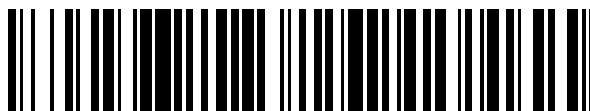


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 013**

51 Int. Cl.:
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
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: **08852613 .2**
96 Fecha de presentación: **14.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2209880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Granulado de un ingrediente sensible de detergentes o productos de limpieza**

30 Prioridad:
21.11.2007 DE 102007056166

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.04.2012

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

72 Inventor/es:
**SCHMIEDEL, Peter;
RYBINSKI VON, Wolfgang;
PADURSCHEL, Petra;
SCHOLL, Elke;
GOMOLKA, Stephan;
BESSLER, Cornelius;
HÖLSKEN, Sören y
GUCKENBIEHL, Bernhard**

74 Agente/Representante:
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 2 378 013 T3

DESCRIPCIÓN

Granulado de un ingrediente sensible de detergentes o productos de limpieza

- 5 La presente solicitud se refiere a granulados ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza. La presente invención se refiere además a procedimientos para la fabricación de dichos granulados, a detergentes y productos de limpieza, que contienen tales granulados, así como a la utilización de los componentes apropiados para la fabricación de dichos granulados.
- 10 Para la formulación (confección) de ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza, en especial de enzimas, en forma sólida existe ya un amplio estado de la técnica. Pertenecen a ellos las partículas o mejor, granulado, que consta de varios ingredientes, que en su conjunto dan lugar a la forma de presentación formulada (confeccionada) del granulado. Para la fabricación de detergentes y productos de limpieza es habitual incorporar los ingredientes más diversos en forma de granulado a los productos en cuestión, por lo general productos sólidos. Un
- 15 desarrollo relativamente nuevo consiste en añadir también los ingredientes sensibles en forma de granulado sólido a los detergentes y productos de limpieza líquidos. En el estado de la técnica se han descrito con frecuencia granulados destinados a detergentes y productos de limpieza, pero solo en casos muy excepcionales se menciona explícitamente que van destinados a productos líquidos. En general se suelen mencionar los detergentes y productos de limpieza sin distinguir conscientemente entre productos líquidos y sólidos. Esto puede atribuirse a que
- 20 los productos líquidos y en forma de gel no se han desarrollado intensamente hasta los últimos años y en los documentos más antiguos del estado de la técnica siempre se habla de productos sólidos. Los granulados desarrollados para productos sólidos en general no son idóneos para la incorporación a productos líquidos, en especial acuosos, porque no son estables en ellos y se desintegran rápidamente por acción del disolvente.
- 25 Para estabilizar los granulados o partículas enzimáticas con otros ingredientes, lo normal en el estado de la técnica es recubrir las adicionalmente con una capa protectora (forro, envuelta, "coating"). Por ejemplo en el documento WO 00/29534 A1 se describe la fabricación de un granulado, en la que se depositan varias capas sobre un núcleo o soporte inerte. De ellas, una puede ser una capa enzimática, que está recubierta obligatoriamente hacia fuera por una o varias capas protectoras. Como capas protectoras de la enzima se describen materiales del tipo dióxido de
- 30 titanio, metilcelulosa (Methocel A 15), polietilenglicol (PEG 600), polivinilalcohol (Elvanol 51-05) y un tensioactivo no iónico especial (Neodol 23-6.5). Según la descripción, estos granulados poseen valores elevados de estabilidad y valores bajos de polvillo. Se afirma la viabilidad del uso en productos líquidos y anhidros o prácticamente anhidros, pero no se demuestra. No se menciona la posibilidad de uso en productos predominantemente acuosos. También en los documentos WO 96/38527 A1 y WO 97/39116 A1 se mencionan recubrimientos que contienen PEG para los
- 35 granulados con capa enzimática.
- En el documento de publicación DE 10 2006 018 780 se describen granulados de un ingrediente sensible de detergentes o productos de limpieza, en los que las enzimas también constituyen un ingrediente de este tipo. Los granulados descritos son similares al granulado descrito en la presente solicitud, pero se diferencian de él por
- 40 características importantes, que son determinantes para una mejor estabilidad de granulado en detergentes y productos de limpieza, en especial en detergentes y productos de limpieza líquidos, a saber, para la elección y combinación de los componentes específicos del granulado.
- Los métodos ya consolidados de formulación (confección) de ingredientes sensibles, en especial de enzimas, destinados a detergentes o productos de limpieza líquidos o en forma de gel, en especial acuosos, no son, pues,
- 45 satisfactorios, ya que son formulaciones líquidas y por tanto químicamente muy sensibles y tiene que prescindirse de una parte de otras sustancias activas que por lo demás son deseables, en especial los blanqueantes, o bien son granulados física o químicamente inestables, o bien las formulaciones solamente pueden estabilizarse con la aplicación de sistemas de recubrimiento laboriosos y por tanto caros.
- 50 En este contexto se plantea el cometido de desarrollar una nueva forma de presentación (confección) mejorada, en especial granulados mejorados, cuyos 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 especialmente acuosos, contra la inactivación, por ejemplo la provocada por
- 55 ingredientes agresivos, en especial blanqueantes. De modo ventajoso debería poder realizarse además de forma económicamente favorable. Es objeto de la invención un granulado de un ingrediente sensible de detergentes o productos de limpieza, que está formado por un núcleo, que contiene:
- (a) el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza,
- 60 (b) un material soporte dividido en partículas y
- (c) como aglutinante el PEG,
- y por un envoltorio o forro, que contiene
- (d) un poliacrilato soluble sensible al pH y
- (e) 1,2-propilenglicol.
- 65

En una forma preferida de ejecución, este granulado se caracteriza porque el núcleo del granulado contiene

del 0,01 al 45 % en peso del ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza,
del 0,1 al 94 % en peso de material soporte dividido en partículas y
del 1 al 20 % en peso de PEG.

5

Una sustancia, que se tome en consideración para varios de estos componentes, solamente se cuenta una vez, de modo que en cada caso de granulado de la invención habrá siempre por lo menos una mezcla de los componentes (a) y (b) y de un componente (c) distinto de los anteriores, que comprende el núcleo de tal granulado. La invención
consiste, pues, en proporcionar granulados de propiedades favorables gracias a la elección de una combinación
apropiada de los componentes (b) y (c), que con ventaja estarán armonizados entre sí y con ventaja especial se
combinarán con un forro muy determinado, formado por los componentes (d) y (e). Durante la incorporación por
dosificación de otros componentes opcionales o de componentes de naturaleza distinta (a) (por ejemplo preparados
enzimáticos de distintos contenidos totales de proteína o de distintos contenidos de agua), se determinará en cada
caso de modo experimental la proporción ponderal óptima entre ellos. Como referencia para la determinación de las
propiedades ventajosas de estabilidad de un granulado de la invención se tomará el ensayo de tamizado, que se
describe en páginas posteriores de la presente solicitud, para determinar el índice de desintegración después del
oportuno almacenaje del granulado de la invención.

10

15

20

25

30

Los granulados de la invención se caracterizan porque son muy estables físicamente en los detergentes o productos de limpieza, en especial también en los detergentes o productos de limpieza líquidos o en forma de gel y muy especialmente en los productos de limpieza o en forma de gel acuosos, y además aportan una protección eficaz contra otros compuestos. Tal como se demuestra con los ejemplos de la presente solicitud, las actividades de los componentes enzimáticos granulados de este modo se mantienen en un nivel elevado durante un tiempo sorprendentemente largo en los productos normalmente líquidos. Se consigue en especial protección contra los blanqueantes que están presentes en tales productos. Además, cuando se emplean en detergentes y productos de limpieza, presentan en el momento de su utilización un buen comportamiento de descomposición y disolución y permite una liberación rápida de las sustancias que contienen, prácticamente sin dejar restos sobre el material objeto del lavado. Por otro lado pueden fabricarse de modo relativamente simple. Estas propiedades ventajosas se derivan de la elección y combinación específicas de los componentes del granulado. Por consiguiente, según la presente invención se producen granulados que no se habían descrito en el documento DE 10 2006 018 780 y que se caracterizan por una estabilidad mucho mejor, si se comparan con el granulado del documento DE 10 2006 018 780. Esto se demuestra también con los ejemplos de la presente solicitud.

