

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 762**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/32** (2006.01)  
**C11D 3/04** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08165469 .1**  
96 Fecha de presentación: **30.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2169042**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Composición que comprende microcápsulas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.07.2012**

73 Titular/es:  
**The Procter & Gamble Company**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:  
**Braeckman, Karl Ghislain;**  
**De, Karel Jozef Maria;**  
**Van Pachtenbeke, Tim Roger Michel y**  
**Smets, Johan**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 385 762 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

Composición que comprende microcápsulas

### CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a una composición líquida que comprende microcápsulas, comprendiendo dichas microcápsulas una resina que comprende formaldehído, y un eliminador de formaldehído basado en azufre con una cinética de reacción rápida. El eliminador es un eliminador de formaldehído basado en azufre seleccionado de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos. La composición de forma adicional comprende, al menos, otro eliminador de formaldehído presente en la suspensión acuosa de premezcla de la microcápsula que se añade a una composición líquida del producto final. Este otro eliminador de formaldehído añadido mediante la suspensión acuosa  
10 no está basado en azufre.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los agentes beneficiosos como, por ejemplo, los perfumes, las siliconas, las ceras, los agentes saborizantes, las vitaminas y otros agentes suavizantes de tejidos, son caros y generalmente menos rentables cuando se emplean a niveles elevados en las composiciones para la higiene personal, composiciones limpiadoras, y composiciones para el cuidado de tejidos. Por lo tanto, se desea maximizar la eficacia de dichos agentes beneficiosos. Un método para conseguir dicho objetivo es mejorar la eficacia de suministro y período de vida activo del agente beneficioso. Esto puede lograrse proporcionando el agente beneficioso como un componente de una microcápsula.

20 Las microcápsulas se fabrican manteniendo el agente beneficioso en un vehículo poroso insoluble en agua o encapsulando el agente beneficioso en una envoltura insoluble en agua. En el segundo tipo mencionado las microcápsulas se fabrican mediante precipitación y deposición de polímeros en la interfase como, por ejemplo, en los coacervatos, por ejemplo, según se describe en GB-A-O 751.600, US-A-3.341.466 y EP-A-0 385.534, u otras rutas de polimerización como, por ejemplo, la condensación interfacial US-A-3.577.515, US-A-2003/0125222, US-A-6.020.066, W02003/101606, US-A-5.066.419. Un medio especialmente útil de encapsulación es usando reacción de condensación de melamina/urea - formaldehído según se describe en US-A-3.516.941, US-A-5.066.419 y US-A-5.154.842. Dichas cápsulas se fabrican emulsionando primero un agente beneficioso en gotículas pequeñas en un medio de precondensación obtenido mediante la reacción de melamina/urea y formaldehído y a continuación dejando proceder la reacción de polimerización junto con la precipitación en la interfase aceite-agua. Los productos de encapsulación de tamaños comprendidos de unos pocos micrómetros a un milímetro se obtienen entonces en una forma de suspensión en un medio acuoso.

30 Las microcápsulas proporcionan diversas ventajas. Tienen la ventaja de proteger el agente beneficioso de las reacciones físicas o químicas con ingredientes incompatibles en la composición, de la volatilización o de la evaporación. Las microcápsulas tienen la ventaja adicional de que pueden suministrar el agente beneficioso al sustrato y pueden diseñarse de modo que se rompan en las condiciones deseadas como, por ejemplo, cuando un tejido se seca. Las microcápsulas pueden ser especialmente eficaces en el suministro y conservación de los perfumes. Los perfumes pueden suministrarse al tejido y mantenerse en el mismo mediante el uso de una microcápsula que solamente se rompa, y por lo tanto libere el perfume, cuando el tejido esté seco.

35 Las microcápsulas preferidas tienen una arquitectura a modo de núcleo contenido en una envoltura y comprenden una envoltura de resina que comprende formaldehído. Los solicitantes han descubierto, sin embargo, que cuando dichas microcápsulas se formulan en una composición, independientemente del contenido del núcleo de la microcápsula, la composición que contiene dicha microcápsula pierde su coloración. Es especialmente problemático cuando un producto azul se vuelve verde. Esto es especialmente problemático cuando el producto se envasa en un recipiente transparente o traslúcido. Parece ser que la decoloración depende del nivel de la microcápsula y de la temperatura de almacenamiento. Una temperatura de almacenamiento superior y/o una concentración superior de microcápsula resulta en que un producto pierde su coloración de forma más rápida y a una mayor profundidad del color.  
45

### SUMARIO DE LA INVENCION

Según la presente invención, se proporciona una composición líquida que comprende una microcápsula que comprende una resina que comprende aldehído, uno o más eliminadores de formaldehído basados en azufre seleccionados de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos y uno o más eliminadores de formaldehído no basados en azufre.  
50

Según la presente invención, se proporciona también un proceso de preparación de la composición que comprende las etapas de:

- i) preparar una suspensión acuosa de microcápsulas que comprende una resina que contiene aldehído y uno o más eliminadores de formaldehído no basados en azufre;

- ii) añadir dicha suspensión acuosa a una composición que comprende uno o más eliminadores de formaldehído basados en azufre, seleccionado de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 Las composiciones líquidas de la presente invención son preferiblemente adecuadas para usar como composiciones tratantes para el lavado de ropa o para la limpieza de superficies duras.

El término líquido incluye líquidos viscosos o fluidos con propiedades reológicas newtonianas o no newtonianas y geles. Dicha composición puede envasarse en un recipiente o como una dosis unitaria encapsulada. Esta última forma se describe con más detalle a continuación. Las composiciones líquidas pueden ser acuosas o no acuosas.

10 Cuando la composición es acuosa puede comprender de 20% a 90% de agua, más preferiblemente de 20% a 80% de agua y, con máxima preferencia, de 25% a 65% de agua. Las composiciones no acuosas comprenden menos de 20% de agua, preferiblemente menos de 15%, con máxima preferencia menos de 10% de agua. Las composiciones usadas en productos de dosis unitaria que comprenden una composición líquida envuelta en una película soluble en agua se describen frecuentemente como no acuosas. Las composiciones según la presente invención para su uso  
15 comprenden, preferiblemente, de 2% a 15% de agua, más preferiblemente de 2% a 10% de agua y, con máxima preferencia, de 4% a 10% de agua.

Las composiciones de la presente invención preferiblemente tienen una viscosidad de 1 a 10.000 centipoises (1-10.000 mPa.s), más preferiblemente de 100 a 7000 centipoises (100-7000 mPa.s) y, con máxima preferencia, de 200 a 1500 centipoises (200-1500 mPa.s) a 20 s<sup>-1</sup> y 21 °C. La viscosidad se puede determinar por métodos convencionales. La viscosidad según la presente invención sin embargo, se mide con un reómetro AR 550 de TA Instruments usando un vástago placa de acero con 40 mm de diámetro y una distancia de 500 µm.

Microcápsula

La microcápsula de la presente invención comprende una resina que comprende aldehído. Más preferiblemente, la microcápsula tiene una estructura de núcleo en envoltura. Más preferiblemente, la envoltura es un aminoplasto. Con  
25 máxima preferencia, la microcápsula comprende una envoltura que contiene formaldehído.

La microcápsula preferiblemente comprende un material a modo de núcleo y un material de pared de la envoltura que, al menos parcialmente, preferiblemente completamente, rodea el material a modo de núcleo. Dicha microcápsula preferiblemente tiene:

- 30 a.) un coeficiente de variación del tamaño de partículas de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6,0, de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,5, o incluso de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,2;
- b.) una resistencia a la fractura de aproximadamente 0,69 kPa (0,1 psia) a aproximadamente 758,2 kPa (110 psia), de aproximadamente 6,89 kPa (1 psia) a aproximadamente 344,7 kPa (50 psia), o incluso de aproximadamente 27,6 kPa (4 psia) a aproximadamente 110,3 kPa (16 psia);
- 35 c.) un índice de retención del agente beneficioso de aproximadamente 2 a aproximadamente 110, de aproximadamente 30 a aproximadamente 90, o incluso de aproximadamente 40 a aproximadamente 70; y
- d.) un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 100 micrómetros, de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros, o incluso de aproximadamente 15 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros.

(1) Índice de retención del agente beneficioso

- a.) Añada 1 gramo de partículas a 99 gramos de la composición en la que se empleará la partícula.
- 45 b.) Mantener (para envejecer) la partícula que contiene la composición de a) durante 2 semanas a 40 °C en un recipiente de vidrio precintado.
- c.) Recuperar las partículas de b) mediante filtración.
- d.) Tratar las partículas de c) con un disolvente que extraerá todo el agente beneficioso de las partículas.

