 g/ml;
- los procedimientos de la invención para la fabricación de un granulado enzimático recubierto, en los que el material de recubrimiento se pulveriza en un aparato de lecho fluidizado a partir de una solución/suspensión acuosa sobre las partículas a recubrir;
- 35 - los procedimientos de la invención para la fabricación de un granulado enzimático recubierto, en los que el peso total del material de recubrimiento se sitúa entre el 5 y el 100 % en peso, con preferencia entre el 10 y el 80 % en peso, con preferencia especial entre el 15 y el 60 % en peso del peso que tienen las partículas depositadas que se van a recubrir.

Otro objeto de la presente invención son los detergentes y productos de limpieza, que contienen un ingrediente sensible en forma de un granulado de la invención.

- 40 Según la invención se proporcionan detergentes y productos de limpieza sólidos, líquidos o en forma de gel, que contienen ingredientes sensibles, en especial enzimas, con una buena protección frente a otros ingredientes, en especial frente a los blanqueantes. Esta forma de formulación (confección) es en gran medida estable físicamente para el ejercicio de su función protectora. Por otro lado se pone de manifiesto en la utilización, es decir, en el instante de la dilución en un baño acuoso de lavado, un buen comportamiento de liberación, de modo que las enzimas quedan rápidamente disponibles en forma activa y prácticamente sin dejar restos sobre el material lavado.
- 45

- 50 Se entiende por detergente o producto de limpieza en el sentido de la presente invención cualquier tipo de producto de limpieza, tanto los productos concentrados, como los productos que se emplean diluidos, destinados a fines comerciales, en la máquina lavadora o para el lavado o limpieza manuales. Pertenecen a ellos por ejemplo los detergentes para textiles, alfombras o fibras naturales, para los en la presente invención que se emplea el término "detergente". Pertenecen también a ellos por ejemplo los detergentes para lavavajillas o para el lavado manual de las vajillas o los productos de limpieza de superficies duras, como son las superficies de metal, de vidrio, de porcelana, de cerámica, de azulejos, de piedra, las superficies barnizadas, los plásticos, la madera o el cuero; para ellas se emplea en esta invención el término de "producto de limpieza".

Las formas de ejecución de la presente invención abarcan todas las formas de suministro ya consolidadas en el estado de la técnica y/o todas las convenientes para los detergentes y productos de limpieza de la invención. Se cuentan entre ellas en especial los productos sólidos, pulverulentos, eventualmente formados por varias fases, comprimidos o no comprimidos; también pertenecen a ellas por ejemplo: los materiales extruidos, los granulados, las
5 tabletas o bolsas (pouches), envasados tanto en cajas grandes como en porciones.

Además de los granulados, con preferencia de enzimas (ver más arriba), un detergente o producto de limpieza de la invención contiene opcionalmente otros ingredientes, por ejemplo estabilizadores enzimáticos (ver más arriba), tensioactivos, por ejemplo tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o anfóteros, y/o blanqueantes y/o sustancias soporte (builder), así como eventualmente otros ingredientes habituales, entre los que cabe mencionar en especial los si-
10 guientes: otras enzimas, en especial las mencionadas previamente, otros secuestrantes, electrolitos, blanqueantes ópticos, inhibidores del agrisado, inhibidores de la corrosión de la plata, inhibidores de la transmisión de color, inhibidores de espumación, materiales abrasivos, colorantes y/o fragancias, así como ingredientes activos microbianos y/o absorbentes UV.

El granulado enzimático de la invención o fabricado por el procedimiento de la invención se emplea para la fabrica-
15 ción de detergentes y productos de limpieza sólidos, en especial divididos en partículas, que pueden obtenerse por simple mezclado de los granulados enzimáticos con los demás componentes pulverulentos habituales de tales productos. Para la incorporación a los detergentes y productos de limpieza divididos en partículas, el granulado enzimático tendrá con preferencia un tamaño medio de gránulos comprendido entre 0,7 y 2,0 mm. Los granulados de la invención contienen con preferencia menos del 2 % en peso, en especial como máximo un 1,4 % en peso de
20 partículas con tamaño de gránulo fuera del intervalo de 0,4 a 2,0 mm. Sin embargo, el procedimiento no se limita a estos tamaños de partícula, sino que cubre un amplio espectro de tamaños de gránulos correspondiente del ámbito de aplicación, el diámetro medio de partícula (d_{50}) se sitúa normalmente entre 0,1 y más de 2 mm.

En una forma preferida de ejecución de este objeto de la invención se trata de un detergente o producto de limpieza, que es mayoritariamente líquido, en forma de gel o pastoso y, con preferencia, contiene agua.

25 Los productos líquidos o en forma de gel de la invención que contienen blanqueantes son con preferencia detergentes completos para la limpieza textil, que poseen un comportamiento reológico que el usuario percibe como estético y/o una buena facilidad de fabricación.