35

40

Se entiende por granulado en el sentido de la presente invención una forma de formulación (confección) sólida, en la que varios ingredientes, en este caso, pues, que como núcleo del granulado contiene los componentes (a), (b), (c) y como envoltorio contiene los componentes (d) y (e), se preparan o proporcionan no en forma de polvo, sino en forma de partículas discretas o gránulos de granulado (granalla). En su conjunto, se denominan granulado. Los granulados, en especial los núcleos de granulado, normalmente no poseen una forma geométrica armónica, su superficie puede ser tirando a lisa, desigual o incluso zigzagueante. En muchos casos, esta masa es más o menos porosa. De modo preferido son granulados, cuyos gránulos tienen un tamaño bastante uniforme y/o una forma casi esférica.

45

50

Se entiende por ingrediente sensible (a) de los detergentes o productos de limpieza en el sentido de la presente invención aquel compuesto, que en el contexto de una formulación de detergentes o productos de limpieza contribuye de modo positivo y de por sí deseable a la acción de lavado o de limpieza del producto en cuestión y que puede ver mermado su efecto por la acción por lo menos de otra sustancia de la misma formulación o por otros factores externos (por ejemplo del aire o del material de envase). Se entienden con preferencia por ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza (a) en el sentido de la presente invención:

- las enzimas, que pueden inactivarse por lo menos en parte por ejemplo por los ingredientes blanqueantes;
- las fragancias o perfumes (por ejemplo alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres o compuestos insaturados), que por ejemplo por acción de ingredientes oxidantes pueden convertirse en derivados que tienen un olor distinto o no tienen olor alguno, por ejemplo en los correspondientes ácidos carboxílicos;
- los blanqueantes ópticos (por ejemplo los derivados bifenilo que tienen dobles enlaces condensados, derivados de diaminoestilbena, derivados de cumarina, derivados de tiazolina, etc.), que pueden perder su poder fluorescente;
- activadores de blanqueo, que por una reacción prematura, es decir, durante el mismo almacenaje, pueden reaccionar con el blanqueante de modo el producto en su conjunto pierde parte de su poder blanqueante.

60

En una forma preferida de ejecución de la invención, el granulado se caracteriza, pues, porque el ingrediente sensible (a) de los detergentes o productos de limpieza comprende un perfume, un blanqueante óptico, un activador de blanqueo, una enzima o una mezcla de enzimas. Es también preferido que la enzima o por lo menos una enzima sea una proteasa, amilasa, celulasa, lipasa, hemicelulasa, pectinasa, mananasa, oxidasa o perhidrolasa.

65

Estos ingredientes sensibles preferidos de detergentes y productos de limpieza se ilustran seguidamente con mayor

detalle.

Fragancias

- 5 Se añaden fragancias a los detergentes o productos de limpieza para mejorar la impresión estética de los productos y para ofrecer al consumidor, además de la acción lavadora y limpiadora, un producto "típico e inconfundible" tanto visual como sensorialmente. Puede ser deseable en especial conferir al material a lavar, por ejemplo un material textil, un aroma determinado, que se conserve incluso después de finalizado el proceso de lavado.
- 10 Como fragancias pueden utilizarse compuestos aromáticos individuales, por ejemplo los productos sintéticos del 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. Pertenecen 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 generan una nota aromática atractiva. Estos perfumes pueden contener también mezclas de fragancias naturales, procedentes de fuentes vegetales, por ejemplo la esencia de pino, de naranja, de jazmín, de pachouli, 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 gálbano,
- 15 esencia de láudano y esencia de lavandina), la esencia de flor de naranjo (neroliol), la esencia de monda de naranja y la esencia de madera de sándalo. Normalmente, el contenido de fragancias dentro de los detergentes o productos de limpieza puede llegar hasta el 2 % en peso de la formulación total. Cuando se diseñan los granulados de la invención, destinados al uso en detergentes y productos de limpieza, se tendrá que tomar esto en consideración.

30 Blanqueantes ópticos

- Este grupo de ingredientes, ya consolidado en especial para los detergentes textiles, conduce a una impresión visual del material lavado, que se percibe como positiva. Son idóneos para ello por ejemplo los derivados de bifenilo con dobles enlaces condensados, los derivados de diaminoestilbeno, los derivados de cumarina, los derivados de tiazolina, los derivados de benzoxazol o los derivados de pirazolina. 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
- 35 Ciba suministra con el nombre de Tinopal.

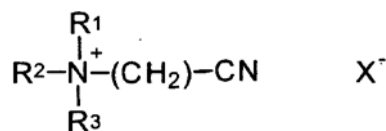
Activadores de blanqueo

- 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.

- Como activadores de blanqueo pueden utilizarse por ejemplo 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 benzoilo sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas aciladas varias veces, en especial la tetraacetiletlenodiamina (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-acilimididas, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial anhídrido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, en especial la triacetina, el diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, el acetonitril-metilsulfato de N-metil-morfolinio (MMA) 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

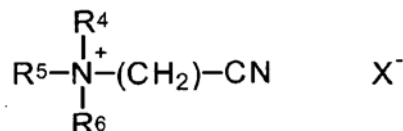
glucamina N-alkilada y la gluconolactona, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama y la N-acetilcaprolactama. Se utilizan igualmente con preferencia los acilacetales y las acil-lactamas sustituidos con grupos hidrófilos. Pueden utilizarse también combinaciones de activadores convencionales de blanqueo.

- 5 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



- 10 en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o alquenilo C₂₋₂₄, un resto alquilo o alquenilo C₂₋₂₄ sustituido por lo menos por un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN; un resto alquil- o alquenil-arilo que tiene un resto alquilo C₁₋₂₄, o un resto alquil- o alquenil-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



- 20 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.

- 30 De forma preferida según la invención además de los activadores de blanqueo o en su lugar pueden utilizarse los catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

- 35 Con preferencia especial se emplean complejos del manganeso en el grado de oxidación II, III, IV o VI, que contienen con preferencia uno o varios ligandos macrocíclicos que tienen grupos funcionales dadores de electrones N, NR, PR, O y/o S. Se emplean con preferencia ligandos que llevan grupos funcionales nitrógeno dadores de electrones. Es especialmente preferido emplear catalizador o catalizadores de blanqueo en los productos de la invención que, ligandos macromoleculares, contengan 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me-TACN), 1,4,7-triazaciclo-nonano (TACN), 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano (Me-TACD), 2-metil-1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano (Me/Me-TACN) y/o 2-metil-1,4,7-triazaciclononano (Me/TACN). Son complejos apropiados de manganeso por ejemplo el [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₂(μ-OAc)₁(TACN)₂](BPh₄)₂, [Mn^{IV}₄(μ-O)₆(TACN)₄](ClO₄)₄, [Mn^{III}₂(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₂, [Mn^{III}Mn^{IV}(μ-O)₁(μ-OAc)₂(Me-TACN)₂](ClO₄)₃, [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me-TACN)₂](PF₆)₂ y [Mn^{IV}₂(μ-O)₃(Me/Me-TACN)₂](PF₆)₂ (en los que OAc = OC(O)CH₃).

- 45 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. Pero, en casos especiales se pueden utilizar también cantidades mayores de activador de blanqueo. Para el diseño de los granulados de la invención, destinados al uso en detergentes y productos de limpieza, esto deberá tenerse en cuenta y aumentar el contenido del activado de blanqueo en el granulado de manera que dicha cantidad de activador esté disponible en la posterior composición del detergente o producto de limpieza.

Enzimas

- 55 En las formas preferidas de ejecución de la presente invención los granulados son granulados de enzimas. Este

grupo de por sí consolidado de ingredientes conduce en función de su correspondiente especificidad a una mejora del poder limpiador de los productos en cuestión. En principio estas enzimas son de origen natural; pero, partiendo de las moléculas naturales, a menudo se dispone de variantes mejoradas para el uso en los detergentes o productos de limpieza, que por consiguiente se podrán utilizar de modo preferido.

5 El componente (a) comprende, pues, una o varias enzimas hidrolíticas y/u oxidorreductasas, con preferencia proteasas, amilasas, en especial α -amilasas, celulasas, lipasas, hemicelulasas, en especial pectinasas, mananasas, β -glucanasas, oxidasas, catalasas, peroxidasas, lacasas, perhidrolasas o mezclas de las mismas, entre ellas de modo también preferido las enzimas estabilizadas a la oxidación de cada tipo de enzima. Las formas especialmente
10 preferidas de este objeto están formadas por granulados enzimáticos, en los que la enzima es una enzima o una mezcla de las siguientes enzimas: proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, hemicelulasas, pectinasas, mananasas, oxidasas, peroxidasas y perhidrolasas, de modo preferido una enzima estabilizada a la oxidación de cada tipo de enzima. Las enzimas estabilizadas a la oxidación son con preferencia aquellas, que están estabilizadas por ejemplo
15 contra la oxidación causada por mutagénesis, en especial por mutagénesis puntual y por tanto las que permanecen activas por más tiempo cuando están sometidas a condiciones oxidantes que la enzima original no estabilizada, a partir de la cual se ha generado la estabilizada.

