

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 788**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/386** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05782788 .3**

96 Fecha de presentación: **25.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1794277**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

54

Título: **Detergentes y productos de limpieza con ingredientes activos inmovilizados**

30

Prioridad:

**29.09.2004 DE 102004047097**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

**28.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**28.12.2012**

73

Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72

Inventor/es:

**ORLICH, BERNHARD;  
RICHTER, BERND y  
PLANTENBERG, THOMAS**

74

Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 393 788 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Detergentes y productos de limpieza con ingredientes activos inmovilizados

- 5 La invención se refiere a un detergente y producto de limpieza acuoso, que contiene tensioactivo(s) y otros ingredientes habituales de detergentes y productos de limpieza. La invención se refiere además aun procedimiento para la fabricación de un detergente y producto de limpieza líquido acuoso y también a su utilización.
- 10 La incorporación de determinados ingredientes activos (p.ej. blanqueantes, enzimas, perfumes, colorantes, etc.) a los detergentes y productos de limpieza líquidos puede plantear problemas. Por ejemplo pueden aparecer incompatibilidades entre los distintos ingredientes activos de los detergentes y productos de limpieza líquidos. Esto puede traducirse en coloraciones molestas, aglomeraciones, problemas de olor y destrucción de los ingredientes activos detergentes.
- 15 Con todo, el consumidor desea disponer de detergentes y productos de limpieza líquidos, que desplieguen de forma óptima su eficacia incluso después del almacenaje y transporte hasta el lugar de la utilización. Esto implica que los ingredientes del detergente y producto de limpieza líquido no deben precipitar prematuramente, ni destruirse ni evaporarse.
- 20 Mediante envases sofisticados y, por tanto, caros puede evitarse por ejemplo que se pierdan los componentes volátiles. Los componentes químicamente incompatibles pueden guardarse separados de los componentes restantes del detergente y producto de limpieza líquido y después dosificarse en el momento de la utilización. El uso de envases opacos evita la descomposición de los componentes sensibles a la luz, pero tiene el inconveniente de que el consumidor no puede ver el aspecto ni la cantidad del detergente y producto de limpieza líquido.
- 25 Una estrategia para incorporar ingredientes sensibles, física o químicamente incompatibles y componentes volátiles consiste en utilizar cápsulas, en las que se hallan alojados estos componentes. Cabe distinguir dos tipos de cápsulas. Por un lado existen las cápsulas con estructura de núcleo-cáscara, en las que el ingrediente se halla envuelto por una pared o barrera. Existen también las cápsulas, en las que el ingrediente se halla repartido o inmerso en un material que constituye una matriz. Estas cápsulas se denominan también "motas" ("speckles").
- 30 En el documento EP 0 266 796 A1 se describe una microcápsula soluble en agua que contiene enzimas, que pueden hallarse en suspensión estable en una solución acuosa concentrada de tensioactivos y que se disuelve por dilución con agua. La microcápsula soluble en agua tiene un recubrimiento de alcohol polivinílico.
- 35 En el documento GB 1 390 503 A se describe un detergente líquido acuoso, que contiene cápsulas insolubles en el detergente líquido, pero que liberan su contenido cuando, al diluir con agua, disminuye la fuerza (intensidad) iónica. La cápsula tiene con preferencia una cáscara (cubierta) soluble en agua, fabricada con éteres de celulosa, poliacrilato, alcohol polivinílico o poli(óxido de etileno).
- 40 En el documento GB 1 461 776 A se describen también detergentes líquidos acuosos que contienen cápsulas, que se disuelven por dilución con agua. Las cápsulas contienen carragenano reticulado o una pectina modificada y un pigmento dispersable en agua.
- 45 En el documento WO 97/14780 se describen blanqueantes encapsulados, recubiertos con un material polimérico gelificado. El material polimérico gelificado es con preferencia un alginato.
- 50 En WO 97/24178 se describen partículas provistas de una matriz polimérica, que contiene enzimas y otros componentes detergentes, dicha matriz se fabrica con un copolímero. Por contacto con el agua del lavado, dicha matriz se hincha y permite de este modo la liberación de los componentes activos. Las partículas tienen además una cubierta (forro), fabricada con un material polimérico.
- 55 En la patente US 6,226,372 B1 se describen cápsulas que tienen en cada caso un núcleo hidrófilo, formado por una enzima y un polímero, y una cubierta (forro) fabricada por polimerización en superficies límite.
- 60 En la patente US 6,242,406 B1 se describen cápsulas de núcleo-cáscara, cuyo núcleo alberga una fase detergente líquida, una enzima y un polímero. La cáscara (forro) se fabrica con un polímero de condensación y es impermeable al agua y a los compuestos de peso molecular bajo.
- 65 En el documento DE 10205872 A1 se escribe una microcápsula para la inmovilización de sólidos, líquidos y/o gases, que presenta una estructura de núcleo-cáscara. En el interior de la cápsula existe un límite entre fases, formado por dos sustancias no miscibles entre sí, que impide la difusión del ingrediente activo.
- En EP 1149149 A1 se describe una composición de producto de limpieza que contiene un ingrediente activo encapsulado en una matriz. La matriz de las cápsulas contiene una goma aniónica hidratada y el ingrediente activo encapsulado