- e.) Inyectar el disolvente que contiene agente beneficioso de d) en un cromatógrafo de gas e integrar las áreas del pico para determinar la cantidad total de agente beneficioso extraído de la muestra de partículas.
- 5 f.) Esta cantidad se divide a continuación por la cantidad que estaría presente si no hubiera habido nada de pérdida de la microcápsula (p. ej., la cantidad total de material a modo de núcleo que se dosifica en la composición mediante las microcápsulas). Este valor se multiplica, a continuación, por la relación del diámetro de partícula medio para conseguir un promedio del grosor de la partícula con el fin de obtener un índice de retención del agente beneficioso.

Un procedimiento analítico detallado para medir el índice de retención del agente beneficioso es:

10 Solución ISTD

Pesar 25 mg de dodecano en una bandeja de pesado. Aclarar el dodecano en un matraz volumétrico de 1000 ml usando etanol. Añadir etanol hasta la marca de volumen. Remover la solución hasta que se haya mezclado. Esta solución es estable durante 2 meses.

Patrón de calibración

- 15 Pesar 75 mg de material de núcleo en un matraz volumétrico de 100 ml. Diluir el volumen con la solución ISTD citada anteriormente. Esta solución estándar es estable durante 2 meses. Mezclar bien. Analizar mediante GC/FID.

Preparación de muestra básica (Preparar las muestras por triplicado)

- 20 Pesar 1000 gramos de muestra de partículas que contienen composición envejecida en un vaso de precipitados con tres ranuras de vertido de 100 ml. Registre el peso. Añadir 4 gotas (aproximadamente 0,1 gramos) de 2-etil-1,3-hexanodiol en el vaso de precipitados con tres ranuras de vertido. Añadir 50 ml de agua desionizada al vaso de precipitados. Agite durante 1 minuto. Con una jeringa de 60 cc, filtrar a través de una membrana filtrante de nitrocelulosa Millipore (1,2 micrómetros, 25 mm de diámetro). Aclarar el filtro con 10 ml de hexano. Extraer cuidadosamente la membrana del filtro y transferirla a un frasco de centelleo de 20 ml (utilizando unas pinzas). Añadir 10 ml de solución ISTD (como se ha preparado anteriormente) al frasco de centelleo que contiene el filtro.
- 25 Tapar herméticamente, mezclar, y calentar el vial a 60 °C durante 30 min. Enfríe a temperatura ambiente. Extraer 1 ml y filtrarlo a través de un filtro de jeringa PTFE de 0,45-micrómetros a un frasco GC. Es posible que sea necesario utilizar varios filtros PTFE para filtrar una parte alícuota de la muestra de 1 ml. Efectuar un análisis mediante GC/FID.

Método de análisis GG/FID:

- 30 Columna – 30 m X 0,25 mm id, fase 1-um DB-1 GC – 6890 GC equipado con control EPC y acción de flujo constante. Método – 50 °C, mantener 1 min. Calentar con una pendiente de temperatura de 4 °C/min hasta 300 °C, y mantener a esa temperatura durante 10 min.

Inyector – inyección sin división de 1 µl a 240 °C

Método de análisis GC/FID - Método de columna microbore:

- 35 Columna – 20 m X 0,1 mm id, 0,1 µm DB-5. GC – 6890 GC equipado con control EPC y acción de flujo constante (flujo constante 0,4 ml/min). Método – 50 °C, calentar sin tiempo de espera con una pendiente de temperatura de 16 °C/min a 275 °C, y mantener a esa temperatura durante 3 min. Inyector – Inyección de división de 1 µl (división de 80:1) a 250 °C

Cálculos:

40

$$\text{Porcentaje de perfume total} = \frac{A_{IS} \times W_{per-std} \times A_{per-sam}}{A_{per-std} \times A_{is-sam} \times W_{sam}} \times 100\%$$

donde

- 45  $A_{is}$  = Área de patrón interno en el estándar de calibración del material de núcleo;  $W_{per-std}$  = Peso del material de núcleo en la muestra de calibración;  $A_{per-sam}$  = Área de picos de material de núcleo en la composición que contiene muestra de partícula;  $A_{per-std}$  = Área de picos de material de núcleo en la muestra de calibración;  $A_{is}$

$w_{sam}$  = Área de patrón interno en la composición que contiene la muestra de la partícula;  $W_{sam}$  = Peso de la composición que contiene la muestra de la partícula

$$\text{Índice retención} = \left( \frac{\text{Perfume total}}{\text{Perfume dosificado en el producto mediante microcápsulas}} \right) \left( \frac{\mu}{T} \right)$$

5  
donde  
 $\mu$  es el diámetro de partícula promedio del Método de ensayo 1 y T es el espesor de partícula promedio calculado según el Método de ensayo 3

(2) Resistencia a la fractura

- 10 a.) Coloque 1 gramo de partículas en 1 litro de agua destilada desionizada (DI).  
b.) Deje que las partículas permanezcan en el agua desionizada durante 10 minutos y, a continuación, recupere las partículas por filtración.  
15 c.) Determine la fuerza de ruptura media de las partículas realizando un promedio de la fuerza de ruptura de 50 partículas individuales. La fuerza de ruptura de una partícula se determina utilizando el procedimiento dado en Zhang, Z.; Sun, G; "Mechanical Properties of Melamine-Formaldehyde microcapsules," J. Microencapsulation, vol. 18, n.º 5, páginas 593-602, 2001. A continuación, calcule la presión de fractura media dividiendo la fuerza de ruptura media (en Newtons) por el área transversal media (determinada según el Método de ensayo 1 citado anteriormente) de la partícula esférica ( $\pi r^2$ , donde r es el radio de la partícula antes de la compresión).  
20 d.) Calcule la resistencia a la fractura media utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\text{Tensión de fractura}} = \frac{P}{4(d/T)}$$

25 donde  
P es la presión de fractura promedio de a), d es el diámetro promedio de la partícula (determinado mediante el Método de ensayo 1), T es el espesor de envoltura promedio de la envoltura de la partícula determinado mediante la siguiente ecuación:

$$T = \frac{r_{\text{Cápsula}}(1-c)\rho_{\text{Perfume}}}{3[c\rho_{\text{Pared}} + (1-c)\rho_{\text{Perfume}}]}$$

30 donde  
c es el contenido de perfume promedio en la partícula; r es el radio de partícula promedio;  $\rho_{\text{pared}}$  es la densidad promedio de la envoltura determinada mediante el método ASTM B923-02, "Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry", ASTM International.  $\rho_{\text{perfume}}$  es la densidad promedio del perfume determinada mediante el método ASTM D1480-93(1997) "Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Bingham Pycnometer", ASTM International.  
35

40 En un aspecto de la invención del solicitante, dicha microcápsula puede tener y/o comprender cualquier combinación de los parámetros descritos en la presente memoria descriptiva.

Los materiales de pared de la microcápsula adecuados incluyen materiales seleccionados del grupo que consiste en productos de reacción de una o más aminas con uno o más formaldehídos como, por ejemplo, urea reticulada con formaldehído o gluteraldehído, melamina reticulada con formaldehído; coacervatos de gelatina-polifosfato reticulados con gluteraldehído; y mezclas de los mismos. En un aspecto, el material de pared comprende melamina reticulada con formaldehído.

Los agentes beneficiosos para usar en el núcleo incluyen materia prima de perfume, aceites de silicona, ceras, hidrocarburos, ácidos grasos superiores, aceites esenciales, lípidos, refrigerantes para la piel, vitaminas, filtros solares, antioxidantes, glicerina, catalizadores, partículas blanqueadoras, partículas de dióxido de silicio, agentes reductores de los malos olores, tintes, abrillantadores, sustancias activas antibacterianas, sustancias activas antitranspirantes, polímeros catiónicos y mezclas de los mismos. En un aspecto, dicha materia prima de perfume se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, formaldehídos, ésteres, éteres, nitrilos, alquenos. En un aspecto, dicho perfume puede comprender una materia prima de perfume seleccionada del grupo que consiste en materias primas de perfume que tienen un punto de ebullición (P.E.) inferior a aproximadamente 250 °C y un ClogP inferior a aproximadamente 3, materias primas de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un ClogP superior a aproximadamente 3, materias primas de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un ClogP inferior a aproximadamente 3, materias primas de perfume que tienen un P.E. inferior a aproximadamente 250 °C y un ClogP superior a aproximadamente 3 y mezclas de los mismos. Las materias primas de perfume que tienen un punto de ebullición P.E. inferior a aproximadamente 250 °C y un ClogP inferior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume Quadrant I, las materias prima de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un ClogP superior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume Quadrant IV, las materias primas de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un ClogP inferior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume Quadrant II, las materias primas de perfume que tienen un P.E. inferior a aproximadamente 250 °C y un ClogP superior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume Quadrant III. En un aspecto, dicho perfume comprende una materia prima de perfume que tiene un P.E. inferior a aproximadamente 250 °C. En un aspecto, dicho perfume comprende una materia prima de perfume seleccionada del grupo que consiste en materias primas de perfume Quadrant I, II, III y mezclas de los mismos. En un aspecto, dicho perfume comprende una materia prima de perfume Quadrant III. Se describen materias prima de perfume Quadrant I, II, III y IV en US-6.869.923 B1.