Son ejemplos de proteasas las del tipo subtilisina, tales como subtilisinas BPN' y Carlsberg, la proteasas PB92, las subtilisinas 147 y 309, las proteasas alcalinas del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas pertenecientes a las
20 subtilasas, pero en sentido estricto ya no a las subtilisinas, tales como las termitasas, la proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7, así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. Son ejemplos de amilasas las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del *B. amyloliquefaciens*, del *B. stearothermophilus*, así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. Por lo demás cabe destacar para este fin a las α -amilasas del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la
25 ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948). Los granulados de la invención pueden contener lipasas o cutinasas, en especial por sus actividades de descomposición de triglicéridos, pero además para generar perácidos "in situ" a partir de productos previos de síntesis apropiados. 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 los aminoácidos D96L.
30 Los granulados de la invención, en especial cuando se destinan al tratamiento de textiles, pueden contener celulasas o endoglucanasas (EG), según la finalidad de uso en forma de enzimas puras, en forma de preparados enzimáticos o en forma de mezclas, en las que los distintos componentes se complementan mutuamente con ventaja en lo referente a sus distintos aspectos de acción. Entre estos aspectos de acción se encuentran en especial desde la intensificación de la capacidad de lavado primaria, la capacidad de lavado secundaria del producto (efecto
35 antirredeposición o inhibición del agrisado) y el avivado (efecto sobre el tejido) hasta causar el llamado "lavado a la piedra" (stone washed). Algunos ejemplos de celulasas formuladas según la invención se basan en las EG de 50 kD, o bien en las EG de 43 kD del *Humicola insolens*, en especial del *Humicola insolens* DSM 1800. Pueden utilizarse también por ejemplo las EG de 20 kD del *Melanocarpus* y las celulasas del *Bacillus* sp. CBS 670.93 y CBS 669.93. Para eliminar determinadas suciedades problemáticas, los granulados de la invención pueden contener otras
40 enzimas que se agrupan en las llamadas Hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, las pectinaliasas (= pectinasas), las pectinesterasas, las pectatoliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanasas y las β -glucanasas. Las hemicelulasas especialmente preferidas según la invención son las mananasas.

Para incrementar el efecto blanqueante, los granulados de la invención pueden contener también oxidorreductasas,
45 por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas (que reaccionan como peroxidasas cuando la concentración de H_2O_2 es baja), peroxidasas, las halo-, cloro-, bromo-, ligno-, glucosa- o mangano-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Los granulados de la invención pueden contener además perhidrolasas. Como ejemplos ventajosos utilizables de perhidrolasa enzimática se remite a las solicitudes WO 98/45398 A1, WO 2005/056782 A2 y WO 2004/058961 A1. En el núcleo del granulado, los ingredientes sensibles de los detergentes o
50 productos de limpieza estarán presentes en una concentración del 0,01 al 45 % en peso y con mayor preferencia del 0,1 al 40 % en peso, del 0,5 al 35 % en peso y del 0,75 al 30 % en peso. En el caso de una preparación enzimática, este dato se refiere a la parte de sustancia seca de la enzima pura. La concentración de proteína (también la de una enzima que se formule según la invención) puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el proceso BCA (ácido bicinónico; ácido 2,2'-biquinolil-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).

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

60 Se entiende por material soporte dividido en partículas (b) en el sentido de la presente invención es un material sólido a temperatura ambiente, pulverulento o dividido en partículas antes de su incorporación a los granulados de la invención, que es químicamente inerte hasta el punto que, en las condiciones de obtención, procesado y almacenaje del granulado, no reacciona con ningún otro de los ingredientes del granulado o producto en un grado que perjudique la eficacia de los granulados en su conjunto. Por su estructura, es capaz de retener sobre su superficie
65 líquidos o sustancial pastosas o en forma de gel hasta una cierta cantidad, de modo en el contexto de la presente

invención pueden considerarse también como adsorbente.

Pertencen a estos materiales las sustancias inorgánicas, por ejemplo las arcillas, los silicatos o sulfatos, en especial el talco, el ácido silícico, los óxidos metálicos, en especial los óxidos de aluminio, los silicatos, en especial los silicatos laminares, el silicato de aluminio y sodio, las bentonitas y/o los silicatos de aluminio (zeolitas) y/o el dióxido de titanio. Pertencen también a estos materiales las sustancias orgánicas, en especial los polímeros orgánicos, por ejemplo el alcohol polivinílico (PVA), en especial el PVA por lo menos parcialmente hidrolizado. Es especialmente ventajoso que el material soporte (b) dividido en partículas tenga una utilidad adicional, por ejemplo una función de sustancias soporte (builder) o una función de agente desintegrante durante la utilización del detergente o producto de limpieza, que contiene un granulado de la invención. El material soporte (b) dividido en partículas es con preferencia una forma de almidón, de almidón derivatizado, de celulosa o de celulosa derivatizada o una combinación de los mismos. Es también preferido un granulado de la invención caracterizado porque el material soporte dividido en partículas es una harina, en especial harina de trigo, almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de patatas o una combinación de los mismos.

El material soporte dividido en partículas está presente en el núcleo del granulado de la invención en una concentración del 0,1 al 94 % en peso y con mayor preferencia del 2 al 90 % en peso, del 5 al 85 % en peso, del 10 al 82 % en peso y del 20 al 80 % en peso.

Tal como se ha mencionado anteriormente es especialmente ventajoso que estos compuestos actúen de modo complementario como desintegrantes (intensificadores de solubilidad) y de este modo mejoren la solubilidad del granulado en el momento, en el que los granulados tienen que desintegrarse realmente, a saber, en el momento de la utilización del producto que los contiene. En efecto, los detergentes y productos de limpieza se emplean en general en forma diluida, es decir, en un baño acuoso de lavado. En este momento de gran dilución con agua y eventualmente de cambio del valor del pH, el envoltorio (forro, coating) se hace permeable y el agua penetra en el interior del granulado por difusión, que a raíz de ello revientan y liberan su contenido, de modo que este contenido puede iniciar su acción. Se este modo se acortan los tiempos de desintegración de las partículas de granulado.

Las sustancias que, por su acción se denominan también "explosivos", aumentan su volumen a raíz de la penetración del agua, con lo cual por un lado puede aumentar el volumen propio (hinchamiento) y por otro lado puede generarse una presión a raíz del desprendimiento de gases, que provoca la desintegración de las partículas de granulado, formándose partículas de menor tamaño. Son desintegrantes conocidos por ejemplo los sistemas de carbonato/ácido cítrico, pero pueden utilizarse también otros ácidos orgánicos.

Con la adición opcional de otros intensificadores de solubilidad puede seguir mejorándose este proceso de desintegración. Estos intensificadores de solubilidad adicionales estarán presentes en una porción ponderal del 0 al 50 % en peso, porcentaje referido al peso del granulado de la invención. Se eligen con preferencia entre el grupo siguiente: sales inorgánicas solubles en agua, monosacáridos, con preferencia glucosa, oligosacáridos, polímeros orgánicos, con preferencia las polivinilpirrolidonas reticuladas o poliácridatos reticulados. Como ejemplo de polivinilpirrolidona reticulada apropiada cabe mencionar la polivinilpirrolidona reticulada Collidon CL (producto comercial de la empresa BASF, Ludwigshafen). Otros ejemplos de polímeros orgánicos utilizables según la invención son los copolímeros de ácido metacrílico-acrilato de etilo Eudragit L 100 (empresa Degussa, Frankfurt/Main) y Collicoat MEA (BASF). Como intensificadores de solubilidad de efecto hinchante son también apropiados los compuestos naturales (eventualmente modificados), por ejemplo la celulosa y el almidón y sus derivados, los alginatos o los derivados de caseína.

En el marco de la presente invención se emplean como desintegrantes preferidos los desintegrantes basados en la celulosa, que al mismo tiempo actúan como materiales soportes divididos en partículas.

De este modo puede realizarse también una regulación temporal de la liberación de los diversos ingredientes de un detergente o producto de limpieza, que contiene un granulado de la invención, por ejemplo haciendo que el ingrediente granulado no se disuelva hasta un momento algo posterior al de la disolución de uno o varios de los demás ingredientes del producto. Es posible en especial que las enzimas granuladas entren en acción en un momento temporal posterior al de la entrada en acción de los blanqueantes contenidos en el producto, de modo que una parte del blanqueante ya haya reaccionado dentro del baño de lavado y ya no afecte con tanta intensidad a la enzima. Obviamente y de modo similar es posible también retrasar la entrada en acción del blanqueante o del activador de blanqueo.