En las formas preferidas de ejecución de este objeto de la invención se trata de detergentes y productos de limpieza caracterizados por lo siguiente:

30 - tienen un contenido de agua situado con preferencia creciente entre el 5 y el 95, entre el 10 y el 90, entre el 20 y el 80, entre el 30 y el 70, entre el 40 y el 60, entre el 45 y el 55 % en peso y con preferencia muy especial situado en el 50 % en peso,
- contienen una sal inorgánica, con preferencia un sulfato, con preferencia especial el sulfato sódico, en una cantidad del 3 al 30 % en peso, con preferencia del 5 al 20 % en peso, con preferencia especial del 7 al 10 % en peso de la
35 fase líquida, de forma de gel o pastosa y/o
- tienen una densidad de 1,00 a 1,50 g/ml, con preferencia de 1,02 a 1,30 g/ml, con preferencia especial de 1,05 a 1,15 g/ml.

En efecto, mediante la regulación del contenido de agua y/o de electrolito de estos productos y (relacionada con ellos) de su densidad, que los expertos en principio ya conocen, se pueden armonizar las propiedades físico-
40 químicas de estos productos con las propiedades de las partículas del granulado. En cada caso concreto se tendrán que determinar los valores óptimos de la densidad, estructura y comportamiento de disolución de las partículas y del contenido de agua y/o de electrolito y de la densidad de los productos. Para ello hay que prestar atención en especial a que las partículas no se desintegren de modo prematuro. Es ventajosa, deseable en muchos casos y alcanzable de este modo la flotación de las partículas en los productos líquidos.

45 La densidad del producto descrito en el ejemplo 5 de la presente solicitud se sitúa aprox. en 1,094 g/ml, mientras que la de las partículas que se han incorporado al mismo se sitúa aprox. en 1,29 g/ml. Con ello se puede apreciar que las dos densidades no necesariamente tienen que ser idénticas, sino que pueden distanciarse dentro de una cierta franja de valores. En efecto, hay que tener en cuenta otros efectos superficiales (cargas, carácter hidrófilo/hidrófobo, etc.), que se tienen que compensar en cada caso concreto. Además, con el comportamiento reológico de los productos se puede realizar la estabilización de las partículas en flotación. En especial en los productos
50 líquidos o en forma de gel, la existencia de un límite de fluidez proporciona una estabilización eficaz de la fase de las partículas.

En las formas preferidas de ejecución de este objeto de la invención se trata de detergentes y productos de limpieza de la invención que contienen un blanqueante elegido entre el grupo siguiente: un sistema de blanqueo enzimático, un sistema de blanqueo inorgánico, un sistema de blanqueo orgánico o una mezcla de los mismos.

5 Los sistemas de blanqueo utilizables en detergentes y productos de limpieza son conocidos de por sí y ya se han descrito en páginas anteriores. Se han descrito también previamente los sistemas enzimáticos, que pueden añadirse a los productos de la invención en forma granulada según la invención o en cualquier otra forma, en el supuesto de que como resultado se obtenga un granulado de la invención. Puede ser también por ejemplo el sustrato de una enzima de blanqueo (ver más arriba).

10 Según estas exposiciones, las formas de ejecución de este aspecto de la invención son detergentes y productos de limpieza, cuyos blanqueantes son:

- 15 (i) H_2O_2 o un sistema que genere H_2O_2 , en especial el percarbonato,
 (ii) H_2O_2 o un sistema que genere H_2O_2 , en cada caso en combinación con un producto previo de síntesis de un ácido peroxicarboxílico, en especial la tetraacetiltilenodiamina (TAED),
 (iii) un ácido peroxicarboxílico formado previamente, en especial el ácido 1,12-diperdodecanodioico (DPDDA), el ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP), con preferencia especial el PAP o
 (iv) una combinación de (a), (b) y/o (c).

20 En efecto, se trata por un lado de blanqueantes especialmente eficaces (ver más arriba). Por otro lado, en los ejemplos de la presente solicitud se presenta precisamente una formulación de la invención que contiene las partículas en cuestión y además el PAP. Gracias a estos ejemplos se pone de manifiesto la superioridad de la presente invención.

Las formas de ejecución preferidas de este aspecto de la invención son los detergentes y productos de limpieza de la invención: en los que el blanqueante está presente en forma de partículas, con preferencia en forma de partículas recubiertas, dentro del producto líquido o en forma de gel.

25 Las posibilidades de realización de esta idea ya se han descrito en la introducción. Se remite en especial a las solicitudes WO 2004/110610 A1, WO 2004/110612 A1 y WO 2004/110611 A1. Cuando ni los recubrimientos aquí descritos son suficientes por sí solos para estabilizar las enzimas incorporadas en forma líquida, entonces es ventajoso combinar estas posibilidades, de encapsular el blanqueante con los ingredientes sensibles de los granulados de la invención. De este modo se consigue además una mejor protección de los ingredientes sensibles.