#### Proceso de fabricación de microcápsulas y microcápsulas que contienen suspensión acuosa

Las microcápsulas son comerciales. El proceso de fabricación de dichas microcápsulas se ha descrito en la técnica. Se describen más procesos específicos para fabricar microcápsulas adecuadas en US-6.592.990 B2 y/o US-6.544.926 B1 y en los ejemplos descritos en la presente memoria.

La suspensión acuosa de la presente invención es la composición resultante de este proceso de fabricación. Dichas microcápsulas comprenden suspensión acuosa, agua y materiales precursores para preparar las microcápsulas. La suspensión acuosa puede comprender otros ingredientes minoritarios como, por ejemplo, un activador para el proceso de polimerización y/o un tamponador del pH. Puede añadirse un eliminador de formaldehído a la suspensión acuosa.

#### Eliminador de formaldehído

Los solicitantes han descubierto que las composiciones que comprenden microcápsulas que contienen formaldehído pierden la coloración a lo largo del tiempo. Este fenómeno se da incluso en ausencia de agentes beneficiosos en el núcleo de la microcápsula. Los solicitantes han descubierto además que existe una selección preferida en la elección de eliminador de formaldehído para obtener la composición final más estable, especialmente en términos del color. En la presente invención, la composición comprende uno o más eliminadores de formaldehído basados en azufre y uno o más eliminadores de formaldehído no basados en azufre.

El eliminador basado en azufre puede añadirse a la suspensión acuosa que contiene microcápsulas antes de la adición a la composición. Sin embargo, la presencia de niveles elevados de eliminador basado en azufre en la suspensión acuosa podría resultar en niveles elevados de emisión de dióxido de azufre, lo que se contemplaría como un problema de seguridad en planta. El eliminador de formaldehído basado en azufre es, por lo tanto, preferiblemente añadido directamente al producto. El eliminador no basado en azufre se añade preferiblemente a la suspensión acuosa que contiene las microcápsulas antes de la adición a la composición para asegurar el control adecuado del formaldehído en la suspensión acuosa. Los solicitantes han descubierto que si se añade un eliminador no basado en azufre directamente a la composición detergente, incluso si se añade también mediante la suspensión acuosa, la composición continúa sufriendo pérdida de color, a pesar de la presencia de eliminador.

El eliminador de formaldehído no basado en azufre es preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en urea, etilurea, lisina, glicina, serina, carnosina, histidina, ácido 3,4-diaminobenzoico, alantoína, glicourilo, ácido antranílico, antranilato de metilo, 4-aminobenzoato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetamida, malonamida, ácido ascórbico, dímero de 1,3-dihidroxiacetona, biuret, oxamida, benzoguanamina, ácido piroglutámico, pirogalol, galato de metilo, galato de etilo, galato de propilo, trietanolamina, succinamida, benzotriazol, triazol, indolina,

- oxamida, sorbitol, glucosa, celulosa, poli(alcohol vinílico), poli(vinilformamida) parcialmente hidrolizada, poli(amina vinílica), poli(etilenimina), poli(oxialquilenamida), poli(alcohol vinílico)-co-poli(amina vinílica), poli(4-aminoestireno), poli(l-lisina), quitosana, hexanodiol, etilendiamina-N,N'-bisacetoacetamida, N-(2-etilhexil)acetoacetamida, 2-benzoilacetoacetamida, N-(3-fenilpropil)acetoacetamida, lilial, helional, melonal, triplal, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarboxformaldehído, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-diona, 2-pentanona, dibutilamina, trietilentetramina, hidróxido amónico, bencilamina, hidroxicitronelol, ciclohexanona, 2-butanona, pentano diona, ácido dehidroacético, hidróxido amónico o una mezcla de los mismos. Preferiblemente dicho eliminador no basado en azufre es seleccionado del grupo que consiste en acetoacetamida, hidróxido amónico y mezclas de los mismos.
- 10 El eliminador de formaldehído basado en azufre es seleccionado de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos. La composición puede comprender otro eliminador de formaldehído basado en azufre seleccionado del grupo que consiste en ditionitas, monoalquilsulfito, dialquilsulfito, dialquilsulfato, sulfuros, tiosulfatos y tiocianatos (p. e., tiocianato potásico) de metal alcalino o de metal alcalinotérreo; mercaptanos como, por ejemplo, ácido tioglicólico, mercaptoetanol, 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina, mercaptotiazolina, ácidos tiodialcanoicos como, por ejemplo, ácido tiodipropiónico, ácidos ditiodialcanoicos como, por ejemplo, ácido 3,3'-ditiodipropiónico, sulfinatos como, por ejemplo, formaldeídosulfoxilato de sodio o ácido formamidinosulfínico, tiourea o mezclas de los mismos. La actividad de dicho eliminador es preferiblemente independientemente del pH. Preferiblemente dicho eliminador basado en azufre es seleccionado de sulfito o bisulfito de metal alcalino o de metal alcalinotérreo o mezclas de los mismos. Con máxima preferencia, el eliminador basado en azufre es sulfito potásico.
- 20 El eliminador basado en azufre según la presente invención está presente a un nivel total, con respecto al peso de la composición líquida total, de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 2,0%, más preferiblemente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,5%. Cuando hay presente eliminador de formaldehído no basado en azufre, está presente preferiblemente en la composición a un nivel total de aproximadamente 0,0001% a 1%, más preferiblemente de 0,001% a 0,2%, con respecto al peso de la composición líquida. La relación de eliminador no basado en azufre a eliminador basado en azufre en la composición líquida es, preferiblemente, de 0,001:1 a 5:1, más preferiblemente de 0,01:1 a 1:1. La relación del eliminador basado en azufre al material de pared de la microcápsula es, preferiblemente, de 0,05:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,1:1 a 6:1. El nivel de material de pared de la microcápsula es una medida del nivel de ingredientes del material de pared usado en el proceso de fabricación de la pared de la microcápsula, por ejemplo, según se describe en los ejemplos.
- 30 En una realización de la presente invención, se proporciona una composición líquida que comprende una microcápsula, que comprende una resina que contiene aldehído, y uno o más eliminadores de formaldehído que reacciona o reaccionan con el formaldehído de modo que se completa más de 60% de la reacción en un período de 15 min a pH 8 a 21 °C. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el eliminador que contiene azufre evita la decoloración del producto debido a que reacciona rápidamente con el formaldehído presente en el producto (véase la gráfica). Se cree que la cinética de la reacción de eliminación se ve afectada por un número de factores incluidos los siguientes: los eliminadores de bajo peso molecular tienen mayor movilidad para reaccionar con el formaldehído, la reacción de eliminación simple es más rápida que las reacciones complejas en etapas múltiples, la solubilidad en agua del eliminador, puesto que el eliminador debe estar en la misma fase que el formaldehído. Los materiales que reaccionan con el formaldehído con la misma o mayor rapidez también evitan del mismo modo la decoloración.
- 40 Método de ensayo de eliminación de formaldehído:
- La valoración de la cinética de la eliminación por parte de un eliminador de formaldehído se lleva a cabo mediante la cuantificación del producto de reacción formado. El % de reacción completada se define como la cantidad medida de producto de reacción dividida por la cantidad máxima de producto de reacción que puede formarse teóricamente (suponiendo que todo el formaldehído ha sido eliminado por el eliminador).
- 45 Los ensayos cinéticos se llevan a cabo en un tampón comercial a pH 8 (Merck n.º1.09460, basado en una mezcla de ácido bórico/hidróxido sódico/cloruro de hidrógeno) a 21 °C. A este tampón se le añade 0,2% en peso de formaldehído y 2X el nivel teórico de eliminador necesitado para eliminar todo el formaldehído (suponiendo que todo el formaldehído ha sido eliminado), y se mezcla. Por ejemplo, para definir la cinética de reacción de formaldehído con sulfito potásico, en una reacción 1 a 1 molar, se añade 2,1% en peso de sulfito potásico a 0,2% en peso de formaldehído. El rendimiento de la reacción entre el formaldehído y el eliminador en la mezcla líquida se mide directamente mediante espectrometría de masas. Para el fin de los experimentos aquí descritos, los solicitantes usaron un espectrómetro de masas triple-cuádruple (API3000 de Sciex Applied Biosystems). El espectrómetro de masas se ajusta para hacer el seguimiento del producto de reacción sulfito/formaldehído 1/1 (ácido hidroximetanosulfónico) y el producto de reacción acetoacetamida/formaldehído 2/1 (2,4-diacetilglutamida) a lo largo del tiempo. Las mediciones se llevan a cabo según el manual del proveedor.
- 55 Como puede observarse a partir de los datos anteriores, al cabo de 15 minutos, el eliminador de sulfito potásico ha completado prácticamente el 100% de la reacción (error = +/- 5%) mientras que la acetoacetamida ha completado solamente aproximadamente un 35% de la reacción.

