

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 218**

51 Int. Cl.:
B65B 3/04 (2006.01)
B67C 3/00 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06707516 .8**
96 Fecha de presentación: **10.03.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1871669**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Procedimiento de producción de formulaciones líquidas con un contenido de sólidos**

30 Prioridad:
19.04.2005 DE 102005018243

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

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

72 Inventor/es:
**ORLICH, Bernhard;
RICHTER, Bernd y
LAMBOTTE, Alexander**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 383 218 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de formulaciones líquidas con un contenido de sólidos

5 La invención se refiere a un procedimiento de producción de formulaciones líquidas con un contenido de sólidos, en el que la adición de por lo menos una parte de los sólidos no se efectúa hasta el momento del envasado de la formulación líquida.

10 Muchos productos que se emplean en la vida cotidiana son formulaciones líquidas. Lo son, p.ej. en el sector de los detergentes y productos de limpieza los detergentes líquidos o los abrillantadores, en el sector de las formulaciones alimentarias p.ej. las salsas para ensaladas o los productos líquidos basados en tomates, p.ej. el ketchup, en el sector de las formulaciones farmacéuticas p.ej. las lociones o las tinturas, en el sector cosmético p.ej. los champús para el cabello o las lociones para después del afeitado, en otros sectores técnicos p.ej. los adhesivos líquidos, lacas y pinturas líquidas. Esta enumeración podría continuarse a discreción.

15 A menudo ocurre que tales formulaciones líquidas tienen que llevar un determinado contenido de sólidos. Las razones son múltiples y dependen de la finalidad de uso del producto. La razón puede ser incluso un enfoque óptico, para aumentar el atractivo puramente óptico del producto sobre el consumidor y, de este modo, facilitarle la decisión de comprar.

20 Se pueden incorporar p.ej. a los detergentes líquidos pequeñas partículas coloreadas, que están en suspensión dentro del detergente líquido pero no se hunden, de modo que no forman ningún sedimento, pero tampoco flotan ni forman una especie de "nata" en la superficie. Estas partículas pueden contener además determinados ingredientes activos, que proporcionan al producto una mayor eficacia. En tal caso, las partículas contienen un mensaje para el consumidor, p.ej. "nueva formulación mejorada". El consumidor reconocería directamente en las partículas un vehículo de eficacia e identificaría de inmediato el valor añadido que llevan asociado. Además, gracias a las partículas se pueden incorporar a la matriz líquida por ejemplo sustancias sensibles. De este modo, estas sustancias sensibles quedan protegidas y pueden evitarse las incompatibilidades entre los ingredientes. Por el documento WO 2005/026302 A1 se conocen por ejemplo detergentes líquidos, al término de cuya producción se les dosifican los
25 llamados ingredientes secundarios.

30 Las mismas ideas se aplican también a otros sectores técnicos, p.ej. se pueden incorporar microcápsulas a los champús para el cabello, que permanecen como tales dentro del pelo durante el lavado, pero, con el calor aportado por el secapelos, liberan su contenido, p.ej. aceites de cuidado capilar. De este modo puede llevarse a la práctica un cuidado capilar agradable para el usuario.

35 También p.ej. a las formulaciones alimentarias líquidas pueden incorporarse vehículos aromáticos en forma microencapsulada, que no se liberan hasta la fermentación o el proceso de digestión, etc. Las formulaciones líquidas con un contenido de sólidos permiten, pues, ofrecer productos "más inteligentes" y de mayor atractivo visual, abriendo así el camino a nuevas posibilidades de formulación.

40 En cualquier caso, la incorporación adicional de sólidos a las formulaciones líquidas conlleva un coste adicional del proceso técnico. Pero lo que importa ante todo es seguir utilizando las instalaciones industriales de producción ya existentes, diseñadas hasta ahora en especial para la producción exclusiva de formulaciones líquidas, de modo que en principio no tengan que construirse nuevas plantas de producción, lo cual resultaría muy costoso. Esto es tanto más importante por el hecho de que las instalaciones industriales de producción ya existentes deben seguir dedicadas a la producción exclusiva de productos líquidos.

45 Pero, si se quieren utilizar las plantas de producción industrial ya existentes para la fabricación de formulaciones líquidas que lleven un contenido de sólidos, entonces tendrán que afrontarse ante todo 2 problemas.

50 Por un lado se corre el riesgo de contaminación, es decir, el peligro de que la planta de producción se contamine con los sólidos y que los productos posteriores de la planta se contaminen con los sólidos en las llamadas zonas muertas. Para ello bastan cantidades mínimas de sólidos para que grandes cantidades de los productos posteriores resulten invendibles. En ejemplo de ello sería el panorama siguiente: en una misma línea de producción se fabrica en primer lugar un detergente lavavajillas manual, que lleva como aditivo partículas en suspensión. A continuación se fabrica en la misma línea de producción un producto de limpieza líquido para pavimentos. Los restos de las partículas en suspensión que se hallan en la planta de producción alcanzan como material contaminante los bidones del producto de limpieza líquido para pavimentos. Este producto contaminado no podría comercializarse, porque el consumidor consideraría con razón que está contaminado. Por consiguiente, después de cada proceso individual de fabricación sería necesaria la limpieza a fondo de toda la planta de producción. Esta operación sería difícil, porque los sólidos es fácil que queden atrapados en lugares especialmente críticos, p.ej. en las tuberías, y para eliminarlos de allí suelen ser necesarios varios procesos de limpieza. Puede ocurrir incluso que sea necesario desmontar todo el sistema de tuberías, limpiar de forma manual o mecánica y montarlo de nuevo. Es posible también que sea necesario desmontar ciertos componentes, p.ej. válvulas y eventualmente sustituirlos por nuevos, porque pueden quedar
55
60
65

taponados o incluso perder la estanqueidad.

Por otro lado se corre también el riesgo de que los sólidos añadidos sufran deterioro durante su paso por la línea de producción. Esto se debe a que los sólidos se desea a menudo que sean extremadamente frágiles, porque la liberación de las sustancias activas encerradas en los sólidos se realice de forma más segura y fácil durante la utilización posterior, por ejemplo por frotamiento, por un ligero aumento de la temperatura o por fuerzas mecánicas poco importantes. Obviamente, los sólidos están también expuestos a estos frotamientos ligeros en las líneas de producción actuales. A raíz de ello queda ya mutilada durante la producción la integridad de una buena parte de los sólidos. Esto es lamentable desde muchos puntos de vista. Por un lado se introducen dentro de los sólidos con preferencia aquellas sustancias activas que son incompatibles con el resto de la formulación. Si la sustancia activa incompatible entra en contacto demasiado pronto, es decir, durante la misma producción, con el resto de la formulación, entonces se destruye en el mejor de los casos solamente la sustancia activa y en el peor de los casos resulta dañada la formulación al completo, o incluso queda inservible. Dado que las sustancias activas añadidas a través de los sólidos suelen cualitativamente valiosas y por tanto muy caras, su destrucción supone un doble contratiempo.

A ello hay que añadir además el deterioro visual, cuando los sólidos resultan dañados por ejemplo en su forma y geometría, porque durante la producción quedan por así decir "tritурados". Los sólidos de formas muy irregulares, desgarrados o deshilachados en lugar de p.ej. aumentar el atractivo visual del producto, pueden provocar exactamente lo contrario y generar en el consumidor una sensación de rechazo de un producto cualitativamente inferior. Esto lógicamente crea inseguridad en el usuario.

Estos problemas conducen a que el beneficio pretendido con la incorporación de sólidos propiamente dicha a las formulaciones líquidas se nivela de nuevo o incluso se pierde por completo o en el peor de los casos se convierte en un contratiempo, p.ej. cuando se llega a convertir el producto en totalmente inservible.

El objetivo de la presente invención es por tanto superar estos problemas.

Este problema se resuelve con el objeto de la invención, a saber, un procedimiento de obtención de un detergente y producto de limpieza líquido que lleva un contenido de sólidos; la adición de los sólidos no se realiza hasta el momento del envasado en un envase unitario, de modo que:

- (a) los sólidos y la formulación líquida son 2 corriente que fluyen al mismo tiempo al envase unitario o
- (b) los sólidos y la formulación líquida forman parte de la misma corriente; en este caso la formulación líquida y los sólidos se combinan inmediatamente antes de la entrada en el envase unitario y llegan a este en forma de corriente única, inyectando los sólidos a través de una boquilla en el chorro de líquido (chorro de la formulación líquida), con lo cual los sólidos y la formulación líquida se combinan entre sí.

Es ventajoso que la formulación líquida se considere por lo demás lista para la utilización antes de la adición de los sólidos.

Además de la superación de los problemas descritos en la introducción, otra ventaja del procedimiento de la invención estriba en que conduce a formulaciones líquidas, en las que los sólidos están repartidos de forma muy homogénea. En los procedimientos estándar habituales, el mezclado se realiza ciertamente mucho antes, pero en estos casos es frecuente observar fenómenos de segregación (= separación de los componentes de la mezcla) en los sistemas de tuberías.

Con el término "formulaciones líquidas" se indican las formulaciones líquidas en el sentido más amplio, es decir, líquidos tanto los que tienen una consistencia muy líquida (viscosidad muy baja), como los líquidos que tienen una consistencia netamente pastosa, densa o incluso muy viscosa, p.ej. la miel, el ketchup, la mostaza o la mayonesa, para nombrar solo unos ejemplos ilustrativos. Es también una formulación líquida en el sentido de esta invención una suspensión, es decir, una suspensión con preferencia acuosa de sólidos.

Son también formulaciones líquidas en el sentido de esta invención los geles, las cremas, las pastas, los lodos, los mucílago, etc. En el sentido más amplio son también formulaciones de este tipo las formulaciones líquidas en el sentido de esta invención, que a temperatura ambiente no fluyen, pero pueden extenderse mecánicamente.

Son sólidos en el sentido de la presente invención aquellos materiales que tienen con preferencia no solo un volumen fundamentalmente definido, sino también con preferencia una forma sustancialmente definida y que con preferencia se resisten a cambiar (por deformación, por troceado, etc.) de volumen y/o de forma. Esta resistencia puede ser menor en el caso de los sólidos blandos o mayor en el caso de los sólidos más duros. Si el cambio de forma se realiza aplicando una fuerza exterior, entonces los sólidos intentan en la medida de lo posible recuperar su estado original. Son también sólidos en el sentido de la presente invención con preferencia las dispersiones o precipitados, que pueden presentarse en forma de líquidos o de material húmedo. Un sólido típico en el sentido de esta invención es por ejemplo una cápsula o lo que se llama una mácula o mota (speckle). A continuación se abordarán con mayor detalle las cápsulas y las "motas" (speckles). Obviamente a la formulación líquida junto con los sólidos se le pueden

añadir otros materiales, en especial disolventes, agua, fragancias, enzimas, sustancias combustibles, sustancias fácilmente inflamables. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

5 La adición de los sólidos “durante el envasado en un envase unitario” significa que los sólidos se añaden a la formulación líquida durante el proceso de envasado en el envase unitario. Esto puede significar que los sólidos y la formulación líquida se envasan juntos en un envase unitario, por ejemplo en 2 corrientes, es decir, una corriente de la formulación líquida y una corriente de los sólidos. Pero, en el sentido de una forma preferida de ejecución los sólidos y la formulación líquida pueden añadirse también formando una sola corriente, es decir, la formulación líquida y los sólidos se combinan inmediatamente antes de entrar en el envase unitario y entran en dicho envase formando una
10 sola corriente. Esta última versión puede realizarse por ejemplo inyectando los sólidos a través de una boquilla en el chorro de líquido (chorro de la formulación líquida), con lo cual los sólidos y la formulación líquida se combinan entre sí.

15 El término de la “formulación líquida por lo demás lista para el uso” significa que la formulación líquida, a la que deben incorporarse los sólidos, en una determinada forma preferida de ejecución se presenta en una forma lista para el uso, de modo que podría envasarse sin más en los envases, p.ej. frascos o tubos, y el consumidor en algún momento posterior podría destinarla a su finalidad de uso, de modo que de por sí no debería someterse a ningún otro proceso de mezclado o combinación adicional. Con el término de la “formulación líquida por lo demás lista para el uso” se abarca también en el sentido de una forma preferida de ejecución el supuesto de que esta formulación
20 líquida reciba los ingredientes activos elementales en el momento de la incorporación de los sólidos. Un ejemplo simplificado de ello sería una formulación acuosa espesada, que de por sí no contiene sustancias activas, pero que se le agregan los ingredientes activos en el momento de la adición de los sólidos. También esta formulación acuosa espesada, que de por sí no contiene sustancias activas antes de la adición de los sólidos, constituye una “formulación líquida por lo demás lista para el uso” en el sentido de una forma preferida de ejecución esta invención.