Como aglutinantes de los granulados de la invención se emplea el polietilenglicol (PEG). De modo sorprendente y contra todas las enseñanzas del estado de la técnica se ha comprobado que el PEG en el granulado de la invención, es decir, tomando en consideración las posibilidades de combinación con los componentes (a), (b), (d) y (e), en especial la combinación con los componentes (a) y (b), la combinación con el componente (b) solo y la combinación con los componentes (d) y (e) puede utilizarse como aglutinante de modo especialmente ventajoso, aunque en el estado de la técnica se ha descrito como aglutinante no especialmente ventajoso para los granulados. En especial la combinación con los componentes (d) y (e) se traduce en una idoneidad ventajosa del PEG como aglutinante. En

especial las enseñanzas de la publicación de patente DE 10 2006 018 780 se apartan de esta realidad. En contra de esta opinión, el PEG es extraordinariamente apropiado como aglutinante de un granulado de la invención, es decir, los granulados de la invención que tienen el PEG como aglutinante poseen las propiedades ventajosas deseadas, en especial son más estables en los detergentes y productos de limpieza de la invención. En lo que respecta a los granulados obtenidos es, pues, esencial indicar qué combinaciones de ingredientes se utilizan, en especial qué combinaciones de los ingredientes (b) y (c) se utilizan. Se obtienen granulados especialmente ventajosos cuando se combinan uno o varios almidones o derivados de almidón como material soporte (b) dividido en partículas con el PEG como aglutinante (c).

10 En el núcleo del granulado de la invención estará presente el PEG como aglutinante en una concentración del 1 al 20 % en peso, con preferencia del 2 al 15 % en peso.

15 En otra forma preferida de ejecución de la invención, el granulado se caracteriza porque el ingrediente sensible (a) de los detergentes o productos de limpieza es una enzima o una mezcla de enzimas y porque la enzima o la mezcla de enzimas está presente junto con un compuesto que tiene un efecto estabilizador de las enzimas.

20 Tales compuestos, que en la presente solicitud se denominan también estabilizadores enzimáticos, están contenidos en especial en el granulado provisto de enzimas como ingredientes adicionales preferidos. Sirven en especial durante el almacenaje como protectores contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida en especial la inhibición de la proteólisis, sobre todo cuando los productos también contienen proteasas. Los granulados preferidos de la invención (o productos; ver más abajo) contienen estabilizadores para este fin.

25 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 provistos de grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, meta o para, en especial el ácido 4-formilfenil-borónico (4-FPBA), o bien las sales y ésteres de los compuestos mencionados. A este respecto, el 4-FPBA constituye una forma especialmente preferida de ejecución de la invención. Para este fin se emplean también aldehídos peptídicos, es decir, oligopéptidos que tienen un extremo C reducido, en especial los que obtienen a partir de 2-50 monómeros. Entre los inhibidores peptídicos reversibles de proteasas cabe mencionar entre otros el ovomucoide y la leupeptina. Son también apropiados para ello los inhibidores peptídicos específicos reversibles de la proteasas subtilisina así como las proteínas de fusión de proteasas e inhibidores peptídicos específicos. Como estabilizadores enzimáticos son también apropiados los fosfatos. Se pueden utilizar para ello con preferencia especial por ejemplo el fosfato de dibutilo y el fosfato de difenilo. Estos compuestos son también inhibidores reversibles de proteasas y, por ello, son apropiados como estabilizadores enzimáticos. Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di-, trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de dichos ácidos. Son también indicados para este fin los alcoxilatos de amidas de ácidos grasos con grupos terminales cerrados. También algunos ácidos orgánicos empleados como sustancias soporte (builder) pueden utilizarse adicionalmente para estabilizar enzimas. Los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, el etilenglicol, propilenglicol, sorbita o difosfato de glicerina son otros estabilizadores enzimáticos empleados con frecuencia para contrarrestar los factores físicos. Se emplean también sales cálcicas y/o magnésicas, por ejemplo el acetato cálcico o el formiato cálcico. Los oligómeros de poliamidas 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 las preparaciones enzimáticas entre otros contra los factores físicos o las oscilaciones del pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliaminas actúan al mismo tiempo como estabilizadores enzimáticos y como inhibidores de la transferencia de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxialquilenos C₈-C₁₈ lineales. También los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar a los componentes enzimáticos de los productos de la invención y pueden intensificar adicionalmente su acción. Los compuestos nitrogenados reticulados cumplen con preferencia una doble función: como agentes de liberación de suciedad y como estabilizadores enzimáticos. Un polímero hidrófobo no iónico estabilizará en especial una celulosa que también esté presente. Los reductores y antioxidantes aumentan la estabilidad de las enzimas contra la descomposición oxidante; para ello son habituales por ejemplo los reductores azufrados, por ejemplo el sulfito sódico y el azúcar reductor.

60 Se utilizan con preferencia especial combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, combinaciones de ácido bórico o borato con sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras. La acción de los estabilizadores péptido-aldehído se intensifica de modo favorable por la combinación con ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles y todavía más con la acción adicional de cationes bivalentes, por ejemplo de iones calcio. También los estabilizadores fosfato pueden formar parte de una combinación de estabilizadores.

65 Pueden estar también presentes los componentes de medios de fermentación resultantes de la obtención de enzimas y no separados por completo y/o las sustancias acompañantes, que ejercen una acción estabilizadores en

la enzima o las enzimas.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el granulado se caracteriza porque contiene además un o varios compuestos que actúan como sistema tampón o medios de ajuste del pH. Como sistema tampón y de ajuste del pH es especialmente preferido un compuesto elegido entre el grupo formado por los carbonatos, los hidróxidos, los fosfatos, los boratos, los ácidos carboxílicos o sus sales, en especial por ejemplo el citrato. En efecto, los granulados que llevan estos componentes se caracterizan por una estabilidad notable y, en caso de utilizarse en el contexto de una formulación de detergente o producto de limpieza, una excelente solubilidad en las condiciones de uso.

Tal como se ha mencionado previamente, los granulados de la invención presentan un envoltorio (forro, recubrimiento). Los términos envoltorio, forro, recubrimiento se consideran sinónimos en la presente solicitud.

Este envoltorio sirve en especial para dar una protección suplementaria a los ingredientes, pero puede cumplir también otros cometidos, por ejemplo retrasar la liberación, mejorar las propiedades del material a granel, por ejemplo disminuyendo el porcentaje de polvillo, aumentar la estabilidad la estabilidad y/o mejorar el aspecto visual. Los granulados de la invención presentan un envoltorio formado por un poliacrilato soluble sensible al pH y el 1,2-propilenglicol.

El poliacrilato soluble, sensible al pH, es con preferencia un poliacrilato, un polimetacrilato o un copolímero de ácido metacrílico y acrilato de etilo. Los poliacrilatos solubles, sensibles al pH, especialmente preferidos según la invención son los productos comerciales Eudragit[®] suministrados por la empresa Degussa (Frankfurt/Main). En concreto es un copolímero (1:1) de ácido metacrílico y acrilato de etilo, el producto comercial Eudragit[®] L 100-55. En efecto, tal como se desprende de los ejemplos de la presente solicitud, los granulados de la invención poseen mejores valores de estabilidad. En concreto, en el ejemplo 1 se realiza un recubrimiento con un copolímero poliacrilato de este tipo (copolímero (1:1) de ácido copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etilo), que aporta valores excelentes de estabilidad. También es indicado para ello el polímero comercial Kollicoat MEA de la empresa BASF. Según la invención pueden utilizarse también con preferencia las combinaciones o las mezclas de poliacrilatos solubles sensibles al pH. El poliacrilato soluble sensible al pH o las mezclas de los mismos se sitúan entre el 1 y el 600 % en peso y con mayor preferencia entre el 2 y el 500 % en peso, entre el 4 y el 400 % en peso, entre el 5 y el 300 % en peso, entre el 7 y el 200 % en peso y con preferencia especial entre el 10 y el 100 % en peso en el granulado, porcentaje referido al peso del núcleo del granulado.

Un poliacrilato sensible al pH posee diversas propiedades, en especial una solubilidad distinta en función del pH. La sensibilidad al pH de los poliacrilatos favorece la solubilidad del granulado en el momento, en el que los granulados tienen que desintegrarse realmente, a saber, en el momento de la utilización del producto que los contiene. En efecto, los detergentes y productos de limpieza se utilizan habitualmente en forma diluida, a saber, en forma de baño acuoso de lavado. En este momento de dilución intensa con agua, el pH varía, lo cual provoca un cambio en la solubilidad del envoltorio. Esto facilita la liberación del ingrediente o de los ingredientes de los granulados, de modo que estos pueden entrar ya en acción.