30 Las formas de ejecución preferidas de este aspecto de la invención son los detergentes y productos de limpieza de la invención, cuyo ingrediente sensible es una enzima oxidante.

35 De este modo se protege por un lado la enzima oxidante frente a los compuestos que pueden afectarla, por ejemplo frente a tensioactivos muy concentrados de una formulación detergente líquida. Por otro lado, de este modo pueden separarse entre sí por lo menos en gran medida la enzima y el sustrato, con lo cual en el momento de la utilización, es decir, cuando las partículas del granulado revientan por su fuerte dilución con agua, se produce una reacción entre ambos. De este modo no se consume prematuramente el sustrato y continúa estando disponible prácticamente en su totalidad para el uso deseado.

Según las exposiciones anteriores, la presente invención se lleva también a la práctica con las posibilidades apropiadas de uso, para formular (confeccionar) de modo relativamente estable los ingredientes de productos detergentes y de limpieza en forma de granulados.

40 Es, pues, de la invención la utilización según la reivindicación 13.

Es preferido por tanto el uso según la invención en el que el ingrediente sensible del producto de limpieza o detergente es un perfume, un blanqueante óptico, un activador de blanqueo o una enzima, con preferencia una enzima, con preferencia especial una enzima estabilizada frente a la oxidación.

45 Otras formas de ejecución de este aspecto de la invención se desprenden de modo correspondiente de las exposiciones anteriores sobre los granulados de la invención, sus procedimientos de fabricación y/o sobre los detergentes y productos de limpieza.

Otras formas de ejecución de los aspectos de la invención se encontrarán en los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Fabricación del granulado enzimático E1

Con los ingredientes siguientes se fabrica un material extruido (granulado E1):

nº	cantidad (g)	ingrediente
1	80	alcohol polivinílico (viscosidad: 4,5±0,5; índice de saponificación: 270-310 mg de KOH/g; producto comercial Erkol [®] M05/290 de la empresa Erkol, Tarragona, España)
2	140	estearato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
3	20	aluminosilicato sódico (tamaño medio de partícula: 3,5 µm; producto comercial Wessalith [®] P = Wessalith [®] 4000; empresa Degussa, Frankfurt / M., Alemania)
4	80	óxido de aluminio (producto comercial Disperal [®] P3; empresa Sasol, Hamburgo, Alemania)
5	60	dióxido de titanio (empresa Kronos, Leverkusen, Alemania)
6	456	preparación líquida de proteasa (producto comercial que contiene un 95% agua, resto: proteína enzimática pura, estabilizada contra la oxidación por mutagénesis puntual y 1,2-etilenglicol como estabilizador; aprox. 160.000 HPE/g)

- 5 Para ello se prepara una mezcla previa de todas las sustancias pulverulentas y secas de 1 a 5 y con un dosificador de polvo se introducen en una extrusora de doble husillo de tipo 20 / 40D de la empresa Brabender (Duisburg, Alemania) (diámetro de husillo D: 20 mm; longitud de la extrusora: 40 x D, es decir, 800 mm). En la boquilla existe una temperatura de 50°C y una presión de 30 bares; la extrusora trabaja además con un par de giro de 37 Nm y un número de revoluciones de husillo de 100 rpm. Después de una longitud de 12D se realiza la adición del componente líquido 6 con una bomba dosificadora de laboratorio de tipo M5 Lewa Lab (empresa Hermann Ott AG, Leonberg). La proporción de alimentación entre la dosificación del polvo y la dosificación del líquido se sitúa en 13 : 0,6-0,4.

- 15 A continuación se homogeneiza y se plastifica en una longitud de extrusora de 28 x D. Para la formulación (confección) se expulsa la masa enzimática a través de una boquilla de orificios redondos (diámetro 1 mm) en forma de macarrón sobre una cinta transportadora, que, después de un tramo de enfriamiento de 1 m, se acarrea hasta un granulador del tipo 881203, (empresa Brabender). Las partículas cilíndricas resultantes del material extruido se redondean mecánicamente.

- 20 Estos granulados están formados por: (a) hasta aprox. un 5% de enzima pura; los demás componentes están presentes, pues, en las cantidades siguientes: (b) un 36 % en peso del material soporte dividido en partículas, formado por el Wessalith, Disperal y TiO₂, (c) un 18 % en peso de ligante, formado por el PVA, (d) un 31 % en peso de plastificante, formado por el estearato sódico, y aprox. un 10% de agua. Una parte del material soporte dividido en partículas, a saber el TiO₂, que por sí solo suma el 13% del peso total del granulado, sirve también de pigmento de color. La proporción ponderal entre (b) y (c) se sitúa aprox. en 2:1.