25 La “por lo menos una parte de los sólidos” que tiene que añadirse poco antes o durante el proceso de envasado significa que no necesariamente tiene que añadirse la cantidad total de los sólidos que se incorporan a la formulación antes o durante el proceso de envasado. En el sentido de una forma preferida de ejecución es posible p.ej. incorporar ya antes una determinada cantidad de sólidos a la formulación líquida. En el sentido de una forma preferida de ejecución es también posible p.ej. añadir en porciones una única cantidad de sólidos, en este caso por lo menos una porción tiene que añadirse necesariamente antes del proceso de envasado. Pero es especialmente preferido que la totalidad de los sólidos se añada antes o durante el proceso de envasado. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución la invención.

35 El “envasado” de la formulación significa el llenado de los envases unitarios individuales (p.ej. frascos, latas, bidones, bolsas, etc.) con la formulación líquida. El consumidor puede utilizar directamente dichos envases. Los envases unitarios puede ser también barricas (bidones grandes con tapa), esta opción es también preferida, pero menos. El “envasado” de la formulación se realiza con preferencia por peso y/o por volumen. El “envasado” de la formulación puede efectuarse también por control visual de la altura de llenado. El control visual del nivel de llenado puede
40 realizarlo una persona, por ejemplo cuando un operario técnico puede llenar un envase unitario e interrumpir la entrada de la formulación líquida procedente del tanque cuando el envase está casi lleno. El control visual del nivel de llenado puede realizarse también de forma automática o semiautomática, por ejemplo mediante sensores ópticos, medidores electrónicos de altura de llenado, etc.

45 Según otra forma preferida de ejecución de la invención, en este procedimiento se realiza la adición de por lo menos una parte de los sólidos cuando los demás componentes de la composición ya han pasado por un proceso de mezclado. En especial cuando ya han pasado todos los pasos necesarios para el mezclado a fondo, excepto el último paso del mezclado con los sólidos.

50 El mezclado de la formulación líquida por lo demás lista para el uso con los sólidos añadidos se realiza de modo ventajoso en condiciones suaves.

Son condiciones suaves en especial aquellas, que de modo ventajoso no recurren a temperaturas muy elevadas y/o esfuerzos mecánicos elevados. El mezclado se realiza con preferencia a una temperatura inferior a 70°C, de modo
55 ventajoso inferior a 60°C, de modo más ventajoso inferior a 50°C, de modo más ventajoso todavía inferior a 40°C, de modo más ventajoso todavía inferior a 30°C, en especial a temperatura ambiente. La potencia específica del dispositivo empleado para el mezclado se situará con preferencia en un valor inferior a 5 kW/m³, con preferencia inferior a 4 kW/m³, de modo ventajoso inferior a 3 kW/m³, de modo más ventajoso inferior a 2 kW/m³, de modo más ventajoso todavía inferior a 1 kW/m³, de modo más ventajoso todavía inferior a 0,8 kW/m³, de modo muy ventajoso inferior a
60 0,6 kW/m³ de modo especialmente ventajoso inferior a 0,4 kW/m³, en especial inferior a 0,2 kW/m³.

Los sólidos a añadir podrán añadirse de modo ventajoso en forma continua o discontinua. Es posible, p.ej. añadir los sólidos a la formulación líquida mediante un líquido vehicular, con preferencia en forma suspendida. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución la invención.

65

También es posible añadir los sólidos directamente a la formulación líquida, con preferencia por vertido del material pulverulento o por sacudidas. Esto corresponde también a una forma preferida de ejecución la invención. Obviamente se puede añadir también una parte de los sólidos a añadir mediante un líquido vehicular, mientras que otra parte de los sólidos se puede añadir directamente, por ejemplo por vertido de material pulverulento o por sacudidas.

5 Son apropiadas en especial las siguientes bombas para el transporte de las formulaciones líquidas que contienen sólidos: las bombas llamadas Maso-Sine, las bombas de engranajes llamadas Rotan (un engranaje), las bombas peristálticas con un diámetro nominal mínimo DN30.

10 Son menos apropiadas en especial las siguientes bombas para el transporte de las formulaciones líquidas que contienen sólidos, son en especial inadecuadas, porque pueden contribuir de modo desventajoso a la trituración de los sólidos: las bombas de engranajes (engranaje doble), las bombas centrífugas.

15 El procedimiento de la invención no está sometido a limitación alguna en lo tocante a la naturaleza de la formulación líquida. La formulación líquida es un detergente o producto de limpieza. En el sentido de esta invención se cuentan también entre los detergentes líquidos en especial los suavizantes y los productos de tratamiento textil de todo tipo.

20 El contenido de sólidos de la formulación líquida dependerá en último término entre otros de la finalidad a la que se destina la formulación y en especial también los sólidos que contiene. En este sentido puede ser ventajoso incorporar a la formulación líquida cantidades muy grandes de sólidos. Puede ser ventajoso además incorporar solamente cantidades medias de sólido o incluso cantidades muy pequeñas de sólidos. Las cantidades muy pequeñas de sólidos son convenientes por ejemplo cuando la sustancia activa a incorporar junto con los sólidos es p.ej. muy cara o muy eficaz.

25 Puede ser ventajoso en el sentido de la invención no rebasar una determinada cantidad máxima de sólidos en la formulación líquida. Cuando dicha cantidad máxima no se rebasa, entonces se presenta una forma preferida de ejecución.

30 En una determinada forma de ejecución preferida, el producto contiene como máximo un 80 % en peso de sólidos, de modo considerablemente más ventajoso como máximo el 70 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso como máximo el 60 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso todavía como máximo el 50 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso todavía como máximo el 40 % en peso de sólidos, de modo muy ventajoso como máximo el 30 % en peso de sólidos, de modo especialmente preferido como máximo el 25 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 20 % en peso de sólidos, de modo notablemente ventajoso como máximo el 15 % en peso de sólidos, de modo muy notablemente ventajoso como máximo el 10 % en peso de sólidos, de modo extraordinariamente ventajoso como máximo el 8 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 5 % en peso de sólidos, de modo especialmente ventajoso como máximo el 4 % en peso de sólidos, de modo excepcionalmente ventajoso como máximo el 3 % en peso de sólidos, de modo extremadamente ventajoso como máximo el 2 % en peso de sólidos, de modo extraordinariamente ventajoso como máximo el 1 % en peso de sólidos, en especial como máximo el 0,07 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 0,05 % en peso de sólidos.

45 En el sentido de la invención puede ser también ventajoso que no se baje por debajo de una determinada cantidad mínima de sólidos en la formulación líquida. Si la cantidad empleada no es inferior a dicha cantidad mínima, entonces se presenta una forma preferida de ejecución.

50 En una determinada forma de ejecución preferida, el producto contiene de modo ventajoso por lo menos un 0,005 % en peso de sólidos, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos el 0,01 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso por lo menos el 0,03 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso todavía por lo menos el 0,05 % en peso de sólidos, de modo más ventajoso todavía por lo menos el 1 % en peso de sólidos, de modo muy ventajoso por lo menos el 1,5 % en peso de sólidos, de modo especialmente preferido por lo menos el 2 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos el 2,5 % en peso de sólidos, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos el 3 % en peso de sólidos, de modo muy considerablemente ventajoso por lo menos el 4 % en peso de sólidos, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos el 5 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos el 8 % en peso de sólidos, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos el 10 % en peso de sólidos, de modo excepcionalmente ventajoso por lo menos el 15 % en peso de sólidos, de modo extremadamente ventajoso por lo menos el 20 % en peso de sólidos, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos el 25 % en peso de sólidos, en especial por lo menos el 30 % en peso de sólidos, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos el 35 % en peso de sólidos.

60 Pero en el sentido de otra forma de ejecución igualmente preferida podría ser también ventajoso que los sólidos estuvieran presentes en la formulación líquida en intervalos ponderales determinados. Cuando el producto contiene los sólidos en cantidades comprendidas entre el modo ventajoso entre el 0,01 y el 80 % en peso, de modo considerablemente más ventajoso en cantidades comprendidas entre el 0,02 y el 70 % en peso, de modo más ventajoso en cantidades comprendidas entre el 0,05 y el 60 % en peso, de modo más ventajoso todavía en cantidades compren-

5 didas entre el 0,1 y el 50 % en peso, de modo más ventajoso todavía en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 40 % en peso, de modo muy ventajoso en cantidades comprendidas entre el 1 y el 30 % en peso, de modo especialmente preferido en cantidades comprendidas entre el 1,5 y el 20 % en peso, de modo muy especialmente ventajoso en cantidades comprendidas entre el 2 y el 10 % en peso, en especial en cantidades comprendidas entre el 3 y el 7 % en peso, entonces se presenta una forma preferida de ejecución de la invención.

10 El beneficio que se deriva de la incorporación de sólidos a la formulación líquida abarca también los aspectos visuales (ópticos), que pueden ayudar a conferir al producto una mejor estética y, por tanto, son ventajosos para el atractivo global del producto.

15 Produce asociaciones especialmente positivas aquellas formulaciones fabricadas según la invención, en las que los sólidos de la formulación líquida están dispuestos de modo estable en el espacio, repartidos de modo homogéneo en el espacio, y en especial están en suspensión en formulación líquida, es decir, no sedimentan ni flotan. "Reparto homogéneo en el espacio" significa que los sólidos no están presentes en cantidades muy grandes en determinadas porciones volumétricas de las formulaciones y en cantidades muy pequeñas en otras porciones volumétricas, sino que en todas las porciones volumétricas están presentes cantidad aproximadamente iguales de sólidos. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución. En cualquier caso, la ventaja que se deriva de ello no es de índole visual (óptica), sino que favorece al usuario incluso durante la utilización, es decir, durante la dosificación, porque de modo ventajoso los sólidos contienen sustancias activas. Por ejemplo, en el caso de un detergente líquido, que contiene sustancias activas dentro de los sólidos, que no están ordenadas de modo estable en el espacio, el usuario tendrá que agitarlo antes del uso (es decir, antes de la dosificación), con el fin de conseguir un buen reparto de las sustancias activas dentro del detergente líquido. De lo contrario se correría el riesgo de que se fuera a dosificar una cantidad excesiva de sustancias activas contenidas en los sólidos o una cantidad insuficiente. Por el contrario, si los sólidos están dispuestos por ejemplo de modo estable en el espacio con un reparto homogéneo en el espacio, entonces el usuario podrá dosificarlos de inmediato, sin necesidad de realizar ningún preparativo.

20 La naturaleza de los sólidos añadidos no está sujeta fundamentalmente a ninguna limitación esencial. Se rige en principio por el contenido y la forma en que se quiere incorporar dicho contenido a la formulación líquida, también por la manera en la que deberá actuar el sólido durante la utilización.

30 Está claro, p.ej. que una lechada para fregar pavimentos, que contenga sólidos que deban actuar por ejemplo como componentes abrasivos, deberá cumplir unos requisitos muy distintos, a los que se puedan exigir p.ej. de una salsa para ensalada que contenga p.ej. aromas microencapsulados.

35 En el primer caso, los componentes abrasivos tienen que resistir esfuerzos mecánicos relativamente elevados; en el segundo caso, los aromas microencapsulados tienen que liberar los aromas microencapsulados por ejemplo durante el proceso de masticación.

40 Por consiguiente, según una forma preferida de ejecución es ventajoso que los sólidos presentes tengan una estabilidad elevada, con preferencia estabilidad mecánica y de igual manera es preferido según otra forma ventajosa de ejecución que tengan poca estabilidad, con preferencia estabilidad mecánica, o incluso que la estabilidad, con preferencia la estabilidad mecánica, se sitúe entre ambos extremos.

45 La estabilidad puede referirse a cualquier esfuerzo (ataque) físico y/o químico y/o biológico. Un esfuerzo mecánico es por ejemplo un estímulo mecánico, por ejemplo presión o frotamiento, también un cambio de la temperatura, etc. Un esfuerzo (ataque) químico puede ser por ejemplo un cambio del pH, un cambio de la fuerza iónica, un cambio del carácter lipófilo o hidrófilo del medio circundante, etc. Un ataque biológico puede resultar por ejemplo de la exposición a los microorganismos, es decir, se deja que los microorganismos actúen sobre los artículos moldeados, o algo similar. Lo mismo se aplica a cualquier otro tipo de factores biológicos.