Ingredientes opcionales de la composición

Las composiciones líquidas de la presente invención puede comprender otros ingredientes seleccionados de la lista de ingredientes opcionales mostrada más adelante en la presente memoria. Salvo que se especifique más adelante en la presente memoria, una "cantidad eficaz" de un adyuvante para lavado de ropa particular es preferiblemente de 0,01%, más preferiblemente de 0,1%, aún más preferiblemente de 1% a 20%, más preferiblemente a 15%, aún más preferiblemente a 10%, todavía más preferiblemente a 7%, con máxima preferencia a 5% en peso de las composiciones detergentes.

Agente perlescente

En una realización de la presente invención la composición puede comprender un agente perlescente.

El agente perlescente puede ser orgánico o inorgánico. Los ejemplos típicos de agentes perlescentes orgánicos incluyen monoésteres y/o diésteres de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con ácidos grasos que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 22, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono como, por ejemplo, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico, ácido erúxico, y mezclas de los mismos.

Entre los agentes perlescentes inorgánicos preferidos se incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en mica, mica recubierta de óxido de metal, mica recubierta de sílice, mica recubierta de oxiclورو de bismuto, oxiclورو de bismuto, miristato de miristilo, vidrio, vidrio recubierto de óxido de metal, guanina, purpurina (de poliéster o metálica) y mezclas de los mismos. Las micas adecuadas incluyen moscovita o hidroxifluoruro de aluminio y potasio. Las plaquetas de mica están recubiertas preferiblemente con una capa fina de óxido metálico. Los óxidos metálicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en rutilo, dióxido de titanio, óxido férrico, óxido de plomo, alúmina y mezclas de los mismos. La capa cristalina perlescente se forma calcinando mica recubierta de óxido metálico a aproximadamente 732 °C. El calor forma un pigmento inerte que es insoluble en resinas, tiene un color estable, y soporta el estrés térmico del procesamiento posterior.

Tensioactivos o tensioactivos deterativos

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de aproximadamente 1% a 80% en peso de un tensioactivo. Estas composiciones comprenden preferiblemente de aproximadamente 5% a 50% en peso del tensioactivo.

Los tensioactivos deterativos utilizados pueden ser de tipo aniónico, no iónico, de ion híbrido, anfótero o catiónico o pueden comprender mezclas compatibles de estos tipos. Más preferiblemente, los tensioactivos se seleccionan del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las composiciones están prácticamente exentas de tensioactivos de tipo betaina. Los tensioactivos deterativos útiles en la presente invención se describen en US-3.664.961, concedida a Norris el 23 de mayo de 1972, US-3.919.678, concedida a Laughlin y col. el 30 de diciembre de 1975, US-4.222.905, concedida a Cockrell el 16 de septiembre de 1980, y US-4.239.659, concedida a Murphy el 16 de diciembre de 1980. Se prefieren los tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Los tensioactivos aniónicos útiles pueden ser de diferentes tipos. Las sales solubles en agua de ácidos grasos de peso molecular alto, es decir, "jabones", son tensioactivos aniónicos útiles en las composiciones de la presente invención. Esto incluye jabones de metales alcalinos como, por ejemplo, las sales de sodio, potasio, amonio y alquilolamónio de ácidos grasos de peso molecular alto que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono y, preferiblemente, de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Los jabones pueden obtenerse mediante saponificación directa de grasas y aceites o mediante neutralización de ácidos grasos libres. Particularmente útiles son las sales de sodio y potasio de las mezclas de ácidos grasos derivadas de aceite de coco y sebo, es decir, sebo de sodio o potasio y jabón de coco. Los jabones también presentan una función reforzadora de la detergencia.

Los tensioactivos aniónicos no jabonosos adicionales que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen las sales solubles en agua, preferiblemente las sales de metales alcalinos y de amonio, de productos orgánicos de reacción sulfúrica que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo éster de ácido sulfónico o de ácido sulfúrico y alcoxilación opcional. (La parte alquilo de los grupos acilo está incluida en el término "alquilo"). Ejemplos de este grupo de tensioactivos sintéticos son a) los alquilsulfatos de sodio, potasio y amonio, especialmente aquellos obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores (átomos de carbono de C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) tales como los obtenidos reduciendo los glicéridos de aceite de sebo o de coco; b) los alquilsulfatos de sodio, potasio y amonio polietoxilados, especialmente aquellos en los que el grupo alquilo contiene de 10 a 22, preferiblemente de 12 a 18, átomos de carbono y en los que la cadena polietoxilada contiene de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 6, restos etoxilados; y c) los

alquilbenceno sulfonatos de sodio y potasio en los que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada, p. ej., los del tipo descrito en US-2.220.099 y US-2.477.383. Especialmente valiosos son los sulfonatos de alquilbenceno de cadena lineal en los que el número medio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de aproximadamente 11 a 13, abreviados como LAS C<sub>11</sub>-C<sub>13</sub>.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son los de fórmula R<sup>1</sup>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH, en donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> o un grupo alquilfenilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, y n es de 3 a aproximadamente 80. Especialmente preferidos son los productos de condensación de alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> con de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, p. ej., alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> condensado con aproximadamente 6,5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

#### Agentes beneficiosos para el cuidado de tejidos

Las composiciones de la presente invención pueden comprender un agente beneficioso para el cuidado de tejidos. En la presente memoria, "agente beneficioso para el cuidado de tejidos" se refiere a cualquier material que pueda proporcionar ventajas de cuidado de tejidos tales como suavizado de tejidos, protección de los colores, reducción de bolitas/pelusas, anti-abrasión, anti-arrugas y similares a las prendas de vestir y tejidos, especialmente en prendas de vestir y tejidos de algodón, cuando en la prenda de vestir/tejido está presente en una cantidad del material adecuada. Los ejemplos no limitativos de agentes beneficiosos para el cuidado de tejidos incluyen tensioactivos catiónicos, siliconas, ceras de poliolefinas, látex, derivados oleosos de azúcares, polisacáridos catiónicos, poliuretanos, ácidos grasos y mezclas de los mismos. Los agentes beneficiosos para el cuidado de tejidos, cuando están presentes en la composición, son adecuados a niveles de hasta aproximadamente 30% en peso de la composición, de forma más típica, de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en determinadas realizaciones.

Los agentes beneficiosos para el cuidado de tejidos preferidos incluyen fluidos de silicona como, por ejemplo, poli(di)alquilsiloxanos, especialmente poldimetilsiloxanos y siliconas cíclicas.

#### Enzimas deterativas

Las enzimas deterativas adecuadas para su uso opcional en la presente invención incluyen proteasa, amilasa, lipasa, celulasas, carbohidrasa, incluida mananasa y endoglucanasa, y mezclas de las mismas. Las enzimas se pueden usar en los niveles descritos en la técnica, por ejemplo, a niveles recomendados por los proveedores, tales como Novo y Genencor. Los niveles típicos en las composiciones son de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 5%. Si hay enzimas presentes, se pueden utilizar en cantidades muy bajas, p. ej., de aproximadamente 0,001% o menos, en determinadas realizaciones de la invención; o bien se pueden utilizar en formulaciones de detergente para lavado de ropa de fuerza elevada según la invención a niveles superiores, p. ej., aproximadamente 0,1% y superiores. De acuerdo con la preferencia de algunos consumidores por detergentes "no biológicos", la presente invención incluye realizaciones que contienen enzima y realizaciones exentas de enzima.