5 sulado es con preferencia una fragancia.

El inconveniente de una cápsula de este tipo consiste en que el ingrediente activo tiene que ser suficientemente grande, es decir, debe tener un peso molecular elevado, para que dicho ingrediente activo no se difunda saliendo de la cápsula e invadiendo la composición envolvente de detergente y producto de limpieza (fenómeno llamado sangrado). Especialmente las moléculas pequeñas pueden invadir el producto de limpieza líquido y provocar en él aumentos molestos de la coloración, aglomeraciones, problemas de olor y destrucción de los ingredientes activos detergentes o incluso la destrucción del producto de limpieza propiamente dicho.

10 Es, pues, un objeto de la presente invención desarrollar un detergente y producto de limpieza con cápsulas que contengan por lo menos un ingrediente activo, dicho ingrediente activo deberá estar eficazmente inmovilizado dentro de la cápsula.

15 Este objeto se alcanza con un detergente y producto de limpieza acuoso, que contiene tensioactivo(s) y otros ingredientes habituales de detergentes y productos de limpieza, dicho producto contiene por lo menos una cápsula, la cápsula a su vez contiene un ingrediente activo alojado dentro de una matriz y dicho ingrediente activo está inmovilizado por anclaje sobre un sustrato, que es específico de dicho ingrediente activo.

20 Con el anclaje sobre un sustrato se aumenta el tamaño y también el peso molecular del ingrediente activo y de este modo se evita o se minimiza notablemente el sangrado o la difusión del ingrediente activo hacia el exterior de la cápsula, es decir, hacia la composición de detergente y producto de limpieza que rodea a dicha cápsula.

Con la utilización de un sustrato, que es específico del ingrediente activo, se inmoviliza el ingrediente activo de forma específica y eficaz.

25 Es también preferido que el ingrediente activo se elija entre el grupo de las enzimas y de los cationes metálicos.

30 Los cationes metálicos son moléculas pequeñas, que pueden migrar fácilmente de las cápsulas y a continuación pueden provocar reacciones indeseables en la composición circundante de detergente y producto de limpieza. Pero también las enzimas pueden salir fácilmente de la cápsula e invadir la composición circundante de detergente y producto de limpieza. Si esto ocurre, las enzimas resultarían destruidas por ejemplo por acción de los blanqueantes presentes y ya no estarían disponibles o solamente en una concentración muy reducida para el proceso de lavado propiamente dicho. Esto repercute negativamente en la potencia (eficacia) de lavado y de limpieza.

35 Es especialmente preferido que la enzima forme con el sustrato un complejo de enzima-sustrato. Los complejos de enzima-sustrato son especialmente estables y se forman de modo muy específico. Con la formación de un complejo enzima-sustrato de este tipo puede inmovilizarse de modo específico y eficaz una enzima determinada como ingrediente activo dentro de una cápsula.

40 La enzima se elige con ventaja entre el grupo de las celulasas, de las proteasas, de las amilasas y de las lipasas.

45 Estas enzimas aportan en especial una contribución imprescindible a la eficacia de lavado y de limpieza. Por ejemplo, las celulasas degradan las impurezas (suciedades) que contienen hidratos de carbono, mientras que las proteasas tienen la capacidad de descomponer las suciedades proteicas y las lipasas tienen una actividad capaz de descomponer las grasas. La actividad de las amilasas permite descomponer el almidón, el glicógeno y/o la dextrina. Es, pues, especialmente ventajosa la inmovilización y por tanto la estabilización de una o varias enzimas sensibles dentro de las cápsulas.

50 En una forma de ejecución especialmente ventajosa de la invención se prevé que la enzima sea una celulasa y el sustrato sea la celulosa.