50 Son especialmente ventajosos en lo que respecta a la presente invención aquellos sólidos, que son sensibles a los esfuerzos mecánicos, siendo preferidos en especial los sólidos sensibles al cizallamiento. Su utilización en el procedimiento de la invención constituye una forma preferida de ejecución de la invención.

55 Los sólidos sensibles a los esfuerzos mecánicos son extraordinariamente convenientes para muchas formulaciones líquidas porque de este modo se asegura que los sólidos durante la utilización van a perder su integridad de modo prácticamente cuantitativo y van a liberar las sustancias que contienen con preferencia, con lo cual cumplen con su cometido.

60 El procedimiento de la presente invención aporta al respecto una mejora extraordinaria. A saber, hasta el presente solo era posible incorporar sólidos que por lo menos mecánicamente eran tan estables que podían superar el proceso de una planta de producción relativamente sin daños. Pero esto conllevaba grandes problemas para la utilización. Se observaba por ejemplo en muchos caso que los sólidos no se "desintegraban" durante la utilización propiamente dicha. Un ejemplo llamativo está en la colada textil realizada con máquina. En muchos casos se observaba p.ej. que los sólidos, en lugar de "disolverse", se depositaban incólumes sobre el material textil. Esto es un inconveniente por

dos razones. En primer lugar, no se liberan durante el proceso de lavado las sustancias activas valiosas contenidas con preferencia en los sólidos y por lo tanto no pueden desplegar su acción y en segundo lugar, los sólidos depositados sobre el material textil se consideran con razón contaminantes. Incluso la máquina lavadora puede ensuciarse con estos contaminantes.

5 En cambio, la presente invención permite ahora utilizar incluso aquellos sólidos que son extremadamente sensibles a los esfuerzos, en especial a los esfuerzos mecánicos, en particular extraordinariamente sensibles al cizallamiento. De modo ventajoso ahora gracias al nuevo procedimiento pueden incorporarse a las formulaciones líquidas estos sólidos extraordinariamente sensibles sin problemas y con preferencia sin sufrir daños. De este modo se asegura
10 que los sólidos en cuestión se "disolverán" o perderán su integridad en todos los casos durante la utilización propiamente dicha.

15 Por consiguiente constituyen una forma preferida de ejecución de la invención aquellos procedimientos, en los que los sólidos a añadir son extremadamente sensibles a los estímulos externos, con preferencia a los esfuerzos mecánicos, en especial al cizallamiento.

20 Para asegurar que los sólidos añadidos se incorporarán sin daños a la formulación líquida es ventajoso que la adición de los sólidos a la formulación y el mezclado con estos se realice en condiciones de poco cizallamiento. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

Es también ventajoso que la formulación, después de la adición de los sólidos, se envase en condiciones de poco cizallamiento. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

25 Es ventajoso para el procedimiento de la invención que la reología de la formulación líquida después de la adición de los sólidos dentro de los sistemas de tuberías que tiene que recorrer posteriormente se sitúe fundamentalmente en números de Reynolds de hasta 10.000, con preferencia inferiores a 2.300, de modo ventajoso inferiores a 2.000, en especial inferiores a 1.500. Esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

30 El número de Reynolds (Re) es un índice del parámetro característico del curso de fenómenos de transporte en cavidades huecas que están con preferencia completamente llenas (tuberías), que define la relación de las fuerzas de gravedad y las de rozamiento de los líquidos circulantes:

$$Re = \frac{2R \cdot \bar{v} \cdot \rho}{\eta} = \frac{w \cdot l}{\nu} = \frac{200 Q}{\pi \cdot R \cdot k \cdot t^2}$$

35 En esta ecuación, R significa el radio del tubo o bien l significa el diámetro o la longitud característica, \bar{v} = velocidad media de circulación o bien w = velocidad característica, ρ = densidad del líquido a medir, η = viscosidad dinámica, ν = viscosidad cinemática, Q = volumen recorrido por el líquido, k = constante del viscosímetro sin presión exterior y t = tiempo de flujo.

40 Es también ventajoso que el comportamiento reológico de la formulación líquida resultante de la adición de los sólidos tenga dentro de los sistemas de tuberías por los que debe circular un coeficiente de rozamiento como máximo de 0,03, con preferencia comprendido entre 0,03 y 0,1.

45 El coeficiente de rozamiento obedece a la ecuación de pérdida de presión de Darcy:

$$\lambda = (\Delta P \cdot d \cdot 2) / (l \cdot \rho \cdot u^2)$$

50 En esta ecuación, λ significa el coeficiente de rozamiento, ΔP = pérdida de presión en el tubo, d = diámetro del tubo, l = longitud del tubo, ρ = densidad del líquido, u = velocidad.

55 Para la determinación de λ existen por ejemplo diversos métodos empíricos. En el intervalo de flujos laminares se aplica con preferencia $\lambda = 64/Re$. Cuando el número de Reynolds está comprendido entre 2320 y 10000, entonces se aplica $\lambda = 0,3164/(Re^{0,25})$. Para números de Reynolds < 100000 se cumple según Blasius que $\lambda = 0,0054 + 0,396/Re^{0,3}$. En principio que cumple que en un flujo laminar λ es proporcional a Re, en cambio en un flujo turbulento la dependencia existente es escasa.

De todos modos, las pérdidas de presión en el sistema de tuberías se producen no solo en los tubos, sino también en otros componentes, por ejemplo codos, bridas, válvulas, grifos, correderas, obturadores, etc.

60 A diferencia del tubo, estas pérdidas de presión adicionales no se reparten en toda la longitud. Se habla por tanto de pérdidas de presión locales. La pérdida de presión local se toma en consideración con un coeficiente ζ que cuantifica la pérdida de presión: $\Delta P = \zeta \cdot 0,5 \cdot \rho \cdot u^2$.

En esta ecuación, ζ significa el coeficiente de las resistencias individuales, ΔP es la pérdida de presión en el componente, u es la velocidad, ρ es la densidad del líquido.

5 Los coeficientes de resistencias individuales de los distintos componentes pueden tomarse por ejemplo de la bibliografía técnica, p.ej. de: K.F. Pawlow, P.C. Romankow, A.A. Noskow: "Ejemplos y ejercicios de ingeniería química" (Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik), editorial VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979. Los coeficientes de resistencias individuales se sitúan en general entre 0 (p.ej. ensanchamientos de tubos) y 20 (p.ej. válvulas), según sea el componente.

10 Para la presente invención es ventajoso que los coeficientes de las resistencias individuales de los componentes del sistema de tubería después de la adición de los sólidos se sitúen en cada caso de resistencia individual entre 0 y 20, siendo preferido que no se rebase un valor general de 10, de modo ventajoso de 7, de modo más ventajoso de 5, de modo más ventajoso todavía de 4, de modo más ventajoso todavía de 3, en especial de 2.

15 La formulación líquida, que puede fabricarse según el procedimiento de la invención, no está sujeta fundamentalmente a ninguna limitación en lo tocante a la naturaleza del líquido. Puede estar formada por cualquier tipo de líquido o disolvente, etc.

20 En este contexto es un líquido especialmente preferido el agua. El agua aporta las ventajas de que es transparente, inodoro e insípido, incoloro, está disponible en grandes cantidades a un precio barato, puede manejarse fácilmente, es potable e inocuo desde el punto de vista ecológico.

25 Las formulaciones líquidas preferidas son, pues, formulaciones acuosas, Esto corresponde a una forma preferida de ejecución. En el contexto de esta invención se considera con preferencia que la formulación es acuosa, cuando contiene por lo menos un 0,01 % en peso de agua.

30 De modo ventajoso, la formulación en una determinada forma de ejecución preferida contiene por lo menos un 1 % en peso de agua, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos un 5 % en peso de agua, de modo más ventajoso por lo menos un 10 % en peso de agua, de modo más ventajoso todavía por lo menos un 15 % en peso de agua, de modo más ventajoso todavía por lo menos un 20 % en peso de agua, de modo muy ventajoso por lo menos un 25 % en peso de agua, de modo especialmente preferido por lo menos un 30 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos un 35 % en peso de agua, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos 40 % en peso de agua, de modo muy considerablemente ventajoso por lo menos un 45 % en peso de agua, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos un 50 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos un 55 % en peso de agua, de modo especialmente ventajoso por lo menos un 60 % en peso de agua, de modo excepcionalmente ventajoso por lo menos un 65 % en peso de agua, de modo extremadamente ventajoso por lo menos un 70 % en peso de agua, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos un 75 % en peso de agua, en especial por lo menos un 80 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos un 85 % en peso de agua.

45 Pero en el sentido de otra forma de ejecución igualmente preferida puede ser también ventajoso que no se rebase un cierto límite superior de la cantidad de agua; que la formulación contenga como máximo el 95 % en peso de agua, de modo considerablemente más ventajoso como máximo el 90 % en peso de agua, de modo más ventajoso como máximo el 85 % en peso de agua, de modo más ventajoso todavía como máximo el 80 % en peso de agua, de modo más ventajoso todavía como máximo el 75 % en peso de agua, de modo muy ventajoso como máximo el 70 % en peso de agua, de modo especialmente preferido como máximo el 65 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 60 % en peso de agua, de modo considerablemente más ventajoso como máximo el 55 % en peso de agua, de modo muy considerablemente ventajoso como máximo el 50 % en peso de agua, de modo extraordinariamente ventajoso como máximo el 45 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 40 % en peso de agua, de modo especialmente ventajoso como máximo el 35 % en peso de agua, de modo excepcionalmente ventajoso como máximo el 30 % en peso de agua, de modo extremadamente ventajoso como máximo el 25 % en peso de agua, de modo extraordinariamente ventajoso como máximo el 20 % en peso de agua, en especial como máximo el 15 % en peso de agua, de modo muy especialmente ventajoso como máximo el 10 % en peso de agua.

50 Según otra forma preferida de ejecución, la formulación es anhidra, contiene, pues, menos del 10 % en peso, con preferencia menos del 5 % en peso, de modo más ventajoso menos del 3 % en peso, de modo más ventajoso todavía menos del 1 % en peso de agua, en especial es totalmente anhidro.

60 Pero en el sentido de otra forma de ejecución igualmente preferida puede ser también ventajoso que el agua esté presente en una cantidad comprendida dentro de determinados intervalos ponderales. Cuando la formulación contiene agua en una cantidad comprendida de modo ventajoso entre el 5 y el 95 % en peso, de modo considerablemente más ventajoso entre el 10 y el 90 % en peso, de modo más ventajoso entre el 15 y el 85 % en peso, de modo más ventajoso todavía entre el 20 y el 80 % en peso, de modo más ventajoso todavía entre el 25 y el 75 % en peso,

65

de modo muy ventajoso entre el 30 y el 70 % en peso, de modo especialmente preferido entre el 35 y el 65 % en peso, de modo muy especialmente ventajoso entre el 40 y el 60 % en peso, en especial entre el 45 y el 55 % en peso, entonces se presenta una forma preferida de ejecución de la invención.

5 En lo referente al tamaño de los sólidos añadidos a la formulación líquida cabe pensar aquí fundamentalmente es posible cualquier tamaño, que sea conveniente para la finalidad de uso pretendida en cada caso. Por consiguiente, los sólidos pueden tener un diámetro medido en la zona de mayor perímetro comprendido con preferencia entre 0,01 y 20000 μm , esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

10 Pero según otra forma preferida de ejecución, los sólidos tienen un tamaño inferior a 20000 μm .

Si los sólidos tienen un diámetro medido en la zona de mayor perímetro como máximo de 1 0000 μm , de modo considerablemente más ventajoso como máximo de 9000 μm , de modo más ventajoso como máximo de 8000 μm , de modo más ventajoso todavía como máximo de 7000 μm , de modo más ventajoso todavía como máximo de 6000 μm , de modo muy ventajoso como máximo de 5000 μm , de modo especialmente preferido como máximo de 4000 μm , de modo muy especialmente ventajoso como máximo de 3000 μm , de modo considerablemente más ventajoso como máximo de 2000 μm , de modo muy considerablemente ventajoso como máximo de 1000 μm , de modo extraordinariamente ventajoso como máximo de 500 μm , de modo muy especialmente ventajoso como máximo de 400 μm , de modo especialmente ventajoso como máximo de 300 μm , de modo excepcionalmente ventajoso como máximo el 200 μm , de modo extremadamente ventajoso como máximo de 100 μm , de modo extraordinariamente ventajoso como máximo de 50 μm , en especial como máximo de 10 μm , de modo muy especialmente ventajoso como máximo de 1 μm , entonces esto corresponde a una forma preferida de ejecución.