Ejemplo 2

Fabricación del granulado de enzima E2

- 25 Con los siguientes ingredientes se forma un material extruido (granulado E2):

nº	cantidad (g)	ingrediente
1	110	alcohol polivinílico (Erkol [®] M05/290)
2	120	estearato sódico (empresa Riedel/Fluka)
3	40	aluminosilicato sódico (Wessalith [®] 4000)
4	40	glucosa
5	80	óxido de aluminio (Disperal [®] P3)
6	40	dióxido de titanio (empresa Kronos)
7	516	preparación líquida de proteasa (del ejemplo 1)

La granulación se realiza como en el ejemplo 1, excepto lo siguiente:

- se mezclan previamente todas las sustancias pulverulentas y secas, es decir, aquí los componentes de 1 a 6, y se introducen en la extrusora;
- 5 - la proporción de alimentación entre la dosificación de polvo y la dosificación de líquido se sitúa en 15 : 0,6-0,4;
- se trabaja con una presión de 5 a 15 bares y
- se ajusta el par de giro a 23 Nm.

10 Estos granulados están formados aprox. por un 5% de enzima pura; los demás componentes están presentes, pues, en las cantidades siguientes: (b) un 31 % en peso de material soporte dividido en partículas, formado por el Wessalith, Disperal y TiO₂, (c) un 22 % en peso de ligante, formado por el PVA, (d) un 24 % en peso de plastificante, formado por el estearato sódico, un 8 % en peso de solubilizante, formado por la glucosa y aprox. un 10% de agua. Una parte del material soporte dividido en partículas, a saber, el TiO₂, que por sí solo suma un 8% del peso total del granulado, sirve también como pigmento de color. La proporción ponderal entre (b) y (c) se sitúa aprox. en 1,4:1.

Ejemplo 3

15 Fabricación de granulados E3, E4 y E5 en lecho fluidizado

Para estos tres granulados se emplean los siguientes componentes de material soporte:

- (E3) aluminosilicato sódico, (nombre comercial Wessalith[®] 4000; fabricante: Degussa, Frankfurt/M., Alemania),
- (E4) PVA parcialmente hidrolizado (nombre comercial Mowiol[®] 4-88; fabricante: empresa Clariant, Frankfurt/M., Alemania) y
- 20 (E5) sulfato sódico

De los tres granulados E3, E4 y E5 se depositan en cada caso 600 g en la instalación de lecho fluidizado de la empresa Fielder-Aeromatic (Bubendorf, Suiza). Después se pulverizan a 60°C con una mezcla de 500 ml de solución de proteasa (Everlase[®] 16 L, empresa Novozymes A/S) y con 500 ml de una solución de un poliacrilato al 10% (copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo (1:1); producto comercial Eudragit[®] L 100-55 de la empresa Röhm, Darmstadt, Alemania; ahora empresa Degussa, Frankfurt / M.), cuyo pH se ha ajustado previamente a 7,2 con una solución concentrada de hidróxido sódico. Se tamiza el granulado resultante para separar las partículas de tamaño 0,6 mm -1,2 mm.

25

30 Además del componente proteasa (aprox. 5 % en peso) y agua (aprox. 10 % en peso), estos granulados contienen también un 78 % en peso del material soporte dividido en partículas (b) (aluminosilicato sódico, PVA o sulfato sódico) y un 7 % en peso del ligante (c) (poliacrilato). La proporción ponderal entre (b) y (c) se sitúa aprox. en 11:1.

Ejemplo 4

Fabricación de granulados recubiertos en lecho fluidizado E3c, E4c y E5c

5 En cada caso se pulverizan a 60°C en una instalación de lecho fluidizado utilizada en el ejemplo 3 900 g de los granulados enzimáticos E3, E4 y E5 fabricados en el ejemplo 3 con 1.800 ml de una solución de Eudragit® L 100-55 al 10 % (ver más arriba), cuyo pH se ha ajustado previamente a 7,2 con una solución concentrada de hidróxido sódico y que como plastificante contiene un 5% de citrato de trietilo (porcentaje referido al peso del polímero). De este modo se obtienen granulados enzimáticos recubiertos, que se tamizan a través de una pantalla de malla 2.000 µm. Reciben los nombres de E3c, E4c y E5c.

10 Los granulados formulados E3c, E4c y E5c llevan, pues, un recubrimiento que supone en cada caso aprox. un 21 del peso del núcleo del granulado. La densidad de los granulados recubiertos se sitúa en cada caso aprox. en 1,29 g/ml.