55 La celulasa es una enzima especialmente importante para detergentes y productos de limpieza, porque además de degradar las impurezas (suciedades) de tipo hidrato de carbono aporta una contribución importante a la eficacia de lavado secundario, ya que tiene un efecto antirredposición y por tanto de nivelación (alisado) y de renovación (regeneración) de los colores de los materiales textiles. El sustrato celulosa es específico de las celulasas y contribuye por tanto a la inmovilización y estabilización eficaces de las celulasas utilizadas en el detergente y producto de limpieza.

60 En una forma preferida de ejecución, la cápsula contiene además por lo menos microesferas huecas.

65 Las microesferas huecas tienen un diámetro de 2 a 500  $\mu\text{m}$ , en especial de 5 a 20  $\mu\text{m}$  y un peso específico inferior a  $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Con la incorporación de una o varias microesferas huecas a las cápsulas en cuestión puede ajustarse la densidad de las cápsulas a la densidad de la composición envolvente del detergente y producto de limpieza y de este modo se puede evitar la deposición (precipitación) o la flotación (formación de nata en la superficie) de las cápsulas.

Es también preferido que la matriz se elija de un material perteneciente al grupo formado por el carragenano, los alginatos y la goma gelano.

5 Estos materiales pueden reticularse muy bien con los cationes, formando geles reticulados insolubles. Por goteo de soluciones de estos materiales sobre soluciones que contengan cationes se pueden fabricar de modo sencillo cápsulas esféricas que contienen una matriz.

10 Puede ser preferido que la cápsula contenga además una carga de relleno. Esta se elije con preferencia entre el grupo de los ácidos silícicos y de los silicatos de aluminio.

15 Con la incorporación de las cargas de relleno a la cápsula se refuerza la matriz y de este modo las cápsulas resultantes son especialmente robustas. Además, las cargas de relleno, en especial los ácidos silícicos, pueden mejorar la solubilidad de las cápsulas en el proceso de lavado propiamente dicho.

En una forma preferida de ejecución, el detergente y producto de limpieza contiene cápsulas dispersadas, cuyo diámetro en la zona de mayor tamaño se sitúa entre 0,01 y 10.000  $\mu\text{m}$ .

20 Se reivindica también un procedimiento de fabricación de un detergente y producto de limpieza líquido acuoso, que contiene tensioactivo(s) y otros ingredientes habituales de detergentes y productos de limpieza, y por lo menos una cápsula, dicha cápsula contiene un ingrediente activo dentro de una matriz, dicho ingrediente activo está anclado sobre un sustrato.

25 La invención reivindica también la utilización de un detergente y producto de limpieza de la invención para limpiar o lavar estructuras textiles planas (superficiales).

A continuación se describe el detergente y producto de limpieza con detalle, entre otros mediante los ejemplos.

30 Los detergentes y productos de limpieza de la invención contienen como componente obligado por lo menos una cápsula que contiene un ingrediente activo dentro de una matriz, dicho ingrediente activo está inmovilizado por anclaje sobre un sustrato.

35 La matriz de las cápsulas puede ser por ejemplo carragenano, alginato o goma gelano. Estos materiales pueden reticularse mediante cationes mono- o polivalentes, formándose geles insolubles.

40 Los alginatos son sales de origen natural del ácido algínico y forman parte del tabique celular de todas las algas pardas (Phaeophyceae). Los alginatos son polisacáridos ácidos que llevan grupos carboxi y tiene un peso molecular relativo  $M_R$  aprox. de 200.000, están formados por ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico en diferentes proporciones, que están unidos mediante enlaces 1,4-glicosídicos. Los alginatos sódico, potásico amónico y magnésico son solubles en agua. La viscosidad de las soluciones de alginato dependerá entre otras cosas del peso molecular y del contraión. Los alginatos cálcicos forman geles irreversibles, p.ej. en determinadas proporciones ponderales. Los alginatos sódicos dan lugar a soluciones muy viscosas en agua y pueden reticularse por interacción con iones metálicos di- o trivalentes, por ejemplo  $\text{Ca}^{2+}$ . Los ingredientes, que están además dentro de la solución acuosa de alginato sódico, se hallan inmersos por tanto dentro de una matriz alginato.

45 El carragenano es un extracto de las algas rojas pertenecientes al grupo de las Florideas (*Chondrus crispus* y *Gigartina stellata*). El carragenano reticula en presencia de iones  $\text{K}^+$  o de iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

50 La goma gelano es un heteroexopolisacárido microbiano aniónico no ramificado, cuya unidad básica es un tetrasacárido formado por monómeros de glucosa, ácido glucurónico y ramnosa, por cada una de estas unidades básicas que se esterifica con un L-glicerato hay una segunda unidad básica que se esterifica con un acetato. La goma gelano reticula en presencia de iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Entre los materiales de matriz mencionados es preferido el alginato.