25 Pero para determinadas finalidades de uso puede ser ventajoso y deseable que los sólidos tengan un determinado tamaño mínimo. Si los sólidos tienen un diámetro medido en la zona de mayor perímetro por lo menos de 0,1 μm , de modo considerablemente más ventajoso por lo menos de 1 μm , de modo más ventajoso por lo menos de 10 μm , de modo más ventajoso todavía por lo menos de 100 μm , de modo más ventajoso todavía por lo menos de 200 μm , de modo muy ventajoso por lo menos de 400 μm , de modo especialmente preferido por lo menos de 600 μm , de modo muy especialmente ventajoso por lo menos de 800 μm , de modo considerablemente más ventajoso por lo menos de 1000 μm , de modo muy considerablemente ventajoso por lo menos de 2000 μm , de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos de 3000 μm , de modo muy especialmente ventajoso por lo menos 4000 μm , de modo especialmente ventajoso por lo menos de 5000 μm , de modo excepcionalmente ventajoso por lo menos de 6000 μm , de modo extremadamente ventajoso por lo menos de 7000 μm , de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos de 8000 μm , en especial por lo menos de 9000 μm , de modo muy especialmente ventajoso por lo menos de 10000 μm , entonces se presenta de nuevo una forma preferida de ejecución.

40 Pero en el sentido de otra forma de ejecución igualmente preferida puede ser también ventajoso que los sólidos tengan un diámetro medido en la zona de mayor perímetro que esté comprendido dentro de determinados intervalos de longitud. Si las formulaciones contienen sólidos tienen un diámetro medido en la zona de mayor perímetro comprendido de modo ventajoso entre 1 y 10000 μm , de modo considerablemente más ventajoso entre 10-9000 μm , de modo más ventajoso entre 100 y 8000 μm , de modo más ventajoso todavía entre 200 y 7000 μm , de modo más ventajoso todavía entre 300 y 6000 μm , de modo muy ventajoso entre 400 y 5000 μm , de modo especialmente preferido entre 500 y 4000 μm , de modo muy especialmente ventajoso entre 600 y 3000 μm , en especial entre 700 y 2000 μm , entonces se presenta una forma preferida de ejecución.

45 En el contexto de otra forma preferida de ejecución es ventajoso que los sólidos presentes en la formulación líquida tengan una geometría fundamentalmente esférica.

50 Para la preparación (confección) estable de los sólidos en la formulación líquida es ventajoso con preferencia ajustar con precisión la densidad de los sólidos, por ejemplo mediante microesferillas huecas (ver más abajo), con el fin de evitar con seguridad la posterior flotación y/o sedimentación de las cápsulas en el seno del detergente.

55 En el contexto de otra forma preferida de ejecución es también ventajoso, que los sólidos presentes en la formulación líquida tengan una distribución (espectro) granulométrica estrecha, tal es el caso cuando la distribución de tamaños de grano de los sólidos es tal que la proporción entre el d_{50} y el d_{90} de los sólidos se sitúa fundamentalmente en un valor por lo menos de 0,5, con preferencia por lo menos de 0,6, de modo ventajoso por lo menos de 0,75, de modo más ventajoso por lo menos de 0,8 y en especial por lo menos de 0,9, siendo d_{50} el diámetro medio. Se define el diámetro medio como aquel tamaño de partícula, por debajo y por encima del cual existen en cada caso el 50 % de la cantidad de las partículas. Por consiguiente, el d_{90} significa que el 90 % de la cantidad de partículas se sitúa por debajo de este valor, mientras que el 10 % se sitúa por encima. La proporción d_{50}/d_{90} es un valor próximo a 1 cuando la distribución de tamaños de partícula es muy estrecho; cuando las distribuciones son amplias, este valor es claramente inferior a 0,5.

65 Según otra forma preferida de ejecución, los sólidos tienen esencialmente un factor de forma medio por lo menos de 0,77, con preferencia por lo menos de 0,79, de modo ventajoso por lo menos de 0,83, en especial por lo menos de

0,87. “Eencialmente” significa aqu en especial que por lo menos el 80 %, con preferencia por lo menos el 90 % y de modo m s ventajoso todav a por lo menos el 95 % de los s lidos tienen el factor de forma reci n mencionado.

5 El factor de forma (shape factor) en el sentido de la presente invenci n puede determinarse con precisi n por t cnicas modernas de medici n de part culas mediante el procesado digital de las im genes. Un an lisis t pico de la forma de las part culas, realizable por ejemplo con el sistema Camsizer[®] de Retsch Technology o tambi n con el sistema KeSizer[®] de la empresa Kemira, se basa en la irradiaci n de las part culas o s lidos con un foco luminoso y las part culas se captan, digitalizan y procesan inform ticamente en forma de superficies proyectadas. La determinaci n de la curvatura superficial se realiza con un procedimiento ptico de medici n, en el que se determina la “sombra proyectada” de las part culas a analizar y se convierte por c lculo en el correspondiente factor de forma. El principio en el que se basa la determinaci n del factor de forma se ha descrito por ejemplo en el art culo “A visual method of estimating two-dimensional sphericity” de Gordon Rittenhouse, publicado en el Journal of Sedimentary Petrology, vol. 13, n o 2, p ginas 79-81.

15 Los valores num ricos del d_{50} y del d_{90} pueden obtenerse tambi n por el procedimiento de medici n reci n mencionado.

20 Cuando los s lidos son c psulas, microc psulas o “motas” (speckles), entonces esta es una forma preferida de ejecuci n. Pero, los s lidos pueden ser tambi n aglomerados o granulados. Los s lidos pueden ser tambi n granos, p.ej. granos del tipo arena o arroz. Los s lidos pueden ser tambi n recortes o tener la estructura de l minas.

25 En el sentido m s amplio, las c psulas son aquellas estructuras, en las que pueden alojarse sustancias s lidas, semis lidas o l quidas, que quedan envueltas por las capas de la envoltura. Las capas de la vaina pueden ser de cualquier sustancia conveniente, por ejemplo de gelatina, cera, (co)pol meros u obleas. La fabricaci n de las c psulas ya es conocida por los expertos o puede consultarse en la bibliograf a tcnica correspondiente. Una c psula puede estar formada por varias capas de envoltura.

30 De modo ventajoso, el microencapsulado es la denominaci n para el encapsulado con preferencia de fases s lidas o l quidas finamente dispersadas dentro de un envoltorio formado por (co)pol meros film genos, que se depositan sobre el material a envolver por ejemplo por emulsi n y coacervaci n o polimerizaci n en la superficie l mite. Las c psulas de tama o microsc pico (sin nimo: nanoc psulas) pueden secarse como si se tratada de polvo. De este modo pueden convertirse en masa seca p.ej. la bencina, el agua, el alcohol, productos farmac euticos, disolventes, vitaminas, enzimas, cristales l quidos, aromas alimentarios, perfumes y muchas sustancias m s, que no pueden desecarse y cuyo contenido puede liberarse de nuevo (en forma l quida) en caso necesario mediante la aplicaci n de energ a t rmica, mec nica, qu mica o enzim tica.

40 Se entiende, pues, por el t rmino “microc psulas” con preferencia los agregados, que contienen por lo menos un n ucleo s lido, semis lido o l quido, que est envuelto por lo menos por una vaina con preferencia continua, en especial una vaina de pol mero(s). Normalmente son fases l quidos o s lidas finamente dispersadas, envueltas por pol meros film genos, en cuya fabricaci n los pol meros precipitan sobre el material a envolver despu s de la emulsi n y coacervaci n o la polimerizaci n en la superficie l mite. Las c psulas de tama o microsc pico pueden secarse como polvos. Adem s de las microc psulas mononucleadas son tambi n conocidos los agregados que presentan varios n ucleos, tambi n llamados microesferas, que contienen dos o m s n ucleos repartidos dentro del material continuo de la vaina. Las microc psulas mono- o polinucleadas pueden envolverse adem s con una segunda, tercera, etc. vaina adicional. Son preferidas las microc psulas mononucleadas que tienen una vaina continua. La vaina o envoltura puede ser de materiales naturales, semisint ticos o sint ticos. Los materiales naturales de vaina son por ejemplo la goma ar biga, el agar-agar, la agarosa, las maltodextrinas, el cido alginico o sus sales, p.ej. el alginato s dico o c lxico, las grasas y los cidos grasos, el alcohol cet lico, el col geno, el quitosano, las lecitinas, las gelatinas, la alb mina, la goma laca, los polisac ridos, por ejemplo el almid n o el dextrano, la sucrosa y las ceras. Los materiales semisint ticos para las vainas son, entre otros, las celulosas modificadas qu mica, en especial los esteres y teres de celulosa, p.ej. el acetato de celulosa, la etilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la carboximetilcelulosa, as c como los derivados de almid n, en especial los teres y esteres de almid n. Los materiales sint ticos de vaina son por ejemplo los pol meros, tales como los poli acrilatos, poliamidas, alcohol polivin lico o la polivinilpirrolidona.

55 En su interior, los s lidos, en especial las c psulas, microc psulas o “motas” (speckles), pueden alojar de forma estable al almacenaje y al transporte con preferencia ingredientes (= sustancias activas) sensibles, qu mica o f sicamente incompatibles. Los s lidos pueden albergar por ejemplo blanqueantes pticos, tensioactivos, quelantes (sequestrantes), blanqueantes, activadores de blanqueo, colorantes, fragancias, antioxidantes, sustancias soporte (builder), enzimas, estabilizadores enzim ticos, sustancias activas antimicrobianas, tensioactivos cati nicos, vitaminas, proteinas, conservantes, intensificadores de detergencia, compuestos que confieren brillo perlado, inhibidores de agrisado, compuestos antirredeposici n, compuestos para ajustar el pH, electrolitos, inhibidores de espumaci n y absorbentes de rayos UV, para mencionar solo algunos ejemplos que pueden ser importantes en especial en el contexto de los detergentes y productos de limpieza. Los materiales albergados en los s lidos pueden ser con

preferencia sólidos o líquidos en forma de soluciones, emulsiones o suspensiones.

Las microcápsulas pueden obtenerse por procedimientos ya conocidos del estado de la técnica, siendo el más importante la coacervación y la polimerización en superficie límite. Como microcápsulas pueden utilizarse todas las existentes en el mercado, que son estables a los tensioactivos, por ejemplo los productos comerciales (entre paréntesis se indica el correspondiente material de envoltura) siguientes: Hallcrest Microcapsules (gelatina, goma arábiga), Coletica Thalaspheeres (colágeno marítimo), Lipotec Millicapseln (ácido alginico, agar-agar), Induchem Unispheeres (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa); Unicerin C30 (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), Kobo Glycospheres (almidón modificado, ésteres de ácidos grasos, fosfolípidos), Softspheeres (agar-agar modificado) y Kuhs Probiol Nanospheres (fosfolípidos).

Como alternativa pueden utilizarse también partículas que no tengan una estructura de tipo núcleo-vaina, sino que contengan la sustancia activa repartida en una matriz o estructura de un material determinado. Estas partículas se denominan también "motas" (speckles).

Un material preferido para formar esta matriz es el alginato. Para fabricar motas (speckles) basadas en alginatos se vierte por goteo una solución acuosa de alginato, que contiene también con preferencia la sustancia activa o las sustancias activas a incorporar, y después se reticula con un baño de precipitación que contengan iones Ca^{2+} o iones Al^{3+} . En otra forma especial de ejecución de la presente invención, el baño de precipitación contiene una concentración de iones Ca^{2+} por lo menos de 0,15 moles/l.

Puede ser ventajoso que las motas (speckles) basadas en alginato se laven seguidamente con agua y después con una solución acuosa de un secuestrante o quelante, con el fin de eliminar por lavado los iones Ca^{2+} libres o los iones Al^{3+} libres, que pudieran interferir negativamente con los ingredientes de la formulación líquida. A continuación se lavan de nuevo con agua las motas (speckles) basadas en alginato para eliminar el exceso de quelantes.