Ejemplo 5

Fabricación de formulaciones de detergentes completos líquidos

Se fabrican composiciones de detergentes completos líquidos, cuya cantidad en % en peso se refiere en cada caso al contenido de ingredientes activos:

nº	cantidad [% en peso de ingrediente activo]	ingrediente
1	16,5	alquilbencenosulfonato sódico lineal (producto comercial Maranil®; empresa Cognis, Düsseldorf)
2	10	tensioactivo no iónico (etoxilato de alcoholes grasos C ₁₂₋₁₈ (7 EO); producto comercial Dehydol® LT 7; empresa Cognis)
3	1	sal Na ₄ del ácido hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP; Sequion® 10 H 60; empresa Polygon Chemie, Olten, Suiza)
4	3	citrato sódico
5	8	sulfato sódico
6	3	ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP) en forma de granulado (400 - 1.200 µm; producto comercial Eureco® W; empresa Solvay Solexis; Bussi, Italia)
7	3,5	granulados enzimáticos E1, E2, E3c, E4c o E5c
8	0,25	goma xantano; producto comercial TGCS; empresa Jungbunzlauer Xanthan, Pernhofen, Austria)
9	1	perfume
10	0,1	antiespumante de silicona (producto comercial DC 2-3910; empresa Wacker, Múnich)
11	hasta 100	agua

15

Para la fabricación se deposita agua en el recipiente provisto de agitador y se le añade el xantano. Después de hincharse el xantano (30 min) se añade el sulfato. Después se añaden los tensioactivos y el resto de materias primas en el orden indicado, con agitación. Se ajusta el pH a 5,0 ± 0,2 con una solución concentrada de NaOH.

De este modo se obtienen las formulaciones de detergentes líquidos F1 (con E1), F2 (con E2), F3c (con E3c), F4c (con E4c) y F5c (con E5c).

Se determina la densidad de la fase líquida, que se sitúa aprox. en 1,094 g/ml.

Ejemplo 6

5 Fabricación de formulaciones comparativas del estado de la técnica

Se fabrican detergentes completos líquidos con la composición indicada en el ejemplo 5, excepto que como componente 7 se emplean las formas de suministro comercial disponibles de la proteasa, a saber, en cada caso la proteasa Everlase de la empresa Novozymes A/S, Bagsværd, Dinamarca. De este modo se obtienen las siguientes formulaciones comparativas:

10 V1: con un 3,5% de Everlase® 12 T (granulado)

V2: con un 2% de Everlase® 16 L (enzima líquida), compensación de peso en la formulación: agua

Cabe suponer que el recubrimiento de este granulado contiene como ingredientes esenciales el PEG y el dióxido de titanio de conformidad con numerosas descripciones del estado de la técnica, por ejemplo de la solicitud WO 97/39116 A1.

15 Ejemplo 7

Determinación de la estabilidad al almacenaje

20 Las formulaciones F1, F2, F3c, F4c, F5c así como V1 y V2 fabricadas con arreglo al ejemplo anterior se almacenan a una temperatura de 25°C en frascos de vidrio, cerrados herméticamente. Se determina la actividad enzimática después de período de tiempo de 1, 2, 4 y 8 semanas con una aparato denominado "Continuous Flow Analyzer" (empresa Skalar, Erkelenz). Este método se basa en la descomposición de la caseína, la tinción de los productos de hidrólisis con ácido trinitrobenzenosulfónico y su determinación fotométrica. En principio es un método que puede aplicarse también para determinar la actividad de otras proteasas, que no resulte perjudicada por los tensioactivos presentes.

25 En la tabla siguiente se recogen la actividad residual porcentual de la proteasa, referida a la actividad inicial inmediatamente después de la preparación de las muestras, después de los tiempos de almacenaje correspondientes.

muestra	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas
V1	45	30	15	0
V2	0	0	0	0
F1	96	89	77	55
F2	94	87	75	48
F3c	92	87	69	40
F4c	95	88	68	45
F5c	100	89	77	56

Se observa que la enzima depositada en forma líquida en la muestra V2 se inactiva por completo de forma muy rápida debido probablemente al blanqueante presente.

30 El granulado enzimático, que es un producto comercial, de V1 presenta una estabilidad mayor, pero en modo alguno satisfactoria. La granulación y el recubrimiento impiden, pues, de modo insuficiente la incidencia del blanqueante durante el almacenaje. Se observa además en V1 que sus granulados se desintegran con el tiempo.

En cambio, incluso los granulados no recubiertos E1 y E2 se caracterizan por una actividad enzimática persistente durante mucho más tiempo, lo cual de hecho significa una estabilidad enzimática mayor. Esto es notable en especial porque la formulación en cuestión contiene más del 50 % en peso de agua. Ambos granulados permanecen invariables en cuanto a la forma, es decir, no se desintegran.