El 1,2-propilenglicol actúa como plastificante. Además contribuye a la estabilidad del granulado de la invención. De modo opcional, el granulado de la invención puede contener además uno o varios plastificantes más. Son preferidos estos plastificantes opcionales, elegidos entre el grupo formado por el citrato de trietilo, la triacetina, otros alcoholes polifuncionales y el polietilenglicol. En concreto, en el ejemplo 1 se genera un recubrimiento que, como plastificante, contiene el 1,2-propilenglicol. Esto ha tenido efectos positivos en la procesabilidad y en la estabilidad del material y, por tanto, a fin de cuentas en las propiedades ventajosas del granulado recubierto resultante. El plastificante o las mezclas de plastificantes suponen una cantidad situada entre el 1 % y el 100% y con mayor preferencia entre el 10% y el 90%, entre el 20% y el 80%, entre el 30% y el 70% y también con preferencia entre el 40% y el 60% del poliacrilato en cuestión. De modo especialmente preferido, la cantidad existente de plastificante se sitúa en el 50 % de la cantidad del poliacrilato soluble sensible al pH presente, de modo que la proporción entre plastificante y poliacrilato se sitúe con preferencia especial en 1:2.

En el supuesto de que el poliacrilato soluble sensible al pH y/o el plastificante sean mezclas, entonces los porcentajes anteriores se refieren a la mezcla de poliacrilatos o a la mezcla de plastificantes y no se refieren por separado a cada sustancia individual.

Considerando los datos anteriores, un granulado de la invención se diseñará con preferencia de modo que el envoltorio tenga un peso situado entre el 1,5 y el 900 % en peso, con mayor preferencia entre el 3 y el 750 % en peso, entre el 6 y el 600 % en peso, entre el 7,5 y el 450 % en peso, entre el 10,5 y el 300 % en peso y con preferencia especial entre el 15 y el 150 % en peso del núcleo del granulado. Esta proporción ponderal entre envoltorio y núcleo del granulado ha demostrado ser especialmente ventajosa para la estabilidad del granulado. Este dato se refiere al granulado formulado (confeccionado) final. En el momento de la fabricación, estos valores pueden ser ligeramente diferentes, porque los granulados después del recubrimiento se someten todavía a un paso de

5 secado. Con ello se reduce el contenido de agua, no solo del núcleo sino también del recubrimiento, con lo cual pueden surgir diferencias en la relación de los contenidos de agua entre sí. Tal es el caso, por ejemplo, cuando se incorporan al núcleo preparados enzimáticos relativamente diluidos, es decir, de un contenido especialmente elevado de agua, o cuando se realiza el recubrimiento con una suspensión acuosa de un material de por sí hidrófobo. En el último caso, el contenido de agua del envoltorio final resultante es claramente inferior al del núcleo.

10 En una forma preferida de ejecución de la invención, el granulado de la invención se caracteriza porque el envoltorio tiene un grosor de capa medio por lo menos de 10 μm . El grosor de capa se sitúa con mayor preferencia por lo menos en 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm ó 60 μm , pero puede adoptar también grosores de 70 μm , 80 μm , 90 μm ó 100 μm . Un grosor de capa mínimo medio suficiente es necesario o ventajoso para la estabilidad del granulado.

15 El granulado de la invención puede tener más de un envoltorio. Otra forma preferida de ejecución de la invención consiste, pues, en que el granulado esté caracterizado porque tiene un segundo envoltorio. Se entiende por tal, por ejemplo, que se aplican varios envoltorios sobre el material del núcleo, que pueden tener composiciones diferentes. Se entiende también por este término que un envoltorio tenga varias capas, que pueden ser diferentes por ejemplo por tener composiciones diferentes. La diferencia de los envoltorio puede deberse, pues, por ejemplo a su composición y/o a su distancia media con respecto al núcleo del granulado y/o por el orden de su aplicación sobre el granulado. Los grosores de capa antes descritos y los datos de cantidad se refieren al envoltorio existente en cada caso, es decir, en el caso de haber dos o más capas de envoltorio, cada capa puede tener el grosor indicado o bien puede estar presente en la cantidad indicada.

20 En una forma preferida de ejecución de la invención, el granulado se caracteriza porque el segundo envoltorio contiene más del 10 % en peso de PEG. Hay que distinguir entre la porción de PEG en el núcleo del granulado y la porción de PEG en el envoltorio.

25 A continuación se describen otros ingredientes opcionales del recubrimiento del granulado. Ahora no se distingue entre los diferentes envoltorios, es decir, cada uno de los envoltorios puede contener estos ingredientes.

30 Un envoltorio puede tener además una o varias cargas de relleno, elegidas entre el grupo de las partículas inorgánicas, con preferencia el silicato, el ácido silícico, el dióxido de titanio, o el óxido de aluminio, con preferencia especial el talco. Estas cargas de relleno pueden servir por ejemplo para influir en la plasticidad del recubrimiento en cuestión y/o de las partículas resultantes en conjunto, para mejorar su impermeabilidad a la difusión o para regular la densidad aparente de las partículas. Además, cada envoltorio, es decir, también el segundo y los posteriores envoltorios del granulado, puede contener plastificantes, que se eligen entre el grupo formado por: el citrato de trietilo, la triacetina, los alcoholes polifuncionales, en especial el 1,2-propanodiol, y el polietilenglicol. El envoltorio de un granulado de la invención puede contener además pigmentos coloreados, con preferencia el dióxido de titanio. Los pigmentos coloreados sirven según la invención para mejorar el aspecto visual de los granulados y pueden repercutir de modo positivo en conjunto sobre la plastificada del material en cuestión. El envoltorio de un granulado de la invención puede contener además uno o varios compuestos que actúen como antioxidantes. En el contexto de la presente invención, en el que se ha planteado en especial el objetivo de proteger los ingredientes contra los blanqueantes, es decir contra la oxidación, es conveniente y la presente solicitud así lo contempla completar esta función protectora del granulado con una protección adicional aportada por el recubrimiento. Este contendrá, por tanto, de modo ventajoso antioxidantes. 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. 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.

50 Los granulados de la invención tienen con preferencia un tamaño medio de partícula de 100 a 4.000 μm , con preferencia de 200 a 2.500 μm , con preferencia especial de 400 a 3.000 μm . Se ha demostrado que estos intervalos de tamaños son ventajosos para conseguir una desintegración y liberación rápidas de los ingredientes en el momento de la utilización de los productos en cuestión y además para conferir al producto un aspecto estético especial. 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. 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. En los granulados fabricados por el procedimiento de recubrimiento en lecho fluidizado, son preferidos aquellos, en los que el 90 % de las partículas se sitúa dentro del intervalo de ± 50 % del tamaño medio. Esto puede asegurarse también en último término mediante el tamizado de los materiales extruidos.

65 Índice de desintegración como indicador de estabilidad de los granulados de la invención

En el sentido de la presente invención se entiende por desintegración la descomposición visible macroscópicamente de los gránulos que forman el granulado. No se alude a un eventual ligero hinchamiento de los gránulos del granulado, que esencialmente no merma la actividad de los ingredientes granulados, dentro de un entorno muy acuoso o el desprendimiento de partículas menores por separado, que puede observarse de todas formas en el granulado de la invención. Está también en armonía con la invención que surja un ligero arranque de material que eventualmente se observa en forma de materia en suspensión dentro de una preparación líquida o en forma de gel que contenga las partículas de la invención o que produce un ligero enturbiamiento. Lo decisivo es que después del período de tiempo del almacenaje en cuestión todavía se pueda hablar de un granulado discreto, que puede distinguirse a simple vista como fase sólida dividida en partículas propiamente dicha, en especial de la solución de sulfato sódico/citrato sódico que se emplea como referencia según la invención.

Se entiende por almacenaje en el sentido del ensayo descrito a continuación la conservación de la mezcla en cuestión a una temperatura constante de 23°C durante por lo menos 24 h y con preferencia especial durante por lo menos 30 h, 36 h, 42 h, 48 h, 3 días, 4 días, 5 días, 6 días y con preferencia especial durante por lo menos 7 días. El almacenaje se realiza en un recipiente cerrado, en el que no se ha realizado el vacío, cerrado herméticamente al aire exterior, cuyo volumen de fase aire no es superior al volumen del líquido. El almacenaje se realiza en un sistema tampón acuosa, formado por un 16 % de sulfato sódico y un 3 % de citrato sódico, de pH 5,0 ± 0,1 (referencia).