Como alternativa, en lugar de alginatos pueden utilizarse otros materiales capaces de formar matrices o estructuras. Los ejemplos de materiales capaces de formar matriz incluyen al polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polimetacrilato, polilisina, poloxámeros, alcohol polivinílico, ácidos poliacrílicos, poli(óxido de etileno), polietoxi-oxazolona, albúmina, gelatina, acacia, quitosano, celulosa, dextrano, Ficolil[®], almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ácido hialurónico, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, quitosano desacetilado, sulfato de dextrano y derivados de estos materiales. La formación de la matriz se realiza con estos materiales por ejemplo mediante la gelificación, las interacciones de polianiones con policationes o las interacciones de polielectrolitos con iones metales, siendo ya conocida en el estado de la técnica al igual que la fabricación de partículas con estos materiales formadores de matriz.

Los sólidos pueden con preferencia dispersarse de modo estable en las formulaciones líquidas. Estable significa que los productos son estables a temperatura ambiente y a 40°C durante un período de tiempo por lo menos de 4 semanas y con preferencia por lo menos de 6 semanas, sin que dichos productos formen nata en su superficie ni sedimenten. En este contexto, una ventaja importante de la presente invención consiste en que con el procedimiento de la invención pueden fabricarse formulaciones extraordinariamente estables. Las formulaciones son estables en especial porque los sólidos incorporados según la invención se integran en la misma de forma completamente incólume. Estos sólidos esencialmente incólumes son obviamente mucho más estables que aquellos, que sufren daños en su geometría o en su integridad durante la misma producción de la formulación. De ello resulta que la formulación en su conjunto es todavía más estable, en especial en términos de almacenaje y transporte.

La liberación de las sustancias activas de los sólidos tiene lugar normalmente durante la utilización de los productos, que las contienen, por destrucción de la envoltura o de la matriz, con preferencia como resultado de la aplicación de energía mecánica, térmica, química o enzimática.

En una forma preferida de ejecución, el sólido contiene además por lo menos una microesfera hueca.

Las microesferas huecas tienen un diámetro con preferencia de 2 a 500 μm , en especial de 5 a 20 μm , y un peso específico con preferencia inferior a 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Con la incorporación de una o más microesferas huecas a los sólidos en cuestión puede ajustarse la densidad de los sólidos a la densidad de la formulación envolvente, de este modo se evita la sedimentación y la flotación (formación de nata en la superficie) de las cápsulas.

Las microesferas huecas son con preferencia redondas y lisas. Las microesferas huecas pueden fabricarse con materiales inorgánicos, por ejemplo vidrio soluble (silicato sódico), silicato de aluminio, vidrio de borosilicato o de cerámica; o con materiales orgánicos, por ejemplo homo- o copolímeros de estireno, acrilonitrilo o cloruro de vinilideno. Las microesferas huecas apropiadas que son productos comerciales se suministran por ejemplo con los nombres de Fillite[®] (de la empresa Trelleborg Fillite), Expancel[®] (de la empresa Akzo Nobel), Scotchlite[®] (de la empresa 3M), Dualite[®] (de la empresa Sovereign Specialty Chemicals), Spherichel[®] (de la empresa Potters Industries), Zeeospheres[®] (de la empresa 3M), Q-Cel[®] (de la empresa PQ Corporation) o Extendospheres[®] (ex PQ

Corporation). Otras microesferas huecas apropiadas se suministran con el nombre de E-Spheres de la empresa OMEGA MINERALS. Las E-Spheres son microesferas huecas cerámicas blancas, que se suministran con distintos tamaños de grano, distribuciones de tamaños de grano, densidades aparentes y volúmenes aparentes. Muchas de las microesferas huecas mencionadas son químicamente inertes, se dispersan en el baño de lavado después de la destrucción de las cápsulas y después se eliminan junto con dicho baño de lavado.

Teniendo en cuenta la finalidad de uso prevista en cada caso puede ser ventajoso en especial que la viscosidad de la formulación se quede por debajo de determinados valores. La viscosidad de la formulación líquida puede medirse con los métodos estándar habituales (por ejemplo con un viscosímetro Brookfield LVT-II, varilla 3, girando a 20 rpm, a 20°C).

Cuando la viscosidad der formulación tiene un valor como máximo de 20000 mPas, de modo considerablemente más ventajoso como máximo de 15000 mPas, de modo más ventajoso como máximo de 1 0000 mPas, de modo más ventajoso todavía como máximo de 9000 mPas, de modo más ventajoso todavía como máximo de 8000 mPas, de modo muy ventajoso como máximo de 7000 mPas, de modo especialmente preferido como máximo de 6000 mPas, de modo muy especialmente ventajoso como máximo de 5000 mPas, de modo notablemente ventajoso como máximo de 4000 mPas, de modo muy considerablemente ventajoso como máximo de 3000 mPas, de modo extraordinariamente ventajoso como máximo de 2000 mPas, en especial como máximo de 1 000 mPas, entonces se presenta una forma preferida de ejecución.

Por otro lado, en lo que respecto a la siguiente utilización puede ser también ventajoso que la viscosidad de la formulación rebase ciertos valores. Cuando la viscosidad tiene, pues, un valor por lo menos de 0,1 mPas, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos de 1 mPas, de modo más ventajoso por lo menos 10 mPas, de modo más ventajoso todavía por lo menos de 100 mPas, de modo más ventajoso todavía por lo menos de 200 mPas, de modo muy ventajoso por lo menos de 300 mPas, de modo especialmente preferido por lo menos de 400 mPas, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos de 500 mPas, de modo considerablemente más ventajoso por lo menos de 600 mPas, de modo muy considerablemente ventajoso por lo menos de 700 mPas, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos de 800 mPas, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos de 900 mPas, de modo especialmente ventajoso por lo menos de 1000 mPas, de modo excepcionalmente ventajoso por lo menos de 1200 mPas, de modo extremadamente ventajoso por lo menos de 1400 mPas, de modo extraordinariamente ventajoso por lo menos de 1500 mPas, en especial por lo menos de 1700 mPas, de modo muy especialmente ventajoso por lo menos de 2000 mPas, entonces se presenta de nuevo otra forma igualmente preferida de ejecución.

En el sentido de otra forma de ejecución igualmente preferida puede ser también ventajoso que la formulación tenga una viscosidad que se sitúe dentro de determinados intervalos. Cuando la formulación tiene una viscosidad comprendida de modo ventajoso entre 10 y 10000 mPas, de modo considerablemente más ventajoso entre 200 y 9000 mPas, de modo más ventajoso entre 300 y 8000 mPas, de modo más ventajoso todavía entre 400 y 7000 mPas, de modo más ventajoso todavía entre 500 y 6000 mPas, de modo muy ventajoso entre 1000 y 5000 mPas, de modo especialmente preferido entre 1500 y 4500 mPas, de modo muy especialmente ventajoso entre 1800 y 4200 mPas, en especial entre 2000-4000 mPas, entonces se presenta una forma preferida de ejecución.

De modo ventajoso, la formulación de la invención contiene también espesantes. Los espesantes son con preferencia sustancias orgánicas de peso molecular elevado, que absorben con preferencia a los líquidos (normalmente agua), con lo cual de modo ventajoso se hinchan (hinchamiento) y finalmente (excepto los espesantes orgánicos) con preferencia se convierten en soluciones viscosas verdaderas o coloidales. Los espesantes se emplean con preferencia, para aumentar la viscosidad de los líquidos o mejorar las propiedades tixotrópicas de los geles. Por ello son importantes los espesantes para la fabricación de muchos preparados técnicos, cosméticos, farmacéuticos o dietéticos y de muchos alimentos (todos ellos contemplados dentro del alcance de la invención), p.ej. cremas, productos de limpieza, aprestos, tintas de imprenta, dispersiones de pintura, adhesivos, flanes, productos adelgazantes (los espesantes orgánicos son con preferencia comestibles, aunque su valor nutritivo suele ser nulo).

Según una forma preferida de ejecución, la formulación que se fabricará según la invención contiene, pues, un espesante, elegido en especial entre por lo menos uno de los grupos siguientes:

- a) espesantes orgánicos naturales (en especial sustancias del tipo agar-agar, carragenano, tragacanto, goma arábiga, alginatos, pectinas, poliosas, harina de guar, harina de algarrobas, almidón, dextrina, gelatina, caseína, etc.);
- b) sustancias naturales orgánicas modificadas (en especial sustancias del tipo carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa e hidroxipropilcelulosa, etc., éteres de flor de harina);
- c) espesantes orgánicos totalmente sintéticos (con preferencia compuestos de poliacrilo y polimetacrilo, alcohol polivinílico, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona, polietilenglicoles, polímeros vinílicos, ácidos policarboxílicos, copolímeros de estireno-anhídrido maleico y sus sales, poliéteres, poliiminas, poliamidas, etc., en especial los co- y terpolímeros de ácidos acrílico y metacrílico);
- d) espesantes inorgánicos (en especial los ácidos polisilícicos, los minerales de tipo arcilla, por ejemplo la montmori-

llonita, hectorita, zeolitas, ácidos silícicos, etc.);

e) productos orgánicos de peso molecular bajo (en especial: jabones metálicos, aceite de ricino hidrogenado, derivados grasos modificados, poliamidas, etc.);

f) espesantes asociativos.

5

Los espesantes asociativos se diferencian por ejemplo de las sustancias naturales modificadas y de los espesantes orgánicos totalmente sintéticos mencionados previamente porque, aparte de los grupos hidrófilos solubilizantes, contienen también de modo ventajoso grupos hidrófobos situados en posición terminal o lateral dentro de la molécula. Gracias a ello, los espesantes asociativos adquieren de modo ventajoso el carácter de tensioactivo y son capaces con preferencia de generar micelas. Los espesantes asociativos especialmente preferidos son: a) los poliácridatos con modificación hidrófoba, que en una molécula de espesante de acrilato de carácter aniónico contienen con preferencia grupos hidrófilos e hidrófobos no iónicos incorporados por copolimerización; b) éteres de celulosa con modificación hidrófoba, obtenidos con preferencia por reacción de la hidroxietilcelulosa durante la eterificación o posteriormente con epóxidos o halogenuros de alquilo de cadena larga; c) poliácridamidas con modificación hidrófoba, fabricadas con preferencia por copolimerización de la acrilamida con acrilamida modificada con alquilo y eventualmente con ácido acrílico; d) poliéteres con modificación hidrófoba; e) espesantes asociativos de poliuretanos, formados con preferencia por segmentos poliéteres de peso molecular relativamente elevado, hidrófilos, unidos a través de grupos uretano, de modo ventajoso bloqueados por lo menos con dos grupos hidrófobos terminales.

10

15

20

El espesante puede abarcar, pues, por ejemplo un espesante poliácridato, goma xantano, goma gelano, harina de guar, alginato, carragenano, carboximetilcelulosa, bentonita, goma welano, harina de algarroba, agar-agar, tragacanto, goma arábica, pectina, poliosas, almidón, dextrinas, gelatina y caseína.

25

Se cuentan entre los espesantes poliácridicos y polimetacrílicos, por ejemplo los homopolímeros de ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados con un polialquenioliéter, en especial un éter de alilo de la sacarosa, pentaeritrita o propileno (denominación INCI, según el "International Dictionary of Cosmetic Ingredients" de la "The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association" (CTFA): Carbomer), que se denominan también polímeros de carboxivinilo.