- 5 Los resultados obtenidos con las formulaciones E3c, E4c y E5c indican que también con la intervención del producto de recubrimiento elegido se puede conseguir una estabilización considerable. La E5c con sulfato sódico como material soporte dividido en partículas del núcleo posee los mejores valores absolutos, seguida por la E4c, que lleva como núcleo un material soporte de PVA. También estos granulados permanecen invariables en cuanto a la forma, es decir, no se desintegran.
- 10 La combinación de E1 (núcleo de granulado con PVA, estearato sódico, aluminosilicato sódico, óxido de aluminio y dióxido de titanio) con un recubrimiento según el ejemplo 4 (poliacrilato/citrato de trietilo) permite obtener un aumento adicional de la estabilidad.

Ejemplo 8

Fabricación del granulado enzimático E6

- 15 Con los ingredientes siguientes se fabrica un material extruido (granulado E6) con arreglo al ejemplo 1.

nº	cantidad (g)	cantidad [% peso]	ingrediente
1	80	13	alcohol polivinílico (viscosidad: 4,5±0,5; índice de saponificación: 270-310 mg de KOH/g; producto comercial Erkol [®] M05/290 de la empresa Erkol, Tarragona, España)
2	80	13	oleato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
3	60	9,7	estearato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
4	60	9,7	sulfato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
5	80	13	polivinilpirrolidona reticulada (producto comercial Collidon [®] CL de la empresa BASF, Ludwigshafen)
6	260	42	preparación líquida de proteasa (producto comercial que contiene aprox. un 10% de proteína enzimática pura, estabilizada contra la oxidación por mutagénesis puntual; resto: agua y 1,2-etilenglicol como estabilizador; aprox. 160.000 HPE/g)

Esta formulación contiene también como nº 6 aprox. un 4,2 % en peso de enzima como ingrediente sensible (a), como nº 1 y 4 juntos un 22,7 % en peso de componente (b), como nº 5 un 13 % en peso de componente (c), como nº 2 y 3 juntos un 22,7 % en peso de plastificantes como parte del componente (d) y como resto predominante: agua.

- 20 Una parte de E6 se recubre a continuación del modo descrito en el ejemplo 4, de ello resulta el granulado recubierto E6c.

Ejemplo 9

Fabricación del granulado enzimático E7

Con los ingredientes siguientes se fabrica un material extruido (granulado E7) con arreglo al ejemplo 1.

ES 2 373 994 T3

nº	cantidad (g)	cantidad [% peso]	ingrediente
1	80	16	alcohol polivinílico (viscosidad: 4,5±0,5; índice de saponificación: 270-310 mg de KOH/g; producto comercial Erkol [®] M05/290 de la empresa Erkol, Tarragona, España)
2	60	12	estearato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
3	80	16	sulfato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
4	80	16	polivinilpirrolidona reticulada (producto comercial Collidon [®] CL de la empresa BASF, Ludwigshafen)
5	200	40	preparación líquida de proteasa (producto comercial que contiene aprox. un 10% de proteína enzimática pura, estabilizada contra la oxidación por mutagénesis puntual; resto: agua y 1,2-etilenglicol como estabilizador; aprox. 160.000 HPE/g)

- 5 Esta formulación contiene, pues, como nº 5 aprox. un 4 % en peso de enzima como componente (a), como nº 1 y 3 juntos un 32 % en peso de componente (b), como nº 4 un 16 % en peso de componente (c), como nº 2 un 12 % en peso de plastificante como parte del componente (d) y como resto predominante: agua.

Una parte de E7 se recubre a continuación del modo descrito en el ejemplo 4, de ello resulta el granulado recubierto E7c.

Ejemplo 10

Fabricación del granulado enzimático E8

- 10 Con los ingredientes siguientes se fabrica un material extruido (granulado E8) con arreglo al ejemplo 1.

nº	cantidad (g)	cantidad [% peso]	ingrediente
1	80	16	alcohol polivinílico (viscosidad: 4,5±0,5; índice de saponificación: 270-310 mg de KOH/g; producto comercial Erkol [®] M05/290 de la empresa Erkol, Tarragona, España)
2	60	12	estearato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
3	60	12	sulfato sódico (empresa Riedel-de Haën / Sigma-Aldrich, Seelze, Alemania)
4	20	4	copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo (producto comercial Eudragit [®] L 100 de la empresa Degussa, Frankfurt/M.)
5	80	16	polivinilpirrolidona reticulada (producto comercial Collidon [®] CL de la empresa BASF, Ludwigshafen)
6	200	40	preparación líquida de proteasa (producto comercial que contiene aprox. un 10% de proteína enzimática pura, estabilizada contra la oxidación por mutagénesis puntual; resto: agua y 1,2-etilenglicol como estabilizador; aprox. 160.000 HPE/g)

Esta formulación contiene, pues, como nº 6 aprox. un 4 % en peso de enzima como componente (a); como nº 1 y 3 juntos un 28 % en peso de componente (b); como nº 4 y 5 un 20 % en peso de componente (c); con el nº 2 un 12 % en peso de plastificante como parte del componente (c); y como resto predominante: agua.