#### Coadyuvante de deposición

Según se usa en la presente memoria, "coadyuvante de deposición" se refiere a cualquier polímero catiónico o anfótero, o combinación de polímeros catiónicos y anfóteros, que mejore significativamente la deposición del agente beneficioso para el cuidado de tejidos sobre el tejido durante el lavado. Preferiblemente, el coadyuvante de la deposición, si está presente, es un polímero catiónico o anfótero. Los polímeros anfóteros de la presente invención tendrán también una carga neta nula o catiónica; es decir, las cargas catiónicas totales de estos polímeros compensarán o excederán la carga aniónica total. La densidad de carga del polímero oscila de aproximadamente 0,0 miliequivalentes/g a aproximadamente 6 miliequivalentes/g. La densidad de carga se calcula al dividir el número de carga neta por unidad repetitiva por el peso molecular de dicha unidad repetitiva. En una realización, la densidad de carga varía de aproximadamente 0,0 miliequivalentes/g a aproximadamente 3 miliequivalentes/g. La carga positiva podría estar en la cadena principal de los polímeros o en las cadenas laterales de los polímeros.

#### Modificador de la reología

En una realización preferida de la presente invención, la composición comprende un modificador de la reología. El modificador de la reología se selecciona del grupo que consiste en materiales cristalinos no poliméricos hidroxifuncionalizados, modificadores de la reología poliméricos que proporcionan propiedades de reducción de la viscosidad por cizallamiento a la matriz líquida acuosa de la composición.

Por lo general, el modificador de la reología comprenderá de 0,01% a 1% en peso, preferiblemente de 0,05% a 0,75% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 0,5% en peso de la composición en la presente memoria.

Agentes estructurantes que son especialmente útiles en las composiciones de la presente invención comprende materiales no poliméricos (excepto la alcoxilación convencional) cristalinos hidroxifuncionales que pueden formar

sistemas estructurantes filamentosos por toda la matriz líquida cuando se cristalizan en la matriz in situ. Dichos materiales pueden caracterizarse, generalmente, como ácidos grasos, ésteres grasos o ceras grasas que contienen grupos hidroxilo, cristalinos. Los modificadores de la reología preferidos incluyen modificadores de la reología cristalinos que contienen hidroxilo, incluido el aceite de ricino y sus derivados. Son especialmente preferidos los derivados de aceite de ricino hidrogenado como, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado y cera de ricino hidrogenada. Un modificador de la reología preferido es un modificador de la reología que contiene hidroxilo, cristalino, basado en aceite de ricino comercializado con el nombre comercial THIXCIN® de Rheox, Inc. (actual Elementis).

Pueden utilizarse otros tipos de modificadores de la reología, a parte de los modificadores de la reología cristalinos que contienen hidroxilo no poliméricos, descritos anteriormente en la presente memoria en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención. También pueden emplearse materiales poliméricos que proporcionarán características de reducción de la viscosidad por cizallamiento a la matriz líquida acuosa.

Por ejemplo, los modificadores de la reología adecuados incluyen los del tipo poliácido, polisacárido o derivado de polisacárido. Los derivados polisacáridos que se usan de forma típica como modificadores de la reología comprenden materiales de goma polimérica. Dichas gomas poliméricas incluyen pectina, alginato, arabinogalactano (goma arábiga), carragenato, goma gellan, goma xantano y goma guar.

En ausencia de modificador de la reología y para transmitir características de reducción de la viscosidad por cizallamiento preferidas a la composición líquida, puede proporcionarse a la composición líquida estructura interna mediante procesos químicos de fase de tensioactivo o de fases de gel.

#### Agente reforzante de la detergencia

Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente comprender un aditivo reforzante de la detergencia. Los aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se describen a continuación:

Los aditivos reforzantes de la detergencia policarboxilatos adecuados incluyen compuestos cíclicos, especialmente compuestos alicíclicos tales como los descritos en US-3.923.679, US-3.835.163, US-4.158.635, US-4.120.874 y US-4.102.903.

Otros aditivos útiles son los éter-hidroxipolicarboxilatos, los copolímeros del anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, el ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y el ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como el ácido etilendiaminotetraacético y el ácido nitrilotriacético, así como los policarboxilatos tales como el ácido melítico, el ácido succínico, el ácido oxidisuccínico, el ácido polimaleico, el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, el ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo citrato, por ejemplo, el ácido cítrico y las sales solubles del mismo (particularmente la sal sódica), son aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato de particular importancia para las formulaciones detergentes líquidas de limpieza intensiva por su disponibilidad a partir de recursos renovables y de su biodegradabilidad. Los oxidisuccinatos son también especialmente útiles en este tipo de composiciones y combinaciones.

Ejemplos específicos de aminocarboxilatos exentos de fósforo y que contienen nitrógeno incluyen ácido etilendiaminodisuccínico y sales del mismo (disuccinatos de etilendiamina, EDDS), ácido etilendiaminotetraacético y sales del mismo (tetraacetatos de etilendiamina, EDTA), y ácido dietilen-triamino-pentaacético y sales del mismo (pentaacetatos de dietilentriamina, DTPA).

En las patentes US-4.144.226, concedida a Crutchfield y col. el 13 de marzo de 1979, y US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967, se describen otros policarboxilatos adecuados. Véase también US-3.723.322, concedida a Diehl. Estos materiales incluyen las sales solubles en agua de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos tales como el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido mesacónico, el ácido fumárico, el ácido aconítico, el ácido citracónico y el ácido metilenmalónico.

#### Sistema blanqueador

El sistema blanqueador adecuado para su uso en la presente invención contienen uno o más agentes blanqueantes. Ejemplos no limitantes de agentes blanqueantes adecuados se seleccionan del grupo que consiste en complejos metálicos catalíticos, fuentes de peróxigeno activo, activadores del blanqueador, reforzadores del blanqueador, fotoblanqueantes, enzimas blanqueadoras, iniciadores de radicales libres, y blanqueadores de hipohalito.

Las fuentes de peróxido activadas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, perácidos formados previamente, una fuente de peróxido de hidrógeno junto con un activador del blanqueador o una mezcla de las mismas. Los perácidos formados previamente adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales percarbónicos, ácidos y sales

perimídicos, ácidos y sales peroximonosulfúricos y mezclas de los mismos. Las fuentes de peróxido de hidrógeno adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de perborato, compuestos de percarbonato, compuestos de perfosfato y mezclas de los mismos. Los tipos y niveles adecuados de peroxígeno adecuado se encuentran en las patentes con números US-5.576.282; US-6.306.812 y US-6.326.348.

#### Perfume

Se incorporan perfumes preferiblemente a las composiciones detergentes de la presente invención. Los ingredientes de perfume se pueden premezclar para formar acordes de perfume antes de añadirlo a las composiciones detergentes de la presente invención. Tal como se usa en la presente memoria, el término "perfume" abarca ingredientes de perfume así como acordes de perfume. Más preferiblemente, las composiciones de la presente invención comprenden microcápsulas de perfume.

El nivel de acorde de perfume en la composición detergente es de forma típica de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 5%, o superior, p. ej., a aproximadamente 10%; preferiblemente de aproximadamente 0,0002% a aproximadamente 4,0%, más preferiblemente de aproximadamente 0,003% a aproximadamente 3,0%, con máxima preferencia de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 2,0% en peso de la composición detergente.

#### Sistema disolvente

El sistema disolvente en las composiciones de la presente invención puede ser un sistema disolvente que contiene agua sola o mezclas de disolventes orgánicos con agua. Los disolventes orgánicos preferidos incluyen 1,2-propanodiol, etanol, glicerol, dipropilenglicol, metilpropano diol y mezclas de los mismos. También se pueden usar otros alcoholes inferiores, alcanolaminas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como monoetanolamina y trietanolamina. Los sistemas disolventes pueden estar ausentes, por ejemplo, de realizaciones sólidas anhidras de la invención, aunque de forma más típica están presentes a niveles en el intervalo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 98%, preferiblemente al menos aproximadamente 10% a aproximadamente 95%, más habitualmente de aproximadamente 25% a aproximadamente 75%.