Para la comprobación experimental de si después de este período de tiempo (después del almacenaje) no ha tenido lugar desintegración alguna según la invención, se someten los granulados de la invención a un ensayo de tamizado para determinar la humedad que contienen. Se deposita el granulado en su totalidad sobre el tamiz, sin aplicar ni presión ni vacío, el tamiz tiene un ancho de malla inferior al tamaño del granulado, de modo que este quede retenido sobre dicho tamiz. El ancho de malla puede ser por ejemplo de 280 µm. El tamiz puede enjuagarse con una solución compuesta por igual de sulfato sódico/citrato sódico y después enjuagarse con agua destilada. La ejecución de este ensayo se describe en el ejemplo 5, en el que durante la incubación se realiza además una agitación por sacudidas de bajo velocidad, lo cual no es absolutamente necesario según la invención. Según la invención se habla de no desintegración cuando, después del secado del residuo que queda sobre el tamiz, más del 50 % en peso de la masa de partículas pesada inicialmente (antes de agitar la solución) queda retenido sobre el tamiz. Con mayor preferencia se retiene sobre el tamiz más del 60, 70, 80, 90 % y con preferencia muy especial más del 95% de la masa de partículas pesada inicialmente.

El índice de desintegración de las partículas en cuestión se define como el cociente de la masa de partículas retenida sobre el tamiz (residuo) por la masa de partículas pesada inicialmente y se indica como % en peso de residuo, dicho residuo se determina después del almacenaje de las partículas recién descrito. El valor numérico del índice de desintegración será tanto más elevado, cuantas menos partículas se desintegren durante el período de almacenaje y no queden retenidas sobre el tamiz. Según la invención no hay 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 especial en más del 95%.

La solución de la invención puede aplicarse a todos los ingredientes sensibles indicados en el contexto de la presente invención (componente (a)). En efecto, todos ellos están en el fondo amenazados de igual manera, en especial por la oxidación, y se protegen según la invención en principio de igual manera.

En una forma especial de ejecución de los granulados enzimáticos, el grado de desintegración puede referirse no al grado de conservación 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 introducir las 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.

Procedimiento de fabricación de los granulados

Otro objeto de la presente invención son los procedimientos de fabricación de un granulado de la invención. 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 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 de extrusión ya conocidos. Según la invención es ventajosa 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. El material que sale de la extrusora se obliga a pasar por un disco perforado, se corta con una cuchilla separadora, que lo trocea en forma de 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 separar (cortar) inmediatamente la masa que sale de la placa perforada de la extrusora, sino pasarla por un tramo de enfriamiento intermedio, después del cual tiene lugar la granulación en un dispositivo cortador. Seguidamente las partículas obtenidas pueden secarse, redondearse (esferonizarse) y/o recubrirse. El secado se realiza con preferencia empleando una instalación de lecho fluidizado, con temperaturas de entrada de aire comprendidas con preferencia entre 35°C y 70°C y en especial con una temperatura de producto no superior a 60°C hasta conseguir el contenido residual de humedad deseado, por ejemplo entre el 2 % en peso y el 10 % en peso, en especial entre el 3 % en peso y el 8 % en peso, porcentajes referidos al peso total del granulado.

Según la invención es especialmente ventajoso durante la fabricación del granulado que se incorpore por mezclado la preparación enzimática líquida, procedente por ejemplo de la fermentación inmediatamente anterior, en solución acuosa, al caldo de la fabricación de los granulados. En una forma preferida de ejecución de la invención se procesa por tanto el aglutinante PEG (componente (c) al mismo tiempo que el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza, en especial la enzima, con preferencia en forma de una mezcla previa de estos dos componentes entre sí. De modo sorprendente se ha demostrado que el procesado simultáneo de estos componentes permite conseguir granulados especialmente estables. Para la fabricación de los granulados son indicados por ejemplo las preparaciones enzimáticas líquidas que tienen un contenido de proteína de enzima del 0,1 al 50 %, con preferencia del 5 al 40%, con preferencia especial del 10 al 35 %.

Los procedimientos de recubrimiento de granulados ya son conocidos por el estado de la técnica. Por ejemplo, los materiales de recubrimiento, en especial los que tienen una estructura y/o consistencia cerosa (es decir, que tienen puntos de fusión superiores a la temperatura ambiente), pueden aplicarse en forma de masa fundida. Los materiales de recubrimiento en especial orgánicos se aplican 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 los ingredientes sensibles contenidos en las partículas de granulado, en especial las enzimas, 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 una forma preferida de ejecución de la invención, el procedimiento se caracteriza porque en un aparato de lecho fluidizado se pulveriza el material de envoltorio en solución/suspensión acuosa sobre las partículas a recubrir. Para ello 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.

En otra forma preferida de ejecución de la invención, el procedimiento se caracteriza porque el peso total del material de recubrimiento, que forma el envoltorio exterior, se sitúa entre el 1,5 y el 900 % en peso, con mayor preferencia entre el 3 y el 750 % en peso, entre el 6 y el 600 % en peso, entre el 7,5 y el 450 % en peso, entre el 10,5 y el 300 % en peso y con preferencia especial entre el 15 y el 150 % en peso del núcleo del granulado. Tal como se ha descrito anteriormente para los granulados, esta proporción ponderal entre el envoltorio y el núcleo del granulado, es decir, del granulado sin recubrir, se ha demostrado que es especialmente ventajosa para la estabilidad del granulado resultante.

En una forma de ejecución muy especialmente preferida de la invención, el procedimiento se caracteriza porque se realiza una neutralización del poliacrilato con amoníaco. Esto ha demostrado ser especialmente ventajoso, porque el amoníaco posiblemente se evapora durante el proceso de recubrimiento y de este modo el polímero recupera su forma de ácido insoluble. De ello se derivan mejoras muy notables para la estabilidad des granulados.

Otro objeto de la invención lo constituyen los detergentes o productos de limpieza que contienen el granulado de la invención, ya descrito en páginas anteriores. Según la invención se proporcionan detergentes y productos de limpieza sólidos, líquidos o en forma de geles, que contienen los ingredientes sensibles, en especial las enzimas, bien protegido contra otros ingredientes de la formulación, en especial contra los blanqueantes. La forma de presentación (confección) del granulado de la invención es físicamente muy estable para el desempeño de la función protectora. Por otro lado durante la aplicación, es decir, en el momento de la dilución con el baño acuoso de lavado, despliega un buen comportamiento de liberación, de modo que los ingredientes sensibles, en especial las enzimas, quedan rápidamente disponibles en forma activa y prácticamente no dejan residuos sobre el material lavado. El

detergente o producto de limpieza es con preferencia líquido, gel o pastoso y en especial acuoso. Es también preferido que dicho detergente o producto de limpieza se caracterice por tener un contenido de agua que se sitúa entre el 5 y el 95, con mayor preferencia 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 en el 50 % en peso.

5 En otra forma preferida de ejecución de la invención, el detergente o producto de limpieza presenta una densidad comprendida entre 1,00 y 1,50 g/ml, con preferencia entre 1,02 y 1,30 g/ml, con preferencia especial entre 1,05 y 1,15 g/ml. Además un detergente o producto de limpieza de la invención puede contener una sal inorgánica, con preferencia un sulfato, con preferencia especial el sulfato sódico, este puede estar presente en una cantidad del 3 al 10 30 % en peso, con preferencia del 5 al 20 % en peso, con preferencia especial del 7 al 10 % en peso, dentro de la fase líquida, la fase gel o bien la fase pastosa. En efecto, mediante la regulación del contenido de agua y/o de electrolito del detergente o producto de limpieza pueden ajustarse también las propiedades físico-químicas de las partículas del granulado. Puede conseguirse con ventaja, de modo muy deseado y asequible por este método de suspensión (flotación) de las partículas en dicho medio líquido, medio gel o medio pastoso. En cada caso concreto 15 se tendrán que determinar experimentalmente por un lado los valores óptimos de la densidad, estructura y comportamiento de disolución de las partículas de granulado y por otro lado el contenido de agua y/o de electrolito y la densidad de los productos. Para ello hay que prestar atención en especial a que las partículas no se desintegren de modo prematuro.

20 Obviamente, los granulados de la invención pueden utilizarse también con ventaja en los detergentes y productos de limpieza sólidos.

En el caso de los granulados de enzimas, los productos dotados de los granulados de la invención contienen las enzimas con preferencia en una cantidad total comprendida entre 1×10^{-8} y el 5 por ciento en peso, porcentaje referido a la proteína activa. Esto deberá tenerse en cuenta en el momento de diseñar los granulados destinados al uso en los detergentes y productos de limpieza. 25

Otra forma preferida de ejecución de la invención son los detergentes o productos de limpieza que contienen además un agente 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. 30

Los blanqueantes para el uso en detergentes y productos de limpieza ya son de por sí conocidos. Por lo tanto a continuación se describen con mayor detalle los blanqueantes o sistemas ventajosos según la invención. Entre los compuestos blanqueantes, que liberan H_2O_2 en el agua, los más importantes son el percarbonato y el perborato, en especial el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Pueden utilizarse también 35 blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, p.ej. el peróxido de dibenzoílo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos.