55 En la cápsula pueden alojarse (incluirse) componentes sensibles, química o físicamente incompatibles y componentes volátiles (= ingredientes activos) del detergente y producto de limpieza líquido acuoso de modo estable al almacenaje y al transporte. En el contexto de esta invención, estos componentes se denominan "ingredientes activos". Las cápsulas pueden alojar por ejemplo blanqueantes ópticos, tensioactivos, quelantes (secuestrantes), blanqueantes, activadores de blanqueo, colorantes, aromas, antioxidantes, compuestos portadores (builder), enzimas, estabilizadores de enzimas, ingredientes activos antimicrobianos, inhibidores de agrisado, agentes antirredeposición, tampones y compuestos para ajustar el pH, electrolitos, inhibidores de espumación, absorbentes UV, tensioactivos catiónicos, vitaminas, proteínas, conservantes, intensificadores de potencia de lavado y/o agentes de brillo perlado, en el supuesto de que puedan anclarse sobre un sustrato.

65 La cantidad de ingredientes activos en una solución acuosa de alginato se sitúa con preferencia entre el 0,01 y el 40

% en peso, con mayor preferencia entre el 0,05 y el 20 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 5 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 y el 1,5 % en peso.

5 Como sustratos se toman en consideración todos los compuestos que pueden contraer una unión del tipo que sea con un ingrediente activo, sin alterar las propiedades originales de dicho ingrediente activo. Los compuestos empleados como sustratos tienen con preferencia un peso molecular elevado. En el caso de que el ingrediente activo sea una enzima, entonces los compuestos empleados como sustrato tendrán un peso molecular elevado. El sustrato es específico del ingrediente activo. En el caso de que el ingrediente activo sea una enzima, entonces es preferido que se forme un complejo de enzima-sustrato. Para el encapsulado de una celulasa puede emplearse como sustrato por ejemplo la celulosa. Si se encapsula una proteasa, entonces lo más indicado es emplear como sustrato una proteína. Si la cápsula debe alojar como ingrediente activo una lipasa, entonces esta puede anclarse por ejemplo sobre un sustrato de tipo triglicérido de cadena larga. En el caso de que el ingrediente activo sea un catión metálico, por ejemplo el  $Mn^{2+}$ , entonces el sustrato podrá tener un ligando de cadena larga.

15 La cantidad de sustrato dentro de la solución acuosa de alginato se situará con preferencia entre el 0,01 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 0,2 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 1 y el 2 % en peso.

20 Las cápsulas pueden contener además microesferas huecas. Las microesferas huecas son partículas que tienen un diámetro de 2 a 500  $\mu m$ , en especial de 5 a 20  $\mu m$ , y un peso específico a 1  $g \cdot cm^{-3}$ . 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 con 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<sup>®</sup> (de la empresa Trelleborg Fillite), Expancel<sup>®</sup> (de la empresa Akzo Nobel), Scotchlite<sup>®</sup> (de la empresa 3M), Dualite<sup>®</sup> (de la empresa Sovereign Specialty Chemicals), Sphericel<sup>®</sup> (de la empresa Potters Industries), Zeeospheres<sup>®</sup> (de la empresa 3M), Q-Cel<sup>®</sup> (de la empresa PQ Corporation) o Extendospheres<sup>®</sup> (de la empresa 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.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, gracias a la incorporación de microesferas huecas puede variarse o ajustarse la densidad de las cápsulas. La cantidad de microesferas huecas dentro de una cápsula dependerá de la densidad deseada para dicha cápsula. Pero es preferido que la cantidad de microesferas huecas en la solución acuosa de alginato se sitúe con preferencia entre el 0 y el 10 % en peso, con mayor preferencia entre el 1 y el 5 % en peso y con preferencia especial entre el 2 y el 4 % en peso.

40 Las cápsulas pueden contener también cargas de relleno, con preferencia ácidos silícicos o silicatos de aluminio, en especial zeolitas. Para la incorporación de estas cargas de relleno se introducen los materiales correspondiente de forma simultánea en la solución de alginato. Los ácidos silícicos apropiados como cargas de relleno son productos comerciales suministrados por ejemplo con los nombres de Aerosil<sup>®</sup> o Sipernat<sup>®</sup> (ambos de la empresa Degussa). Otras cargas de relleno apropiadas son los silicatos de aluminio y en especial las zeolitas. Pueden utilizarse la zeolita A, zeolita P, zeolita X o mezclas de las mismas. Las zeolitas idóneas incluyen por ejemplo a los productos comerciales del tipo Wessalith<sup>®</sup> (de la empresa Degussa), zeolita MAP<sup>®</sup> (de la empresa Crosfield) o VEGOBOND<sup>®</sup> AX (de la empresa SASOL).