#### Tintes matizadores y que permanecen en el tejido

Los tintes se definen convencionalmente como ácidos, básicos, reactivos, dispersos, directos, para cuba, de azufre o disolventes, etc. Para el objeto de la presente invención, los tintes directos, tintes ácidos y tintes reactivos son los preferidos; los tintes directos son los más preferidos. El tinte directo es un grupo de tintes solubles en agua que se captan directamente por las fibras desde una solución acuosa que contiene un electrolito, supuestamente por adsorción selectiva. En el sistema de Índice de Color, el tinte directivo hace referencia a varias estructuras moleculares planares moleculares fuertemente conjugadas que contienen uno o más grupos aniónicos sulfonato. El tinte ácido es un grupo de tintes solubles en agua que se aplican desde una disolución ácida. El tinte reactivo es un grupo de tintes que contienen grupos reactivos capaces de formar enlaces covalentes con determinadas partes de las moléculas de las fibras naturales o sintéticas. Desde el punto de vista de la estructura química, los tintes que permanecen en el tejido útiles en la presente invención puede ser un azocompuesto, estilbenos, oxazinas y ftalocianinas.

Los tintes que permanecen en el tejido útiles en la presente invención incluyen los relacionados en el Índice de Color, tales como los tintes Direct Violet, los tintes Direct Blue, los tintes Acid Violet y los tintes Acid Blue.

El tinte matizador se incluye en la composición detergente para lavado de ropa en una cantidad suficiente para proporcionar un efecto de teñido al tejido lavado en una solución que contiene el detergente. En una realización, la composición comprende, en peso, de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 0,05%, más específicamente de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,01%, del tinte matizador.

Tintes de matizado ilustrativos incluyen tintes básicos azules y violeta de triarilmetano según se expone en la Tabla 2, tintes básicos azules y violetas de metino según se expone en la Tabla 3, tintes de antraquinona según se expone en la Tabla 4, tintes de antraquinona Basic Blue 35 y Basic Blue 80, tintes azoicos Basic Blue 16, Basic Blue 65, Basic Blue 66, Basic Blue 67, Basic Blue 71, Basic Blue 159, Basic Violet 19, Basic Violet 35, Basic Violet 38, Basic Violet 48, tintes de oxazina Basic Blue 3, Basic Blue 75, Basic Blue 95, Basic Blue 122, Basic Blue 124, Basic Blue 141, Nile Blue A y tinte de xanteno Basic Violet 10, y mezclas de los mismos.

#### Composición encapsulada

Las composiciones de la presente invención se pueden encapsular dentro de una película soluble en agua. La película soluble en agua puede estar hecha de poli(alcohol vinílico) u otras variaciones adecuadas, carboximetilcelulosa, derivados de celulosa, almidón, almidón modificado, azúcares, PEG, ceras, o combinaciones de los anteriores.

En otra realización la película soluble en agua puede incluir un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico. La patente US-7.022.656 B2 (Monosol) describe dichas composiciones de película y sus ventajas. Una ventaja de estos copolímeros es la mejora del período de validez de los detergentes embolsados gracias a la mejor compatibilidad con los detergentes. Otra ventaja de dichas películas es su mejor solubilidad en agua fría (menos de 10 °C). Cuando está presente el nivel del copolímero en el material pelicular es al menos 60% en peso de la película. El polímero puede tener cualquier peso molecular promedio en peso, preferiblemente de 1000 daltons a 1.000.000 daltons, más preferiblemente de 10.000 daltons a 300.000 daltons, aún más preferiblemente de 15.000 daltons a 200.000 daltons, con máxima preferencia de 20.000 daltons a 150.000 daltons. Preferiblemente, el copolímero presente en la película esté hidrolizado de 60% a 98%, más preferiblemente hidrolizado de 80% a 95%, para mejorar la disolución del material. En una realización muy preferida, el copolímero comprende de 0,1% mol a 30% mol, preferiblemente de 1% mol a 6% mol, de dicho ácido carboxílico.

La película soluble en agua de la presente invención puede también comprender comonomeros adicionales. Los comonomeros adicionales adecuados incluyen sulfonatos y etoxilados. Un ejemplo de ácido sulfónico preferido es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS). Una película soluble en agua adecuada para usar en el contexto de la presente invención es comercializada con el nombre comercial M8630™ por Mono-Sol de Indiana, (EE. UU.). La película soluble en agua de la presente invención puede también comprender otros ingredientes, además del polímero o del material polimérico. Por ejemplo, puede ser beneficioso añadir plastificantes, por ejemplo, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, sorbitol y mezclas de los mismos, agua adicional, coadyuvantes de la disgregación, cargas, agentes antiespumantes, agentes emulsionantes/dispersantes y/o agentes antibloqueo. Puede ser útil que la propia bolsa o película soluble en agua comprenda un aditivo detergente que se libera al agua de lavado como, por ejemplo, agentes repelentes de manchas poliméricos orgánicos, dispersantes o inhibidores de transferencia de tintes. Opcionalmente, la superficie de la película de la bolsa puede lubricarse con un polvo fino para reducir el coeficiente de fricción. El aluminosilicato de sodio, el talco de sílice y la amilosa son ejemplos de polvos finos adecuados.

Las bolsas encapsuladas de la presente invención pueden fabricarse usando cualquier técnica conocida convencional. Más preferiblemente, las bolsas se fabrican usando técnicas de termoconformado mediante relleno en horizontal.

#### Otros adyuvantes

Ejemplos de otros materiales adyuvantes de limpieza adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos benzoicos alcoxilados o sales de los mismos como, por ejemplo, el ácido trimetoxibenzoico o una sal del mismo (TMBA); sistemas estabilizadores de enzimas; quelantes incluyendo aminocarboxilatos, aminofosfonatos, fosfonatos exentos de nitrógeno, y quelantes exentos de fósforos y carboxilatos; aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos que incluyen aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos tales como zeolitas y aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos solubles en agua tales como poliacrilatos, copolímeros de acrilato / maleato y similares; agentes eliminadores incluyendo agentes de fijación para tintes aniónicos, agentes acomplejantes para tensioactivos aniónicos, y mezclas de los mismos; sistemas efervescentes que comprenden peróxido de hidrógeno y catalasa; abrillantadores ópticos o fluorescentes; polímeros para la liberación de la suciedad; dispersantes; supresores de las jabonaduras; tintes; colorantes; sales de carga tales como sulfato de sodio; hidrótrapos tales como toluensulfonatos, cumensulfonatos y naftalenosulfonatos; fotoactivadores, tensioactivos hidrolizables; conservantes; antioxidantes; agentes antiencogimiento; agentes antiarrugas; germicidas, fungicidas; motas de color; perlas, esferas o extruidos coloreados; filtros solares; compuestos fluorados; arcillas; agentes perlescentes; agentes luminescentes o agentes quimioluminescentes; agentes anticorrosión y/o protectores de aparatos; fuentes de alcalinidad u otros reguladores del pH; agentes solubilizantes; mejoradores del proceso; pigmentos; agentes eliminadores de radicales libres, y mezclas de los mismos. Los materiales adecuados incluyen los descritos en las patentes con números US-5.705.464, US-5.710.115, US-5.698.504, US-5.695.679, US-5.686.014 y US-5.646.101. Mezclas de adyuvantes: las mezclas de los componentes anteriores pueden prepararse en cualquier proporción.

#### Preparación de la composición

Las composiciones de la presente invención pueden de forma general prepararse preparando en primer lugar una suspensión acuosa de microcápsulas y, de forma opcional, un eliminador de formaldehído, preferiblemente un eliminador de formaldehído que no contiene azufre y, a continuación, combinando dicha suspensión acuosa con el resto de ingredientes, incluido el eliminador de formaldehído que contiene azufre.

Sin embargo, si se usa un modificador de la reología, es preferible formar primero una premezcla en la que se disperse el modificador de la reología en una parte del agua posteriormente utilizada para comprender las composiciones y, a continuación, combinar la premezcla con la composición.

#### Ejemplos

Los Ejemplos 1 y 2 son ejemplos de microcápsulas preferidas y métodos para fabricarlas.