30

35

Estos ácidos poliácridicos se suministran también entre otros con el nombre comercial de Polygel[®], p.ej. Polygel DA, por la empresa 3V Sigma con el nombre comercial de Carbopol[®] por la empresa B.F. Goodrich, p.ej. Carbopol 940 (peso molecular aprox. 4.000.000), Carbopol 941 (peso molecular aprox. 1.250.000) o Carbopol 934 (peso molecular aprox. 3.000.000). Se incluyen también dentro de este grupo los siguientes copolímeros de ácido acrílico: (i) los copolímeros de dos o más monómeros del grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados con preferencia por reacción con alcanoles C₁₋₄ (INCI: Acrylates Copolymer), a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros del ácido metacrílico, el acrilato de butilo y el metacrilato de metilo (denominación CAS, según el Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) o el acrilato de butilo y el metacrilato de metilo (CAS: 25852-37-3) y se suministran por ejemplo con los nombres comerciales de Aculyn[®] y Acusol[®] por la empresa Rohm & Haas y con el nombre comercial de Tego[®] Polymer por la empresa Degussa (Goldschmidt), p.ej. los polímeros aniónicos no asociativos Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (reticulado), Acusol 810, Acusol 820, Acusol 823 y Acusol 830 (CAS: 25852-37-3); (ii) los copolímeros de ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados, a los que pertenecen por ejemplo los copolímeros de los acrilatos de alquilo C₁₀₋₃₀ reticulados con un éter de alilo de la sacarosa o de la pentaeritrita, con uno o más monómeros del grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples, formados con preferencia por reacción con alcanoles C₁₋₄ (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y se suministran por ejemplo con el nombre comercial de Carbopol[®] por la empresa B.F. Goodrich, p.ej. el Carbopol ETD 2623 hidrofugado y el Carbopol 1382 (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y también el Carbopol Aqua 30 (antes llamado Carbopol EX 473).

45

50

Otro espesante polímero que puede utilizarse con preferencia es la goma xantano, un heteropolisacárido aniónico microbiano, producido por el *Xanthomonas campestris* y otras especies en condiciones aeróbicas y que tiene un peso molecular de 2 a 15 millones de daltones. El xantano se forma a partir de una cadena de β-glucosa unida en posición 1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgrupos está formada por glucosa, manosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato; el número de unidades piruvato es determinante de la viscosidad de la goma xantano.

55

Las formulaciones, que pueden fabricarse según la invención contienen, en función de la finalidad a la que se destinan, contienen, pues, ingredientes adecuados a dicha finalidad, que los expertos conocen perfectamente o que pueden consultarse en la bibliografía técnica específica correspondiente.

60

Las formulaciones en el sentido de esta invención son las del sector de los detergentes y productos de limpieza, al que se incluyen también en sentido amplio los suavizantes y los productos de tratamiento textil.

Aparte de los sólidos, los detergentes y productos de limpieza líquidos que pueden fabricarse según la invención contienen tensioactivo(s), pudiendo emplearse tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Desde el punto de vista de la técnica de aplicación son preferidas las mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. El

contenido total de tensioactivo dentro de un detergente y producto de limpieza líquido preferido es con preferencia inferior al 40 % en peso y con preferencia especial inferior al 35 % del peso total del detergente y producto de limpieza líquido.

5 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados y/o propoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan normalmente en los restos oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los
 10 etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes de grasas de coco, de palma, de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que llevan 3 EO o 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, así como las mezclas de
 15 alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que, para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. Pueden utilizarse también
 20 según la invención tensioactivos no iónicos, que combinan en su molécula los grupos EO y PO. Pueden utilizarse copolímeros de bloques que tengan unidades formadas por bloques EP-PO o bien PO-EO, pero también los copolímeros EP-PO-EO o bien los PO-EO-PO. Obviamente pueden utilizarse también tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos, en los que las unidades EO y PO están repartidas sin formar bloques, sino de modo estadístico. Estos productos pueden obtenerse por la acción simultánea del óxido de etileno y el óxido de propileno sobre los alcoholes
 25 grasos.

Pueden utilizarse también como tensioactivos no iónicos adicionales los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial un resto alifático de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18, ramificado con metilo en la posición 2 y G es el símbolo de una
 30 unidad de glucosa de 5 ó 6 átomos de C, con preferencia de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de los monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número comprendido entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia, ya sea en forma de tensioactivos no iónicos solos, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, en especial los ésteres metílicos de ácidos grasos, que se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o los que pueden obtenerse con preferencia con arreglo al procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 90/13533.

40 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de estos últimos.

45 Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula (1):



50 en la que RCO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R¹ significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxisgrasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtiene por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una
 55 alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Pertenecen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula (2):



5 en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R¹ significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R² significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los restos alquilo C₁₋₄ o fenilo y [Z] significa un resto polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto.

10 [Z] se obtiene con preferencia por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Por reacción con un éster metílico de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, los compuestos sustituidos sobre N por alcoxi o por ariloxi pueden convertirse en las amidas de ácidos polihidroxi-grasos deseadas, por ejemplo con arreglo a las enseñanzas de la solicitud de patente internacional WO 95/07331.

15 El contenido de tensioactivos no iónicos en un detergente y producto de limpieza líquido preferido se sitúa con preferencia entre el 5 y el 30 % en peso, con mayor preferencia entre el 7 y el 20 % en peso y en especial entre el 9 y el 15 % del peso total del producto.

20 Como tensioactivos aniónicos se emplean por ejemplo los del tipo sulfato o sulfonato. Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los bencenosulfonatos de alquilo C₉-C₁₃, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos de disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con un doble enlace en posición final o intermedia, por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis del producto sulfonado en medio básico o ácido. Son también apropiados los alcanosulfonatos, que se obtienen por ejemplo por sulfocloración o sulfoxidación y posterior hidrólisis o neutralización. Son también apropiados los ésteres de ácido α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo ésteres metílicos de ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados α-sulfonados.

30 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados, que son los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, que se obtienen durante la esterificación con monoglicerina de 1-3 moles de ácido graso o por transesterificación de triglicéridos con 0,3-2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfonados preferidos son los productos sulfonados de ácidos grasos saturados de 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo el ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

35 Como alqu(en)ilsulfatos son preferidas las sales alcalinas y en especial las sales sódicas de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, que se obtienen por ejemplo a partir alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de esta misma longitud de cadena. Son preferidos además los alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena recién mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, de base petroquímica, que presentan un comportamiento de degradación similar al de los compuestos adecuados basados en materias primas de química grasa. Por interés técnico de lavado son preferidos en especial los (alquil C₁₂-C₁₆)sulfatos, los (alquil C₁₂-C₁₅)sulfatos así como los (alquil C₁₄-C₁₅)sulfatos. Son también tensioactivos aniónicos apropiados los 2,3-alquilsulfatos que pueden obtenerse por ejemplo con arreglo a las patentes americanas US-3,234,258 o US-5,075,041 y que la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre comercial de DAN[®].

45 Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₇₋₂₁ lineales o ramificados, etoxilados con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ que llevan 1-4 EO. Por su gran poder de espumación se emplean en los productos de limpieza con preferencia en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo entre el 1 y el 5 % en peso.

50 Pertencen también a los tensioactivos aniónicos preferidos las sales de los ácidos alquilsulfosuccínicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y que son monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, con preferencia con alcoholes grasos y en especial con alcohol grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso de C₈ a C₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que de por sí se consideran tensioactivos no iónicos (ver la descripción a continuación). De nuevo son preferidos los sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos de una distribución estrecha de homólogos. Es posible también utilizar un ácido alqu(en)ilsuccínico que tenga con preferencia 8-18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

60

Son apropiados en especial los jabones de ácidos grasos saturados, por ejemplo las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúxico (hidrogenado) y del ácido behénico así como en especial las mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo los ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo.

5 Los tensioactivos aniónicos, incluidos los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, por ejemplo de la mono-, di- o trietanolamina. Los tensioactivos aniónicos se presentan con preferencia en forma de sus sales sódicas o potásicas, en especial en forma de sus sales sódicas.

10 Dentro de los detergentes y productos de limpieza líquidos preferidos, los tensioactivos aniónicos estarán presentes en cantidades comprendidas entre el 2 y el 30 % en peso, con preferencia entre el 4 y el 25 % en peso y en especial entre 5 % en peso y el 22 % en peso.

15 Además de los sólidos, los detergentes y productos de limpieza líquidos preferidos pueden contener otros ingredientes, que permitan seguir mejorando las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas de los detergentes y productos de limpieza líquidos. En el contexto de la presente invención, los productos preferidos contienen además uno o varios compuestos del grupos de las sustancias de soporte (builder), blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, compuestos para ajustar el pH, fragancias, perfumes, compuestos fluorescentes, colorantes, compuestos hidrotropicos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, productos antirredeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, productos que impiden el encogimiento, compuestos antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, agentes antistáticos, auxiliares de planchado, compuestos hidrofugantes, agentes impregnantes, hinchantes y antideslizantes así como absorbentes de radiación UV.

25 Como sustancias soporte (builder), que pueden estar presentes en los detergentes y productos de limpieza líquidos, cabe mencionar en especial los silicatos, los silicatos de aluminio (en especial zeolitas), los carbonatos, las sales de ácidos di- y policarboxílicos y también las mezclas de estos compuestos.

30 Los silicatos sódicos laminares cristalinos apropiados tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4, e "y" es un número de 0 a 20, aunque los valores preferidos de x son 2, 3 ó 4. Los silicatos laminares cristalinos de este tipo se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos laminares cristalinos preferidos de la fórmula indicada son aquellos, en los que M significa sodio y x adopta los valores 2 ó 3. Son preferidos en especial los β - y δ -disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dicho β -disilicato sódico puede obtenerse por ejemplo por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171. Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos que tienen un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:3,3, con preferencia de 1:2 a 1:2,8 y en especial de 1:2 a 1:2,6, que se disuelven con preferencia de forma retardada y tienen propiedades detergentes secundarias. El retardo en la solubilización con respecto a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede provocarse por diversos métodos, por ejemplo por tratamiento superficial, "formulación" (preparación de compuestos), compactación / compresión o por secado severo. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" también "amorfo según rayos X". Es decir, que los silicatos sometidos a refracción de rayos X no generan reflejos radiológicos nítidos, que son típicos de las sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso tienen uno o varios máximos de dispersión de rayos X, que tienen una amplitud de varias unidades de grado del ángulo de refracción. Puede conducir también a la obtención de excelentes propiedades de soporte (builder) cuando las partículas de silicato sometidas a ensayo de difracción electrónica dan lugar a máximos de difracción difuminados o incluso nítidos. Esto se puede interpretar diciendo que los productos tienen zonas microcristalinas del tamaño de 10 a algunos centenares de nm, siendo preferidos los valores hasta como máximo de 50 nm y en especial hasta como máximo de 20 nm. Estos silicatos llamados radiológicamente amorfos, que tienen también un comportamiento de disolución más lento que los vidrios solubles convencionales, se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. Son preferidos en especial los silicatos amorfos compactados/comprimidos, los silicatos amorfos formulados (compound) y los silicatos radiológicamente amorfos resultantes de un secado severo.

Las zeolitas de cristales finos, sintéticas, que retienen el agua, empleadas son con preferencia la zeolita A y/o P.

55 Como zeolita P es especialmente preferida por ejemplo la zeolita MAP[®] (producto comercial de la empresa Crossfield). Pero son también apropiadas la zeolita X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Existe un producto comercial que tiene un interés especial, está formado por alumosilicato sódico-potásico cocrystalizado de zeolita A y zeolita X (aprox. un 80 % en peso de zeolita X), que la empresa SASOL suministra con el nombre de VEGOBOND AX[®] y puede describirse mediante la siguiente fórmula:

60 $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - 2,5)\text{SiO}_2 \cdot (3,5 - 5,5) \text{H}_2\text{O}$

$n = 0,90 - 1,00$

La zeolita puede utilizarse con preferencia como polvo secado por atomización. En el caso, en que la zeolita se emplee en forma de suspensión, entonces podrá contener pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 al 3 % en peso, porcentaje referido a la zeolita, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ etoxilados que llevan 2 - 5 grupos óxido de etileno, alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ que llevan 4 - 5 grupos óxido de etileno o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas idóneas tienen un tamaño medio de partícula inferior a 10 µm (distribución volumétrica; método de medición: contador de tipo Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22 % en peso, en especial del 20 al 22 % en peso de agua retenida. Pueden utilizarse también como sustancias soporte (builder) los fosfatos.

Obviamente que es también posible la utilización de los fosfatos ya conocidos en general como sustancias soporte (builder), en el supuesto de que no haya motivos ecológicos que impidan dicha utilización. Son apropiadas en especial las sales sódicas de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en especial de los tripolifosfatos.

Entre las sustancias que actúan como blanqueantes porque entregan H₂O₂ al agua tienen una importancia especial el percarbonato sódico, el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados, por ejemplo las sales perácido que liberan H₂O₂ o los perácidos, por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico.