Los blanqueantes se emplean con preferencia en combinación con activadores de blanqueo, en especial con los activadores de blanqueo ya descritos previamente. Esta combinación produce de modo ventajoso un mejor efecto de blanqueo. Son preferidos según la invención los detergentes o productos de limpieza que contienen con preferencia del 1 al 35 % en peso, con mayor preferencia del 2,5 al 30 % en peso, con preferencia especial del 3,5 al 20 % en peso y en especial del 5 al 15 % en peso de blanqueante, con preferencia de percarbonato sódico. 40

45 En las formas especialmente preferidas de ejecución de la invención, el detergente o producto de limpieza contiene un blanqueante, que es:

- (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 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 (i) y/o (ii) y/o (iii).

55 Otros blanqueantes que pueden utilizarse según la invención son los sistemas blanqueantes enzimáticos o químico-enzimáticos. Para ello se hace reaccionar un sustrato apropiado con la enzima correspondiente, de modo que se genere peróxido de hidrógeno. Este puede activarse seguidamente por vía enzimática o química. Viceversa, el peróxido de hidrógeno liberado químicamente puede activarse con un sistema enzimático y convertirse en una forma activa. Una forma preferida de ejecución de este aspecto de la invención son los detergentes y productos de 60 limpieza de la invención en los que el ingrediente sensible es una enzima oxidante. De este modo por un lado se protege la enzima oxidante de los compuestos que la pudieran atacar, por ejemplo los tensioactivos muy concentrados de una formulación detergente líquida. Por otro lado de este modo pueden separarse en gran manera la enzima y el sustrato, con lo cual solamente podrá tener lugar una reacción entre ambos después de reventar las partículas del granulado en el momento de una fuerte dilución con agua. De esta manera el sustrato no se consume prematuramente y queda disponible prácticamente en su totalidad para el uso deseado. Por ejemplo, en la solicitud 65

WO 2005/124012 se describe un sistema de blanqueo enzimático combinado, formado por una oxidasa y una perhidrolasa.

5 Con arreglo a las exposiciones anteriores, la presente invención puede llevarse también a la práctica con las opciones apropiadas de utilización que permiten formular de modo relativamente estable los ingredientes sensibles de detergentes y productos de limpieza en forma de granulados. Otro objeto de la invención es, pues, el uso de los componentes siguientes:

- 10 (a) un ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza
 (b) un material soporte dividido en partículas,
 (c) el PEG como aglutinante,
 (d) un poliacrilato soluble sensible al pH y
 (e) el 1,2-propilenglicol,

15 para la fabricación de un granulado recubierto de este ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza. Este uso se caracteriza con preferencia porque el núcleo del granulado contienen del 0,01 al 45 % en peso del ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza, del 0,1 al 94 % en peso del material soporte dividido en partículas y del 1 al 20 % en peso de PEG.

20 Otras formas de ejecución de este aspecto de la invención derivan en la forma adecuada de las exposiciones anteriores, a las que se remite explícitamente, de los granulados de la invención, de su procedimiento de fabricación y de los detergentes y productos de limpieza, que los contienen.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención con mayor detalle, pero que no se limita a dichos ejemplos.

25

Ejemplos

Ejemplo 1: fabricación de los granulados de enzimas de la presente invención

30 Por extrusión se fabrica un granulado del núcleo de la invención, que tiene la composición siguiente:

- 5% de almidón de trigo hinchado
 20% de formulación acuosa de enzima (Everlase[®], Novozymes)
 30% de almidón de maíz
 35 6% de PEG 4000
 4% de sacarosa
 10% de Arboce[®] (J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co. KG, Rosenberg)
 20% de harina de trigo
 5% de agua

40

Se extruye el material a través de una boquilla de 1,5 mm, se corta en caliente, se redondea y se seca. Después del secado, el granulado del núcleo sigue teniendo una humedad residual de aprox. el 6 %. De ello resulta que el granulado de la invención tiene la siguiente composición de ingredientes:

- 45 6% de almidón hinchado de trigo
 7% de enzima (Everlase[®], Novozymes)
 35% de almidón de maíz
 8% de PEG 4000
 6% de sacarosa
 50 13% de Arboce[®] (J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co. KG, Rosenberg)
 24% de harina de trigo

A continuación se forra el núcleo con un envoltorio formado por:

- 55 16,7% de TiO₂
 16,7% de PEG 12000
 agua hasta completar el 100%

60 en una instalación de lecho fluidizado. Se pulveriza sobre el granulado del núcleo un 10% de esta solución de recubrimiento.

Seguidamente se reviste el material en una instalación de lecho fluidizado con otra capa de envoltorio. La solución pulverizada está formada por:

15% de Eudragit L 100 de Degussa
7,5% de 1,2-propanodiol
4,9% de una solución de amoníaco al 33%

- 5 De esta solución se pulveriza un 200%, porcentaje referido al material del núcleo. De ello resulta que el envoltorio tiene un grosor de capa de aprox. 70 µm.

Ejemplo 2: fabricación de un detergente de la invención

- 10 Para los ensayos comparativos se emplea una formulación base de detergente líquido acuoso, de pH $5,0 \pm 0,2$. Se mezclan 98 partes en peso de este detergente líquido con 2 partes en peso del granulado de enzima del ejemplo 1 de la invención. El detergente resultante de la invención se denomina a continuación E1. La concentración práctica de uso de este detergente en un baño de lavado se sitúa aprox. en 5 g/l.

- 15 Ejemplo 3: fabricación de formulaciones comparativas del estado de la técnica

Para las formulaciones comparativas se incorporan las enzimas a las formulaciones base de detergentes líquidos del ejemplo 2 realizando diversas variantes (confecciones). En el caso presente se emplea la proteasa Everlase[®] en formulaciones ya conocidas del estado de la técnica. Se preparan las composiciones siguientes:

- 20 V1: 2% de Everlase 12 T (granulado)
V2: 2% de Everlase 16 L (enzima líquida)
V3: 2% de un granulado recubierto según el ejemplo 4 (muestra E4c) del documento DE 10 2006 018 780, que se prepara del modo siguiente:

- 25 Para este granulado comparativo V3 se emplea como componente de material soporte el PVA parcialmente hidrolizado (nombre comercial Mowiol[®] 4-88; fabricado por la empresa Clariant, Frankfurt/M., Alemania). En una instalación de lecho fluidizado de la empresa Fielder-Aeromatic (Bubendorf, Suiza) se depositan 600 g y 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 (copolímero (1:1) de ácido metacrílico y acrilato de etilo) al 10 %, producto comercial Eudragit[®] L 100-55 de la empresa Röhm, Darmstadt, Alemania; actualmente empresa Degussa, Frankfurt/M.), que previamente se ajustado a pH 7,2 con una solución concentrada de hidróxido sódico. Se tamiza el granulado resultante para obtener partículas de tamaño comprendido entre 0,6 y 1,2 mm.

- 35 Además del componente proteasa (aprox. un 5 % en peso) y agua (aprox. un 10 % en peso), este granulado contiene, pues, un 78 % en peso del material soporte (b) dividido en partículas y un 7 % en peso del aglutinante poliacrilato.

- 40 A 900 g de este granulado se le añaden por pulverización a 60°C en una instalación de lecho fluidizado 1.800 ml de una solución al 10% de Eudragit[®] L 100-55 (ver más arriba), que previamente se ha ajustado a pH 7,2 con una solución concentrada de hidróxido sódico y a la que como plastificante se le ha añadido un 5 % de citrato de trietilo (porcentaje referido al peso del polímero). De este modo se obtienen granulados de enzima recubiertos, que se tamizan en un tamiz de 2.000 µm. El granulado contiene, pues, un envoltorio, que totaliza aprox. un 21 % del peso del núcleo del granulado. La densidad del granulado recubierto se sitúa en cada caso aprox. en 1,29 g/ml.