**Ejemplo 1: 84% en peso de núcleo / 16% en peso de cápsula de melamina formaldehído (MF) de la pared**

Se disuelven 25 gramos de emulsionante de copolímero de acrilato de butilo-ácido acrílico (Colloid C351, 25% de sustancias sólidas, pKa 4,5-4,7, (Kemira Chemicals, Inc. Kennesaw, Georgia, EE. UU.) y se mezclan en 200 gramos de agua desionizada. El pH de la solución se ajusta a pH de 4,0 con solución de hidróxido sódico. Se añaden 8 gramos de resina de metilol melamina parcialmente metilada (Cymel 385, 80% de sustancias sólidas, Cytec Industries West Paterson, New Jersey, EE. UU.) a la solución de emulsionante. Se añaden 200 gramos de aceite perfumado a la mezcla anterior mediante agitación mecánica y se eleva la temperatura a 50 °C. Tras mezclar a alta velocidad hasta que se obtiene una emulsión estable, se añaden a la emulsión la segunda solución y 4 gramos de sal sulfato de sodio. Esta segunda solución contiene 10 gramos de emulsionante de copolímero de acrilato de butilo-ácido acrílico (Colloid C351, 25% de sustancias sólidas, pKa 4,5-4,7, Kemira), 120 gramos de agua destilada, solución de hidróxido sódico para ajustar el pH a 4,8, 25 gramos de resina de metilol melamina parcialmente metilada (Cymel 385, 80% de sustancias sólidas, Cytec). Esta mezcla se calienta a 70 °C y se mantiene durante la noche con agitación continua para completar el proceso de encapsulación. Se añaden 23 gramos de acetacetamida (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, EE. UU.) a la suspensión. Se obtuvo un tamaño de cápsula promedio de 30 µm según se determinó mediante un aparato Model 780 Accusizer.

**Ejemplo 2: 80% en peso del núcleo / 20% en peso de cápsula de melamina formaldehído para la pared**

Se disuelven y se mezclan 18 gramos de una mezcla de 50% de emulsionante de copolímero de acrilato de butilo-ácido acrílico (Colloid C351, 25% de sustancias sólidas, pKa 4,5-4,7, Kemira) y 50% de poli(ácido acrílico) (35% de sustancias sólidas, pKa 1,5-2,5, Aldrich) en 200 gramos de agua desionizada. El pH de la solución se ajusta a pH de 3,5 con solución de hidróxido sódico. Se añaden 6,5 gramos de resina de metilol melamina parcialmente metilada (Cymel 385, 80% de sustancias sólidas Cytec) a la solución de emulsionante. Se añaden 200 gramos de aceite perfumado a la mezcla anterior mediante agitación mecánica y se eleva la temperatura a 60 °C. Tras mezclar a alta velocidad hasta que se obtiene una emulsión estable, se vierte a la emulsión la segunda solución y 3,5 gramos de sal sulfato de sodio. Esta segunda solución contiene 10 gramos de emulsionante de copolímero de acrilato de butilo-ácido acrílico (Colloid C351, 25% de sustancias sólidas, pKa 4,5-4,7, Kemira), 120 gramos de agua destilada, solución de hidróxido sódico para ajustar el pH a 4,6, 30 gramos de resina de metilol melamina parcialmente metilada (Cymel 385, 80% de sustancias sólidas Cytec). Esta mezcla se calienta a 75 °C y se mantiene durante 6 horas con agitación continua hasta completar el proceso de encapsulación. Se añaden 23 gramos de acetacetamida (Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, EE. UU.) a la suspensión.

Para demostrar la ventaja de la presente invención, los solicitantes prepararon una matriz de detergente líquido A, véase la Tabla 1 mostrada a continuación.

Tabla 1

Material activo en % en peso	A
Alquil C14 – C15 poli etoxilado 7	3,39
Alquil C12 - C14 – poli etoxilado 7	1,13
Sulfato de alquil C12 – C14 polietoxilado 3, sal sódica	7,66
Ácido alquilbenceno sulfónico	1,17
Ácido cítrico	2,73
Ácido graso C12-18	5,06
Enzimas	0,2
Ácido bórico	1,40
Hexametildiamina quat etoxilada sulfatada en posiciones trans	0,81
Ácido dietilentriamino pentametileno fosfónico	0,12
Aceite de ricino hidrogenado estructurante	0,300
Etanol	1,59
1,2-propanodiol	0,07

Hidróxido sódico	3,48
Emulsión de silicona PDMS	0,0025
Colorante azul	0,0006
Conservante Acticide MBS 2550 (ex Thor)	0,0135
Perfume	Nada
Polímero Merquat 5300 (1)	0,19
Agua	Hasta el 95%

A partir de este detergente líquido A, se obtuvo un número de muestras (A1-A9) mediante la adición de niveles diferentes de eliminadores, microcápsulas, perfume y agua (hasta 100). Las muestras de detergente azul se almacenaron durante 4 meses a 35 °C en botellas de vidrio, y se protegieron de la luz solar con papel de aluminio. Tras el almacenamiento, la decoloración del producto de las muestras de detergente se evaluó utilizando dos evaluadores de color cualificados diferentes utilizando una escala PSU. La escala PSU según se indica en la presente memoria es una comparación acoplada entre el color del detergente para lavado de ropa líquido de referencia A1 y el color del detergente para lavado de ropa líquido sometido a ensayo A2-A9. Las botellas de vidrio con detergente se comparan a continuación entre sí en condiciones estándar de iluminación natural. La distancia entre el evaluador y las muestras es de 2 metros, y las muestras se sitúan a la altura del ojo. La escala de puntuación es de 0 a 4 (véase la Tabla 2 mostrada a continuación). La puntuación para cada detergente para lavado de ropa es el promedio de las puntuaciones dadas por los 2 evaluadores de color cualificados. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 2 – Escala de puntuación PSU

PUNTUACIÓN	SIGNIFICADO
0	No hay diferencia
1	Creo que este es más verdoso (dudoso)
2	Sé que este es más verdoso (seguro)
3	Este es mucho más verdoso
4	Este es claramente verde

Tabla 3

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Eliminador 1 acetoacetamida	-	-	0,035%	0,035%	0,035%	0,035%	0,035%	0,035%	0,035%
Eliminador 2 Sulfito potásico	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,2
PMC (2)	-	0,3	0,3	0,3	-	-	0,3	0,3	-
PaMC (3)	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	0,3
Perfume	-	-	-	0,6	-	0,6	0,6	0,6	-
Agua	Hasta 100								

## ES 2 385 762 T3

Decoloración del detergente tras un período de almacenamiento de 4 meses a 35 °C (PSU)	Ref	4	4	4	4	4	1,5	0,5	0,5
PASS if Delta PSU < 2	Ref	FAIL	FAIL	FAIL	FAIL	FAIL	PASS	PASS	PASS

- (1) Merquat 5300: terpolímero con relación molar: 90% PAM/5% AA/5%MAPTAC producido por Nalco.
- (2) PMC: Microcápsula de perfume: aceite perfumado encapsulado en una envoltura de melamina-formaldehído
- (3) PaMC: Microcápsula de parafina: aceite de parafina (Marcol 152 ex Exxon) encapsulada en una envoltura de melamina-formaldehído

Los niveles de (2) y de (3) se expresan como aceite perfumado o aceite de parafina suministrado mediante las cápsulas.

Los siguientes son ejemplos de composiciones líquidas según la presente invención que superan los criterios de aceptabilidad anteriores (Tabla 4).

**Tabla 4**

<u>Material activo en % en peso</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Composición pH: 7,5 – 8,5				
Alquil C14 – C15 poli etoxilado 7	6,0	6,0	3,39	6,0
Alquil C12 – C14 poli etoxilado 7	2,0	2,0	1,13	2,0
Sulfato de alquil C12 – C14 polietoxilado (3), sal sódica	13,55	13,55	7,66	13,55
Ácido alquilbenceno sulfónico	1,17	1,17	1,17	1,17
Ácido cítrico	4,83	4,83	2,73	4,83
Ácido graso C12-18	8,95	8,95	5,06	8,95
Enzimas	0,8	0,8	0,2	0,4
Ácido bórico	1,92	1,92	1,40	1,92
Hexametildiamina quat etoxilada sulfatada en posiciones trans	1,43	1,43	0,81	1,43
Ácido dietilentriamino pentametileno fosfónico	0,21	0,21	0,12	0,21
Aceite de ricino hidrogenado estructurante	0,3	0,3	0,3	0,3
Etanol	2,2	2,2	1,59	2,2
1,2-propanodiol	0,27	0,27	0,07	0,27
Glicerol	-	-	0,05	0,05
Hidróxido sódico	6,2	6,2	3,48	6,2
Emulsión de silicona PDMS	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
Tinte	0,0006	0,0006	0,0008	0,0006
Conservante Acticide MBS2550	-	-	0,0135	-
Mearlin Superfine 9120V+ agente perlescente (ex BASF)	-	-	0,05	0,05

ES 2 385 762 T3

Perfume	-	-	0,65	1,3
Merquat 5300 <sup>(1)</sup>	0,3	0,3	0,19	0,3
Acetoacetamida	0,07	0,075	0,035	0,07
NH <sub>4</sub> OH	-	-	-	-
PMC: microcápsulas de perfume <sup>(2)</sup>	0,6	-	0,3	0,6
PaMC: microcápsula de parafina <sup>(3)</sup>	-	0,65	-	-
Sulfito potásico	0,2	0,3	0,1	0,2
Agua	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100

(1) Merquat 5300: terpolímero con relación molar: 90% PAM/5% AA/5%MAPTAC producido por Nalco.