Los activadores de blanqueo pueden emplearse en los detergentes y productos de limpieza fabricados según la invención por ejemplo para conseguir un mejor efecto blanqueante durante la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos perbenzoicos opcionalmente sustituidos. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliaciladas, en especial la tetraacetiltilenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo los complejos saleno o los complejos carbonilo de los metales Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Pueden utilizarse también como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode nitrogenados así como los complejos aminados de Co, Fe, Cu y Ru.

El detergente y producto de limpieza líquido, que puede fabricarse según la invención, contiene por lo menos un espesante.

Los detergentes y productos de limpieza líquidos preferidos pueden contener enzimas en forma encapsulada y/o directamente en la composición del detergente o producto de limpieza. Como enzimas se toman en consideración en especial las de los grupos de las hidrolasas, por ejemplo las proteasas, esterases, lipasas o las enzimas que tienen acción lipolítica, las amilasas, las celulasas, o las glicosilhidrolasas y las mezclas de las enzimas recién mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen durante el lavado a la eliminación de las manchas, como son las manchas de proteínas, de grasas o de azúcares y de las zonas agrisadas. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además a eliminar la pelusilla que se haya formado y también las microfibrillas, conservando el color y aumentando la suavidad del material textil. Para el blanqueo o para evitar la transferencia de color pueden utilizarse las oxirreductasas. Son especialmente indicadas las sustancias activas enzimáticas obtenidas de cepas bacterianas o de hongos, por ejemplo del *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Se emplean con preferencia las proteasas de tipo subtilisina y en especial las proteasas obtenidas del *Bacillus lentus*. Son de un interés especial las mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o de proteasa y lipasa o bien de enzimas de acción lipolítica o proteasa y celulasa o bien de proteasa, lipasa o bien de enzimas de acción lipolítica con celulasa, pero en especial las mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o bien las mezclas de enzimas de acción lipolítica. Son ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica las cutinasas ya conocidas. Pueden ser también apropiadas en algunos casos las peroxidadas o las oxidadas. Pertenecen a las amilasas apropiadas en especial las α-amilasas, las isoamilasas, las pululanidas y las pectinasas. Como celulasas se emplean con preferencia las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las β-glucosidasas, también llamadas celobiasas, o bien sus mezclas. Los distintos tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y avicelasa, por lo tanto podrán ajustarse las actividades deseadas empleando mezclas adecuadas de celulasas.

Las enzimas pueden estar adsorbidas sobre las sustancias soporte, para protegerlas de la descomposición prematura. La cantidad de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados enzimáticos que están directamente presentes en la composición detergente o de producto de limpieza puede situarse por ejemplo entre el 0,1 y el 5 % en peso, con

preferencia entre el 0,12 y el 2,5 % en peso.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede utilizarse un gran número de las sales más diversas. Los cationes preferidos son los metales alcalinos o alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista técnico de fabricación es preferido el uso del NaCl o del MgCl₂ en los productos. La cantidad de electrolitos en los productos se situará con preferencia entre el 0,5 y el 5 % en peso.

Los disolventes no acuosos, que pueden utilizarse en las formulaciones líquidas que pueden fabricarse según la invención y en especial en detergentes y productos de limpieza, proceden por ejemplo del grupo formado por los alcoholes mono- o polivalentes, las alcanolaminas o los glicoléteres, en el supuesto de que sean miscibles con agua dentro del intervalo de concentraciones indicado. Los disolventes se eligen con preferencia entre etanol; n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicol-metiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicol-metiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propil-éter, dipropilenglicolmonometil- o -etiléter, di-isopropilenglicolmonometil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilenglicol-t-butiléter así como mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos pueden estar presentes en las formulaciones líquidas de la invención por ejemplo en una cantidad del 0,5 al 15 % en peso, con preferencia inferior al 12 % en peso, en especial inferior al 9 % en peso. Pero en otra forma preferida de ejecución, los disolventes no acuosos pueden estar presentes en una cantidad superior al 15 % en peso, con preferencia superior al 20 % en peso, en especial superior al 25 % en peso.

Para ajustar el valor del pH de las formulaciones líquidas y en especial de los detergentes y productos de limpieza líquidos al intervalo deseado puede ser indicado el uso de compuestos de ajuste de pH. Pueden utilizarse todos los ácidos e hidróxidos conocidos, en el supuesto de que su utilización no esté prohibida por razones de índole técnica, ecológica o de protección del usuario. Por lo general, la cantidad de estos compuestos de ajuste del pH no supera el 7 % del peso de la formulación total.

Para mejorar la impresión estética de las formulaciones líquidas y en especial de los detergentes y productos de limpieza líquidos, se podrán teñir con los colorantes apropiados. Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problemas a los expertos, tienen una gran estabilidad al almacenaje y son inertes frente a los demás ingredientes de la formulación y frente a la luz y no poseen una sustantividad acusada frente a las fibras textiles, con el fin de no colorearlas.

Como inhibidores de espumación, que pueden utilizarse en las formulaciones líquidas y en especial en los detergentes y productos de limpieza líquidos, se toman en consideración por ejemplo los jabones, parafinas y aceites de silicona, que eventualmente pueden haberse depositados sobre materiales soporte. Son agentes antirre deposición apropiados, que también se denominan repelentes de suciedad (soil repellents), por ejemplo los éteres de celulosa no iónicos, tales como la metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, con una cantidad de grupos metoxi comprendida entre el 15 y el 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo comprendida entre el 1 y el 15 % en peso, porcentaje referido en cada caso a los éteres de celulosa no iónicos así como los polímeros del ácido ftálico y/o del ácido tereftálico ya conocidos por el estado de la técnica, o sus derivados, en especial los polímeros de tereftalato de etileno y/o los tereftalatos de polietilenglicol o sus derivados con modificaciones aniónicas y/o no iónicas. Entre ellos son especialmente preferidos los derivados sulfonatos de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico. Los blanqueantes ópticos (también llamados "tonalizadores blancos") pueden añadirse a los detergentes y productos de limpieza líquidos para eliminar el agrisado y el amarilleo de los las estructuras textiles extensas tratadas. Estas sustancias se absorben en las fibras y provocan el blanqueo o clarificación y el aparente efecto de blanqueo, ya que transforman la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud larga, con lo cual la luz ultravioleta de la radiación solar se absorbe y se emite después en forma de fluorescencia ligeramente azulada y el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada se convierte en tono blanco puro. Los compuestos apropiados proceden por ejemplo de los grupos de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestireno-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidro-quinolinonas, 1,3-diaril-pirazolinas, imidas del ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol y derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los blanqueantes ópticos se utilizan con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,03 y 0,3 % del peso total del producto acabado.

Los inhibidores de agrisado tienen la misión de mantener en suspensión en el baño la suciedad que se ha soltado de las fibras, impidiendo de este modo la reabsorción de la suciedad. Para ello son apropiados los coloides solubles en agua, por lo general de índole orgánica, por ejemplo el mucílago, las gelatinas, las sales de ácidos etersulfónicos de almidón o de celulosa o las sales de ésteres ácidos de ácido sulfúrico de la celulosa o del almidón. Son también indicadas para esta finalidad las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Pueden emplearse también los preparados de almidón solubles y otros productos de almidón distintos a los mencionados previamente, por ejemplo el almidón degradado, los aldehído-almidones, etc. Puede utilizarse también la polivinilpirrolidona. Son preferidos los éteres de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa (sal Na), la metilcelulosa, la hidroxialquilcelulosa y los éteres mixtos, por ejemplo la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboxi-metilcelulosa y sus mezclas, en cantidad comprendidas con preferencia entre el 0,1 y el 5 % del peso total del producto.

Dado que las estructuras textiles extensas, en especial de rayón, viscosa, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse porque las fibras individuales son susceptibles de doblarse, arrugarse, prensarse y aplastarse en sentido perpendicular a la dirección de las fibras, los productos de la invención podrán contener agentes antiarrugas sintéticos. Entre ellos se cuentan por ejemplo los productos sintéticos basados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres de ácidos grasos, alquilolamidas de ácidos grasos, o alcoholes grasos, que por lo general han reaccionado con óxido de etileno, o productos basados en lecitina o en ésteres de ácido fosfórico modificados.

Para combatir o controlar los microorganismos, los detergentes y productos de limpieza líquidos podrán contener sustancias activas antimicrobianas. En función del espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción cabe distinguir entre los agentes bacteriostáticos y los bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Las sustancias importantes de estos grupos son por ejemplo el cloruro de benzalconio, los sulfonatos de alquilarilo, los fenoles halogenados, el mercuriacetato de fenol, aunque también es posible prescindir totalmente de estos compuestos en los productos de la invención.

Para impedir que se produzcan cambios molestos, debidos a la acción del oxígeno y otros procesos oxidantes, en los detergentes y productos de limpieza líquidos y/o en las estructuras textiles extensas tratadas, los productos de la invención pueden contener antioxidantes. Pertenecen a este grupo de compuestos por ejemplo los fenoles sustituidos, las hidroquinonas, las pirocatequinas y las aminas aromáticas así como los sulfuros orgánicos, los polisulfuros, los ditiocarbamatos, los fosfitos y los fosfonatos.

Se puede conseguir que las prendas sean de uso más confortable con la adición de agentes antistáticos a los productos de la invención. Los agentes antistáticos aumentan la conductividad superficial y permiten de este modo una descarga más fácil de las cargas acumuladas. Los antistáticos externos son por lo general sustancias que tienen por lo menos un ligando hidrófilo y forman sobre las superficies una película más o menos higroscópica. Estos agentes antistáticos, normalmente tensioactivos, pueden dividirse en antistáticos nitrogenados (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), fosforados (ésteres de ácido fosfórico) y azufrados (alquilsulfonatos, alquilsulfatos). Los antistáticos externos se han descrito por ejemplo en las solicitudes de patente FR 1,156,513, GB 873 214 y GB 839407. Los cloruros de lauril- (o estearil-)dimetilbencilamonio son apropiados como antistáticos de estructuras textiles extensas y como aditivos para detergentes, en este caso se consigue además un efecto de avivado.

Para mejorar el comportamiento de absorción de agua, de rehumectación de las estructuras textiles extensas tratadas y para facilitar el planchado de las estructuras textiles extensas tratadas se añaden por ejemplo derivados de silicona a los detergentes y productos de limpieza líquidos. Estos mejoran además el comportamiento de expulsión por lavado de los productos gracias a sus propiedades inhibidoras de la espumación. Los derivados de silicona preferidos son por ejemplo los polidialquil- o alquilarilsiloxanos, cuyos grupos alquilo tienen de uno a cinco átomos de C y están total o parcialmente fluorados. Las siliconas preferidas son los polidimetilsiloxanos, que pueden estar eventualmente derivatizados y después funcionalizados con grupos amino o cuaternizados o tener enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. La viscosidad de las siliconas preferidas a 25°C se sitúa entre 100 y 100.000 mPas; las siliconas pueden utilizarse en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 5 % del peso total del producto.

Finalmente, los detergentes y productos de limpieza líquidos pueden contener absorbentes UV, que se absorben en las estructuras textiles extensas tratadas y mejoran la estabilidad a la luz de las fibras. Los compuestos, que tienen estas propiedades deseadas, son por ejemplo eficaces para la desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en la posición 2 y/o 4. Por lo demás son también apropiados los benzotriazoles sustituidos, los acrilatos sustituidos por fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), eventualmente con grupos ciano en posición 2, los salicilatos, los complejos orgánicos de níquel así como las sustancias naturales del tipo umbeliferona y el ácido urocánico segregado por el organismo humano.

Para impedir la destrucción de determinados ingredientes de los detergentes, catalizada por metales pesados, pueden utilizarse compuestos que formen complejos con los metales pesados. Los quelantes apropiados de los metales pesados son por ejemplo las sales alcalinas del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o del ácido nitrilotriacético (NTA) así como las sales de metales alcalinas de aniones polielectrolitos, por ejemplo polimaleatos y polisulfonatos.

Un grupo preferido de quelantes son los fosfonatos, que pueden estar presentes en los detergentes y productos de limpieza líquidos preferidos en cantidades del 0,01 al 2,5 % en peso, con preferencia del 0,02 al 2 % en peso y en especial del 0,03 al 1,5 % en peso. Entre estos compuestos preferidos se cuentan en especial los organo-fosfonatos, por ejemplo el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), el ácido aminotri(metilenofosfónico) (ATMP), el ácido dietileno-triamino-penta(metilenofosfónico) (DTPMP o DETPMP) y el ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBSAM), que por lo general se utiliza en forma de sus sales amónicas o de metales alcalinos.