5 Una parte de E8 se recubre a continuación del modo descrito en el ejemplo 4, de ello resulta el granulado recubierto E8c.

Ejemplo 11

Ensayo de desintegración de los granulados enzimáticos

10 Para determinar la velocidad de desintegración de los granulados enzimáticos se someten los granulados E7, E7c, E8, E8c y E5c preparados en los ejemplos anteriores y, para control, también los dos productos comerciales K1 (Purafect® OX4000E; empresa Genencor) y K2 (Everlase® 12T; empresa Novozymes) al siguiente ensayo de desintegración:

15 Se pesa en cada caso 1 g del correspondiente preparado enzimático en un matraz de vidrio de 50 ml y se le añaden 30 ml de una solución de sulfato sódico al 16% y de citrato sódico al 3 % que se ha ajustado previamente a pH 5,0 con ácido sulfúrico del 10 %. Se agita esta mezcla a 23°C durante 24 h con un agitador (vibrador) de laboratorio (Certomat® U, empresa Braun, Melsungen) que gira a 100 revoluciones por minuto. A continuación se filtra la dispersión resultante a través de un tamiz rápido E-D, ancho de malla: 0,28 mm sin aplicar presión y se enjuaga después con 50 ml de agua destilada.

Se seca el tamiz a 35°C durante 48 h y se pesa el granulado retenido sobre el tamiz, su peso se refiere al valor inicial. Las determinaciones se realizan en cada caso por duplicado.

20 Se obtienen los valores siguientes:

granulado	residuo [% en peso]
K1	45
K2	7
E7	60
E7c	70
E8	66
E8c	70
E5c	89

Se observa que el granulado K2 del estado de la técnica arroja un valor mucho pero, es decir, se desintegra en gran medida.

25 El granulado K1 se desintegra en un grado significativamente mayor que el 50%. Se observa además que se disuelve la mayor parte de la capa activa, que contiene la enzima, de estos granulados.

Los granulados E7, E7c, E8, E8c, E5c de la invención presentan valores muy superiores al 50 %, es decir que la mayor parte de los granulados no se desintegra durante el almacenaje (ni tampoco con agitación) en la solución de ensayo. Cumplen, por tanto, los requisitos planteados a la invención.

30 Se observa además una estabilización adicional de los granulados de la invención gracias a la aplicación de un recubrimiento (coating).

REIVINDICACIONES

1. Granulado de un ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza, que contiene los componentes:

(a) el ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza;

5 (b) un 10 - 80 % en peso de un material soporte dividido en partículas, elegido entre el grupo formado por: talco, ácido silícico, óxido de aluminio, silicato, en especial silicato laminar y/o aluminosilicato sódico, bentonita, aluminosilicato, sulfato, dióxido de titanio y/o alcohol polivinílico, en especial alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, con preferencia especial una combinación de dos o tres de estos compuestos;

10 (c) un 3-50 % en peso de un ingrediente distinto de (b) como ligante, elegido entre el grupo: poliacrilato, polimetacrilato, polivinilpirrolidona, polisacárido sustituido, en especial éter de celulosa, alcohol polivinílico, en especial alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado o alcohol polivinílico etoxilado, copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo, con preferencia especial una combinación de dos o tres de estos compuestos, y

(d) opcionalmente otros ingredientes distintos de (b) y (c):

un 0 - 50 % en peso de plastificantes,

un 0 - 50 % en peso de solubilizantes y/o

15 un 0 - 40 % en peso agua, estabilizadores enzimáticos, colorantes, pigmentos de color, sustancias tampón de pH, antioxidantes, compuestos reguladores de la densidad y/u otros ingredientes,

que tiene un índice de desintegración por lo menos del 50% después de 24 horas, determinado en un tamiz de ancho de malla de 280 μm , y en el que los componentes (b) y (c) están presentes en una proporción en % en peso entre (b) y (c) situada entre 1 : 5 y 20 : 1, con preferencia especial entre 1 : 5 y 5 : 1.

20 2. Granulado según la reivindicación 1, que como parte del componente (d) (mejorador de la solubilidad) contiene uno o varios compuestos elegidos entre grupo formado por: una sal inorgánica soluble en agua, monosacárido, en especial glucosa, oligosacárido, polisacárido, en especial celulosa, celulosa compactada o un derivado de celulosa, un polímero orgánico reticulado, en especial la polivinilpirrolidona reticulada o un poliacrilato reticulado.