(2) PMC: Microcápsula de perfume: aceite perfumado encapsulado en una envoltura de melamina-formaldehído

(3) PaMC: Microcápsula de parafina: aceite de parafina (Marcol 152 ex Exxon) encapsulada en una envoltura de melamina-formaldehído

5 Los niveles de (2) y de (3) se expresan como aceite perfumado o aceite de parafina suministrado mediante las cápsulas.

Los siguientes son ejemplos de ejecuciones de dosis unitaria en los que la composición líquida está encerrada en una película de PVA (Tabla 5). La película preferida usada en los ejemplos siguientes es Monosol M8630 con un espesor de 76 µm.

10 Tabla 5

<u>Material activo en % en peso</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Composición de pH 7,5 para una bolsa (39 ml)			
Ácido alquilbenceno sulfónico	22,60	22,60	22,60
Alcohol etoxilado C12-14 EO7	16,49	16,49	16,49
Ácido graso C12-18	17,70	17,70	17,70
Proteasa	0,3	0,3	0,3
Aceite de silicona (PDMS)	1,23	1,23	1,23
Abrillantador óptico	0,27	0,27	0,27
Propilenglicol	13,14	13,14	13,14
Glicerol	6,89	6,89	6,89
Monoetanolamina	6,74	6,74	6,74
Sosa cáustica	1,09	1,09	1,09
Sulfito potásico	0,17	0,30	0,30
Agua de adición	1,97	1,97	1,97
Aceite de ricino hidrogenado	0,23	0,23	0,23
PMC: microcápsula de perfume (2)	0,45	1,00	1,0
Acetoacetamida	0,05	0,11	0,11

## ES 2 385 762 T3

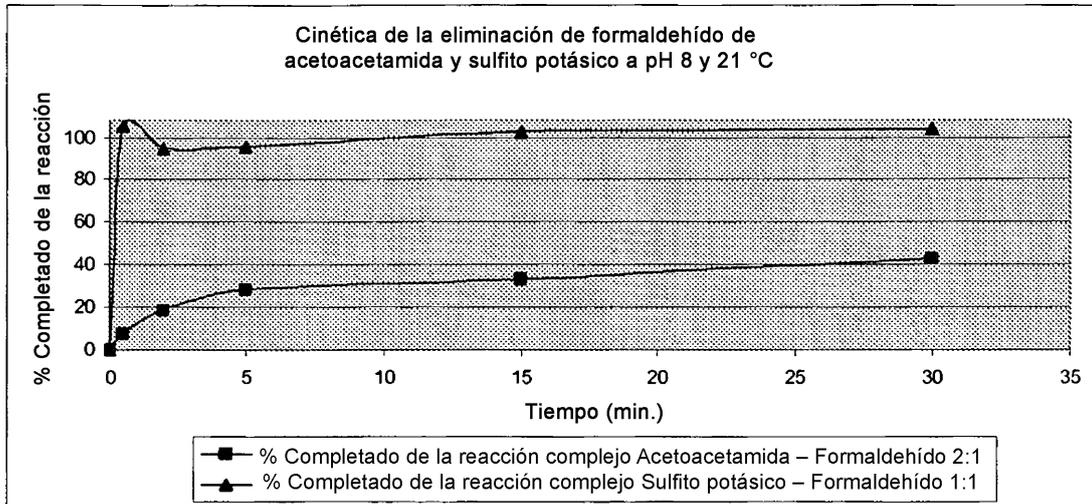
NH4OH	-	-	-
Perfume	1,89	1,89	1,89
Tintes	0,0058	0,0058	0,0058
Agente perlescente Mearlin MP3001 (ex BASF)			0,10
Agua	Hasta el 100	Hasta el 100	Hasta el 100

Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Por el contrario, salvo que se indique lo contrario, cada una de estas magnitudes significa tanto el valor mencionado como un rango de valores funcionalmente equivalente alrededor de este valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

5

## REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida que comprende una microcápsula que comprende una resina que contiene aldehído, uno o más eliminadores de formaldehído basados en azufre seleccionados de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos y un eliminador de formaldehído no basado en azufre.
- 5 2. Una composición líquida según la reivindicación anterior, en donde la composición comprende una suspensión acuosa previamente preparada que comprende la microcápsula y el eliminador de formaldehído no basado en azufre.
3. Una composición según la reivindicación 2, en donde la composición comprende de 0,0001% a 1%, más preferiblemente de 0,001% a 0,2% de eliminador de formaldehído no basado en azufre, preferiblemente acetoacetamida.
- 10 4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende de 0,001% a 2,0%, más preferiblemente de 0,01% a 0,5% de eliminador de formaldehído basado en azufre.
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación del eliminador basado en azufre al material de pared de la microcápsula es de 0,05:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,1:1 a 6:1.
- 15 6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación del eliminador no basado en azufre a eliminador basado en azufre es de 0,001:1 a 5:1, más preferiblemente de 0,01:1 a 1:1.
7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la microcápsula es una microcápsula de núcleo en envoltura que comprende un agente beneficioso seleccionado del grupo que consiste en materias primas de perfume, aceites de silicona, ceras, hidrocarburos, ácidos grasos superiores, aceites esenciales, lípidos, refrigerantes para la piel, vitaminas, filtros solares, antioxidantes, glicerina, catalizadores, partículas blanqueadoras, partículas de dióxido de silicio, agentes reductores de los malos olores, tintes, abrillantadores, sustancias activas antibacterianas, sustancias activas antitranspirantes, polímeros catiónicos y mezclas de los mismos.
- 20 8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el eliminador de formaldehído no basado en azufre se selecciona del grupo que consiste en urea, etilurea, lisina, glicina, serina, carnosina, histidina, ácido 3,4-diaminobenzoico, alantoína, glicourilo, ácido antranílico, antranilato de metilo, 4-aminobenzoato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetamida, malonamida, ácido ascórbico, dímero de 1,3-dihidroxiacetona, biuret, oxamida, benzoguanamina, ácido piroglutámico, pirogalol, galato de metilo, galato de etilo, galato de propilo, trietanolamina, succinamida, benzotriazol, triazol, indolina, oxamida, sorbitol, glucosa, celulosa, poli(alcohol vinílico), poli(vinilformamida) parcialmente hidrolizada, poli(amina vinílica), poli(etilnimina), poli(oxialquilenamida), poli(alcohol vinílico)-co-poli(amina vinílica), poli(4-aminoestireno), poli(l-lisina), quitosana, hexanodiol, etilendiamina-N,N'-bisacetoacetamida, N-(2-etilhexil)acetoacetamida, 2-benzoilacetoacetamida, N-(3-fenilpropil)acetoacetamida, lilial, helional, melonal, triplal, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, 2,4-dimetil-3-ciclohexenocarboxaldehído, 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-diona, 2-pentanona, dibutilamina, trietilentetramina, hidróxido amónico, bencilamina, hidroxicitronelol, ciclohexanona, 2-butanona, pentano diona, ácido dehidroacético, hidróxido amónico o una mezcla de los mismos.
- 25 9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende otro eliminador de formaldehído basado en azufre seleccionado del grupo que consiste en ditionitas, monoalquilsulfito, dialquilsulfito, dialquilensulfito, sulfuros, tiosulfatos y tiocianatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, mercaptanos como, por ejemplo, ácido tioglicólico, mercaptoetanol, 4-hidroxi-2-mercapto-6-metilpirimidina, mercaptotiazolina; ácidos tiodialcanoicos como, por ejemplo, ácido tiodipropiónico; ácidos ditioidialcanoicos como, por ejemplo, ácido 3,3'-ditioidipropiónico; sulfatos como, por ejemplo, formaldeídosulfoxilato de sodio o ácido formamidinosulfínico y tiourea y mezclas de los mismos.
- 30 10. Un proceso de preparación de la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
  - 35 i) preparar una suspensión acuosa de microcápsulas que comprende una resina que contiene aldehído y uno o más eliminadores de formaldehído no basados en azufre; y, a continuación,
  - 40 ii) añadir dicha suspensión acuosa a una composición que comprende uno o más eliminadores de formaldehído basados en azufre, seleccionado de sulfito, bisulfito, disulfito y mezclas de los mismos.
- 45 50



**Figura 1**