Las formulaciones líquidas acuosas resultantes, en especial los detergentes y productos de limpieza, son con preferencia claras, es decir, no tienen sedimentos y en especial son transparentes o por lo menos traslúcidas.

Los detergentes y productos de limpieza fabricados según la invención pueden utilizarse para la limpieza de tejidos textiles extensos.

5 Según una forma preferida de ejecución, los productos líquidos fabricados según la invención son productos de tratamiento textil, auxiliares de planchado, detergentes, productos de limpieza, en especial para superficies duras y/o blandas, productos de limpieza domésticos, productos de cuidado (aseo), productos de lavado y cuidado, productos de cuidado de la colada, ambientadores, mejoradores ambientales, acondicionadores, colorantes, suavizantes, fármacos, productos fitosanitarios, productos de limpieza, productos alimentarios, cosméticos, fertilizantes, materia-
10 les de construcción, adhesivos, blanqueantes, descalcificantes, productos de cuidado del cuero, productos de cuidado de muebles, productos para fregar suelos, desinfectantes, ambientadores, productos antimoho y/o compuestos previos de la fabricación de los productos recién mencionados. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

15 A continuación se detallan determinados productos, que son muy preferidos en el contexto de la presente invención.

Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza del lavabo (inodoro) o WC, también productos de limpieza de la taza del WC y urinarios, que se presentan en forma de líquidos, con preferencia geles. Junto con otros ingredientes habituales, por ejemplo tensioactivos, estos productos contienen con preferencia ácidos orgánicos (p.ej. ácido cítrico y/o ácido láctico) o hidrogenosulfato sódico, ácido amidosulfúrico o ácido fosfórico para eliminar los depósitos calcáreos o los llamados cálculos de orina. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

25 Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza de tuberías y desagües. Son con preferencia preparados muy alcalinos, que sirven por lo general para eliminar los materiales orgánicos que taponan las tuberías, por ejemplo pelos, grasa, restos de comida, depósitos de jabón, etc. Para formar el gas H₂ con efecto efervescente pueden utilizarse con preferencia aditivos de tipo Al o Zn en polvo. Los ingredientes posibles son con preferencia álcalis, sales alcalinas, oxidantes y sales neutras. Pueden contener en especial hipoclorito. Existen también productos de limpieza de desagües basados en enzimas. Son también preferidos los preparados ácidos. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

35 Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza universales o multiusos o de todo uso. Son productos de limpieza que pueden utilizarse para todos los casos, para superficies duras del ámbito doméstico o industrial, que pueden fregarse en estado húmedo o mojado. Por lo general son productos neutro, ligeramente alcalinos o ligeramente ácidos. Los productos de limpieza de todo uso contienen con preferencia tensioactivos, sustancias soporte (builder), disolventes, compuestos hidrotrópicos, colorantes, conservantes, etc. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

Existen también productos de limpieza universales especiales desinfectantes. Estos contienen además con preferencia sustancias activas antimicrobianas (p.ej. aldehídos, alcoholes, compuestos de amonio cuaternario, tensioactivos anfóteros, triclosano). Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

50 Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza sanitaria. Son productos para la limpieza del baño y aseo. Los productos de limpieza sanitaria se emplean con preferencia para eliminar las suciedades grasas, mientras que se suele recurrir a los productos de limpieza sanitaria ácidos sobre todo para eliminar los depósitos calcáreos. Los productos de limpieza sanitaria tienen también de modo ventajoso un notable efecto desinfectante, en especial los productos de limpieza sanitaria muy alcalinos, que contienen cloro. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

55 Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza del horno de la cocina o de la plancha (parrilla), que se presentan de modo ventajoso en forma de geles. Sirven normalmente para eliminar los restos de comida semicarbonizados o totalmente carbonizados. Los productos para la limpieza del horno se ajustan a pH muy alcalino p.ej. con hidróxido sódico, metasilicato sódico o 2-aminoetanol. Contienen además con preferencia tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, disolventes solubles en agua y en algunos casos espesantes, por ejemplo policarboxilatos, carboximetil-celulosa. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

65 Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza de metales. Son productos de limpieza líquidos para determinados tipos de metales,

por ejemplo acero inoxidable o plata. Los productos de limpieza para acero inoxidable contienen con preferencia ácidos (por ejemplo hasta el 3 % en peso, p.ej. de ácido cítrico, ácido láctico) y además tensioactivos (en especial hasta el 5 % en peso, de tensioactivos con preferencia no iónicos y/o aniónicos), agua y también disolventes (con preferencia hasta el 15 % en peso) para eliminar las suciedades grasas y otros materiales, p.ej. espesantes y conservantes. En los productos de limpieza para superficies de acero inoxidable con preferencia brillantes están presentes además materiales muy finos de pulido. Los productos de limpieza de la plata tienen de nuevo un pH con preferencia ácido. Para eliminar los depósitos negros de sulfuro de plata contienen con preferencia quelantes (p.ej. tiourea, tiosulfato sódico). Las formas típicas de presentación son paños de limpieza, baños de inmersión, pastas, líquidos. Para eliminar los colores oscuros (capas de óxido) se emplean productos de limpieza de cobre o de metales coloreados (p.ej. latón o bronce). Por lo general son ligeramente alcalinos (el pH se ajusta con preferencia con amoníaco) y contienen normalmente materiales de pulido y con preferencia también jabones de amonio y/o quelantes (secuestrantes). Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza de vidrio o de cristales de ventanas. Estas formulaciones líquidas sirven con preferencia para eliminar en especial la suciedad grasa de las superficies del vidrio. Contienen con preferencia sustancias del tipo tensioactivos aniónicos y/o no iónicos (en especial hasta el 5 % en peso), amoníaco y/o etanolamina (en especial hasta el 1 % en peso), etanol y/o 2-propanol, glicoléter (en especial del 10 al 30 % en peso), agua, con preferencia conservantes, colorantes, productos antivaho, etc. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza especiales, p.ej. para la vitrocerámica, también los productos de limpieza de alfombras y los quitamanchas. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

Se cuentan entre los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención, entre otros los productos de limpieza del automóvil, p.ej. los conservantes de la pintura, los pulimentos de la pintura, los productos de limpieza de la pintura, los conservantes de cera, los detergentes para el automóvil, los productos de lavado y encerado del automóvil, los productos de pulido de metales de adorno, las películas protectoras de metales de adorno, los productos de limpieza de plásticos, los productos de limpieza del alquitrán, los productos de limpieza del parabrisas, los productos de limpieza del motor, etc. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles.

Los productos de limpieza líquidos preferidos, que pueden fabricarse según la invención son con preferencia: (a) productos cosméticos líquidos para el aseo de la piel, en especial preparados para el baño, productos de aseo y limpieza de la piel, productos de cuidado de la piel, cosméticos oculares, productos de cuidado de labios, productos de cuidado de las uñas, productos de higiene íntima, productos de cuidado de los pies, (b) productos cosméticos líquidos con efectos especial, sobre todo filtros solares, bronceadores, despigmentadores, desodorantes, agentes inhibidores de sudoración, depilatorios, productos para el afeitado, perfumes, (c) productos cosméticos líquidos para el cuidado dental, en especial dentífricos y productos de aseo bucal, productos de cuidado de la dentadura, productos de limpieza de prótesis dentales, adherentes de prótesis dentales, (d) productos cosméticos líquidos para el cuidado capilar, en especial champús, productos de cuidado capilar, productos de afianzamiento capilar, productos de moldeado capilar (permanente), productos para teñir el pelo. Tales productos a fabricar según la invención constituyen una forma preferida de ejecución de la invención, en especial en forma de geles o en otras formas de presentación cosmética habituales, como son las lociones, cremas, leches, emulsiones, etc.

Los también especialmente preferidos los productos ambientadores y mejoradores ambientales líquidos. Tales productos contienen con preferencia compuestos volátiles y por lo general de olor agradable, que de modo ventajoso en cantidades muy pequeñas son capaces de camuflar los olores desagradables. Los ambientadores domésticos contienen en especial esencias etéreas naturales y/o sintéticas, p.ej. las esencias de coníferas, esencias cítricas, esencia de eucalipto, esencia de espliego, etc., por ejemplo en cantidades de hasta el 50 % en peso. En forma de aerosoles contienen cantidades más bien reducidas de esencias etéreas, por ejemplo menos del 5 % en peso o menos del 2 % en peso, y además con preferencia sustancias del tipo acetaldehído (en especial < 0,5 % en peso), con preferencia alcohol isopropílico (en especial < 5 % en peso), aceites minerales (en especial < 5 % en peso) y gases propelentes. Pueden utilizarse con preferencia concentrados de tipo gel de esencias etéreas.

Ejemplos

Ejemplo 1: (referencia)

(Fabricación de un detergente líquido)

Por mezclado de agua y tensioactivos (tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico, jabón), componentes menores

(antiespumante, perfume) y espesantes (p.ej. poliacrilatos) se prepara un detergente líquido de viscosidad y límite de fluidez definidos (viscosidad: 4200 mPas; límite de fluidez: 1,2 Pa). La fabricación se realiza por lotes (de modo discontinuo), con un período de mezclado de 1,5 h/partida.

5 Se añadieron “motas” (speckles) durante la misma fabricación del detergente líquido. Se observó que las motas se desgarran al poco tiempo. Incluso cuando las motas se añaden muy al final de la fabricación, se observa que una buena parte (aprox. el 25 % en peso de las motas) se desgarran durante el mezclado, la mayor parte (aprox. el 60 % en peso de las motas) se desgarran durante el envasado y el transporte por las diversas secciones de la instalación (tuberías, válvulas, bombas, depósitos intermedios) antes del envasado.

10

El producto resultante produce una impresión visual de poca calidad y poca profesionalidad.

Ejemplo 2: (referencia)

15 (Incorporación de una dispersión de motas (speckles) en modo discontinuo)

En un matraz de vidrio de 20 l equipado con agitador (diámetro del matraz: 300 mm; altura del matraz: 400 mm; con agitador Intermig de diámetro (3 AFS): 210 mm y 4 rompe-corrientes) se introduce hasta el 50 % del vol. un detergente líquido habitual (viscosidad: 4300 mPas, con límite de flujo de 1,3 Pa), que se ha preparado previamente. A continuación se añaden 250 g de una dispersión de motas (200 g de motas en 800 g de agua) girando el agitador a una velocidad de 55 rpm. Al cabo de 3 min se han incorporado todas las motas de modo homogéneo al detergente líquido y se pueden envasar directamente. No se observa la destrucción de las motas.

20

Ejemplo 3: (referencia)

25

(Incorporación continua de una dispersión de motas)

Se emplea como mezcla previa la mezcla del ejemplo 2. A esta mezcla se le dosifican en continuo 117 kg/h de un detergente líquido habitual y 3 kg/h de la dispersión de motas, retirándose en continuo por la válvula de fondo 200 kg/h de la mezcla. Después de 25 minutos de trabajar en continuo se ha incorporado la práctica totalidad de las motas de modo homogéneo al detergente líquido y se puede proceder al envasado. No hay variaciones en el producto. No se observa la destrucción de las motas.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un detergente y producto de limpieza líquido con un contenido de sólidos, en el que la adición de los sólidos no se realiza antes del envasado en una unidad de envase, de modo que:
- 5 (c) los sólidos y la formulación líquida se envasan juntos en la unidad de envase en 2 corrientes, o
(d) los sólidos y la formulación líquida se envasan formando una sola corriente, dicha formulación líquida y los sólidos se reúnen inmediatamente antes de entrar en la unidad de envase, llegando a dicha unidad de envase en forma de una sola corriente, para ello se incorporan los sólidos por soplado a través de una boquilla a un chorro de líquido (chorro de la formulación líquida), con lo cual los sólidos y la formulación líquida se combinan entre sí.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de los sólidos están presentes en una cantidad del 0,01 al 80 % en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 2, caracterizado porque los sólidos añadidos son sensibles al cizallamiento.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que la formulación es un producto acuoso.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque los sólidos tienen un diámetro en su perímetro máximo de 0,01 a 20000 μm .
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque los sólidos son cápsulas, microcápsulas o "motas" (speckles).
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque los sólidos contienen microesfera(s) hueca(s).
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque la formulación tiene una viscosidad comprendida entre 1 y 10000 mPa.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque los sólidos tienen esencialmente un factor de forma medio de por lo menos 0,77.