- 45 Ejemplo 4: comparación de la formulación de la invención con las formulaciones comparativas

- 50 Los materiales de las formulaciones E1 y V1, V2 y V3 se incorporan en las temperaturas indicadas en la tabla siguiente a la formulación del ejemplo 2. Después de períodos de tiempo de 0, 1, 2, 4 y 8 semanas se determina la actividad enzimática con un aparato del tipo "Continuous Flow" (empresa Skalar/Erkelenz). Este método se basa en la descomposición de la caseína, la coloración de los productos de hidrólisis con ácido trinitrobenzenosulfónico y determinación fotométrica. En la tabla siguiente se recogen la actividad residual porcentual de la proteasa, porcentajes referidos a la actividad inicial inmediatamente después de la preparación de las muestras y después de los correspondientes tiempos y temperaturas de almacenaje:

55

muestra/T	valor inicial	1 semana	2 semanas	4 semanas	8 semanas
V1/25°C	100%	45	30	15	0
V2/25°C	100%	0	0	0	0
V3/25°C	100%	95	88	68	45
E1/30°C	100%	n.d.	99	92	52

Se pone de manifiesto que la enzima líquida de V2 se inactiva por completo en el tiempo más corto, presumiblemente por acción del blanqueante PAP. El granulado enzimático V1, producto comercial, presenta una

estabilidad mayor, pero en modo alguno satisfactoria. Con la formulación E1 de la invención se consiguen datos de estabilidad al almacenaje convincentes, a pesar de una temperatura elevada de almacenaje, incluso cuando se compara con la muestra V3.

5 Además, el granulado enzimático de esta formulación de la invención cuando se diluye con agua (5 g/l) a la concentración de utilización se disuelve mucho mejor que el granulado V3. El presente material después de 5 min ya se ha desintegrado en un 90 %, mientras que para el material V3 tienen que pasar 15 min para que dejen de observarse restos groseros, flocados.

10 Ejemplo 5: ensayo de desintegración de granulados enzimáticos

Con el granulado del ejemplo 1 se realiza el siguiente ensayo de desintegración:

15 En un matraz de vidrio de 50 ml se pesan en cada caso 1 g de la preparación enzimática correspondiente y se le añaden 30 ml de una solución que contiene un 16 % de sulfato Na y un 3 % de citrato Na, cuyo pH se ha ajustado a 5,0 con ácido sulfúrico del 10 %. Se agita esta mezcla a 23°C durante 24 h en un agitador de laboratorio (Certomat® U, empresa Braun, Melsungen) con una velocidad de 100 revoluciones por minuto. A continuación se filtra la dispersión tratada de este modo a través de un tamiz rápido de tipo E-D, anchura de malla = 0,28 mm, sin aplicar presión alguna y se enjuaga con 50 ml de agua destilada.

20 El tamiz se seca a 35°C durante 48 h, se pesa el granulado retenido sobre el tamiz y se compara con el valor inicial. En cada caso se realizan las determinaciones por duplicado.

25 Los granulados de la invención no presentan esencialmente desintegración, es decir, tienen un índice de desintegración claramente superior al 50 %. Esto significa que la mayor parte de los granulados después del almacenaje (e incluso con agitación) no se desintegra en la solución de ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Granulado de un ingrediente sensible de detergentes o productos de limpieza formado por un núcleo que contiene
- 5 (a) el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza, en especial un perfume, un blanqueante óptico, un activador de blanqueo, una enzima o una mezcla de enzimas, en el que con preferencia o por lo menos una enzima es una proteasa, una amilasa, una celulasa, una lipasa, una hemicelulasa, una pectinasa, una mananasa, una oxidada o una perhidrolasa,
- 10 (b) un material soporte dividido en partículas, en especial uno que se elige entre el grupo formado por el almidón, la celulosa, la celulosa derivatizada o combinaciones de los mismos, o uno que es una harina, en especial una harina de trigo, almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de patata o una combinación de los mismos,
- (c) el PEG como aglutinante,
- y por un envoltorio que contiene
- 15 (d) un poliacrilato soluble sensible al pH y
- (e) el 1,2-propilenglicol.
2. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el núcleo del granulado contiene del 0,01 al 45 % en peso del ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza, del 0,1 al 94 % en peso de material soporte dividido en partículas y del 1 al 20 % en peso de PEG.
- 20 3. Granulado según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza (a) es una enzima o una mezcla de enzimas y la enzima o la mezcla de enzimas está presente junto con un compuesto, que tiene efecto estabilizador para las enzimas.
- 25 4. Granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque contiene uno o varios compuestos que actúan como sistema tampón o de ajuste del pH, en especial un compuesto elegido entre el grupo formado por los carbonatos, hidróxidos, fosfatos, boratos, ácidos carboxílicos, en especial el citrato.
- 30 5. Granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el envoltorio tiene un grosor de capa promedio por lo menos de 10 µm.
- 35 6. Granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque tiene un segundo envoltorio, en especial un envoltorio que contiene más del 10 % en peso de PEG.
- 40 7. Granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque por lo menos un envoltorio contiene adicionalmente una o varias cargas de relleno elegidas entre el grupo de las partículas inorgánicas, con preferencia el silicato, el ácido silícico, el dióxido de titanio, o el óxido de aluminio, con preferencia especial el talco y/o por lo menos un envoltorio que contiene adicionalmente uno o varios plastificantes elegidos entre el grupo formado por el citrato de trietilo, la triacetina, los alcoholes polifuncionales, en especial el 1,2-propanodiol, y polietilenglicol, y/o por lo menos un envoltorio que contiene adicionalmente un pigmento coloreado, con preferencia el dióxido de titanio, y/o por lo menos un envoltorio que contiene adicionalmente uno o varios compuestos que actúen como antioxidantes.
- 45 8. Granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque tiene un diámetro medio de partícula de 100 a 4.000 µm, con preferencia de 400 a 3.000 µm.
- 50 9. Procedimiento para la fabricación del granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 8, en especial uno que tiene como paso del procedimiento la extrusión de los materiales del núcleo y/o uno en el que el aglutinante PEG (componente (c)) se procesa simultáneamente con el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza, con preferencia en forma de una mezcla previa de estos dos componentes, y/o en el que el material de envoltorio se pulveriza en un aparato de lecho fluidizado en forma de solución/suspensión acuosa sobre las partículas a recubrir.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el peso total del material de envoltorio, que forma el forro exterior, se sitúa entre el 1,5 y el 900 % en peso, con mayor preferencia entre el 3 y el 750 % en peso, entre el 6 y el 600 % en peso, entre el 7,5 y el 450 % en peso, entre el 10,5 y el 300 % en peso y con preferencia especial entre el 15 y el 150 % en peso del núcleo del granulado.
- 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque se realiza la neutralización del poliacrilato con amoníaco.
- 65 12. Detergentes o productos de limpieza que contienen un granulado según una de las reivindicaciones de 1 a 8, en especial uno que está predominantemente en forma líquida, de gel o pastosa y con preferencia es acuoso, que contiene con preferencia una cantidad de agua situada entre el 5 y el 95, con mayor preferencia 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 de modo muy especial en el 50 % en peso, y/o en especial uno que tiene 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.

5 13. Detergentes o productos de limpieza según la reivindicación 12, que además contienen un blanqueante elegido entre el grupo formado por: un sistema enzimático de blanqueo, un sistema de blanqueo inorgánico, un sistema de blanqueo orgánico y una mezcla de los mismos, en especial uno cuyo blanqueante es:

(i) H₂O₂ o un sistema que genere H₂O₂, en especial el percarbonato,

10 (ii) H₂O₂ o un sistema que genere H₂O₂, en cada caso en combinación con un producto previo de un ácido peroxycarboxílico, en especial la tetraacetililenodiamina (TAED),

(iii) un ácido peroxycarboxílico formado previamente, en especial el ácido 1,12-diperdodecanodioico (DPDDA), el ácido ftalimidoperoxihexanoico (PAP), con preferencia especial el PAP o

(iv) una combinación de (i) y/o (ii) y/o (iii).

15

14. Uso de los componentes

(a) el ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpieza, en especial un perfume, un blanqueante óptico, un activador de blanqueo, una enzima o una mezcla de enzimas, en el que con preferencia o por lo menos una enzima es una proteasa, una amilasa, una celulasa, una lipasa, una hemicelulasa, una pectinasa, una mananasa, una oxidada o una perhidrolasa,

20

(b) un material soporte dividido en partículas, en especial uno que se elige entre el grupo formado por el almidón, la celulosa, la celulosa derivatizada o combinaciones de los mismos, o uno que es una harina, en especial una harina de trigo, almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de patata o una combinación de los mismos,

25

(c) como aglutinante el PEG,

(d) un poliacrilato soluble sensible al pH y

(e) 1,2-propilenglicol.

30

para la fabricación de un granulado recubierto de este ingrediente sensible de los detergentes o productos de limpiezas según una de las reivindicaciones de 1 a 8.

15. Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque el núcleo del granulado contiene del 0,01 al 45 % en peso del ingrediente sensible de detergentes y productos de limpieza, del 0,1 al 94 % en peso del material soporte dividido en partículas y del 1 al 20 % en peso de PEG.

35