25 3. Granulado según una de las reivindicaciones 1 ó 2, que está revestido además con una o más capas de recubrimiento, en especial con una, dicho recubrimiento está formado en más del 50 % en peso por uno o varios de los compuestos siguientes: sustancias dispersables en agua, polímero dispersable en agua y/o soluble en agua, ácido graso, sal de un ácido graso, alcohol graso, parafina, poli(acetato de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato, copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo, polivinilpirrolidona, éteres de celulosa, alcohol polivinílico y alcohol polivinílico etoxilado, con preferencia uno que tenga una densidad promedio de 1,00 a 1,50, con preferencia de 1,02 a 1,30, con
30 preferencia especial de 1,05 a 1,15 g/ml.

4. Procedimiento para la fabricación de un granulosos según una de las reivindicaciones 1 a 3, en especial uno, en el que el adsorbente (b) está presente de modo predominante en forma de sustancia seca y el componente enzimático (a) se incorpora en forma de preparado líquido.

35 5. Detergentes y productos de limpieza, que contienen un ingrediente sensible en forma de granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 3.

6. Detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 5, que es predominantemente líquido, en forma de gel o pastoso, con preferencia acuoso, en especial uno que tiene un contenido de agua situado con preferencia creciente entre el 5 y el 95, entre el 10 y el 90, entre el 20 y el 80, entre el 30 y el 70, entre el 40 y el 60, entre el 45 y el 55 % en peso y que con preferencia muy especial tiene un contenido de agua del 50 % en peso.

40 7. Detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 6 que contienen una sal inorgánica en una cantidad del 3 al 30 % en peso, con preferencia del 5 al 20 % en peso, con preferencia especial del 7 al 10 % en peso de la fase líquida, en forma de gel o pastosa.

8. Detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones 6 ó 7 que tienen una densidad de 1,00 a 1,50 g/ml, con preferencia de 1,02 a 1,30 g/ml, con preferencia especial de 1,05 a 1,15 g/ml.

45 9. Detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 5 a 8, que contienen un blanqueante, elegido entre el grupo formado por: un sistema blanqueante enzimático, un sistema blanqueante inorgánico, un sistema blanqueante orgánico o una mezcla de los mismos.

10. Detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 9, cuyo blanqueante es:

(i) H_2O_2 o un sistema que genere H_2O_2 , en especial el percarbonato,

- (ii) H₂O₂ o un sistema que genere H₂O₂, en cada caso en combinación con un producto previo de síntesis de un ácido peroxicarboxílico, en especial la tetraacetiletilenodiamina (TAED),
 (iii) un ácido peroxicarboxílico formado previamente, en especial el ácido 1,12-diperdodecanodioico (DPDDA), el ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP), con preferencia especial el PAP o
 5 (iv) una combinación de (a), (b) y/o (c).
11. Detergentes y productos de limpieza según la reivindicación 9 ó 10, cuyo blanqueante está presente en forma de partículas dentro del producto líquido o de forma de gel, con preferencia en forma de partículas recubiertas.
12. Detergentes y productos de limpieza según una de las reivindicaciones de 5 a 11, cuyo ingrediente sensible es una enzima oxidante.
- 10 13. Uso de los componentes:
- (b) un 10 - 80 % en peso de un material soporte dividido en partículas, elegido entre el grupo formado por: talco, ácido silícico, óxido de aluminio, silicato, en especial silicato laminar y/o aluminosilicato sódico, bentonita, aluminosilicato, sulfato, dióxido de titanio y/o alcohol polivinílico, en especial alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado, con preferencia especial una combinación de dos o tres de estos compuestos;
- 15 (c) un 3-50 % en peso de un ingrediente distinto de (b) como ligante, elegido entre el grupo: poliacrilato, polimetacrilato, polivinilpirrolidona, polisacárido sustituido, en especial éter de celulosa, alcohol polivinílico, en especial alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado o alcohol polivinílico etoxilado, copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo, con preferencia especial una combinación de dos o tres de estos compuestos, y
 (d) opcionalmente otros ingredientes distintos de (b) y (c):
- 20 un 0 - 50 % en peso de plastificantes,
 un 0 - 50 % en peso de solubilizantes y/o
 un 0 - 40 % en peso agua, estabilizadores enzimáticos, colorantes, pigmentos de color, sustancias tampón de pH, antioxidantes, compuestos reguladores de la densidad y/u otros ingredientes,
- 25 para, en una mezcla íntima de estos componentes con un ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza, formar un granulado estos ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza, que tenga un índice de desintegración por lo menos del 50% después de 24 horas y en el que los componentes (b) y (c) están presentes en una proporción en % en peso entre (b) y (c) situada entre 1 : 5 y 20 : 1, con preferencia especial entre 1 : 5 y 5 : 1.