50 La cantidad de cargas de relleno en una solución acuosa de alginato se situará con preferencia entre el 0 y el 20 % en peso, con mayor preferencia entre el 1 y el 10 % en peso y con preferencia especial entre el 2 y el 10 % en peso.

Las cargas de relleno confieren a las cápsulas por un lado una estructura robusta y, de este modo, repercuten positivamente en la estabilidad de dichas cápsulas. Además, las cargas de relleno, en especial los ácidos silícicos, pueden mejorar la solubilidad de las cápsulas en el proceso de lavado propiamente dicho.

55 En función de su proceso de producción, las cápsulas podrán adoptar cualquier forma que se desee, pero es preferido que tengan una forma aproximadamente esférica. Su diámetro correspondiente a la sección de mayor tamaño puede situarse entre 0,01  $\mu m$  (visualmente no se aprecia que sea una cápsula) y 10.000  $\mu m$  en función del componente que albergan en su interior y de la finalidad de uso prevista. Son preferidas las microcápsulas visibles que tienen un diámetro comprendido entre 100  $\mu m$  y 7.000  $\mu m$ , en especial entre 400  $\mu m$  y 5.000  $\mu m$ .

60 Por razones estéticas puede ser deseable que la cápsula sea coloreada. Para ello, dicha cápsula podrá contener uno o varios agentes colorantes, por ejemplo pigmentos. Puede ser también preferido que la cápsula contenga un conservante.

5 Para la producción de cápsulas basadas en alginato se dosifica por goteo con preferencia una solución acuosa de alginato, que contiene incluso el ingrediente activo a incorporar o el ingrediente activo a incorporar y el sustrato así como eventualmente otros componentes, por ejemplo carga(s) de relleno, microesferas huecas, conservantes y colorantes, y después se reticula en un baño de precipitación que tenga iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Es preferido de modo muy especial poner en contacto entre sí en primer lugar el o los ingredientes activos y el sustrato en cuestión, antes de preparar la solución acuosa de alginato, de modo que se asegure un buen anclaje del ingrediente activo sobre el sustrato.

10 La producción de las cápsulas de alginato puede realizarse por ejemplo en una instalación de goteo de la empresa Rieter Automatik GmbH. La dosificación por goteo de la solución acuosa de alginato, que contiene el ingrediente activo a incorporar, el sustrato y eventualmente la o las cargas de relleno, las microesferas huecas, el conservante y el colorante, se realiza por impacto de una pulsación (vaivén), generada con una membrana oscilante. La separación de las gotas se realiza por una mayor fuerza de cizallamiento en el movimiento de retroceso de la membrana. El goteo propiamente dicho puede realizarse a través de una sola boquilla o bien a través de una placa de múltiples boquillas, que tenga de 10 a 500 aberturas, con preferencia de 50 a 100 aberturas. Las boquillas tienen con preferencia un diámetro de abertura de 0,2 a 2 mm, con preferencia de 0,3 a 0,8 mm. El goteo puede realizarse fundamentalmente sobre un baño de precipitación, diseñado en forma de recipiente o reactor provisto de agitador. Sin embargo se corre el peligro de que las cápsulas choquen entre sí y se queden pegadas. Además, durante la agitación, las cápsulas y los ingredientes activos que contienen pueden destruirse de nuevo, porque el proceso de agitación implica la aportación de energía y por tanto un aumento no deseable de la temperatura. Estos inconvenientes pueden evitarse si el baño de precipitación se diseña en forma de canal de circulación. El goteo se realiza sobre un caudal uniforme, que acarrea las gotas con tal rapidez dentro del recorrido de la zona de goteo que no puedan chocar con las gotas siguientes ni pegarse con ellas. Mientras las cápsulas no estén completamente reticuladas, estarán flotando; a medida que avanza la reticulación, sedimentan (precipitan).

20 Como procedimientos de fabricación alternativos pueden utilizarse otras instalaciones de goteo, que se diferencia por las distintas tecnologías de formación de las gotas. A título ilustrativo cabe mencionar por ejemplo las instalaciones de las empresas Gouda, Cavis o GeniaLab.

30 La cantidad de alginato en la solución acuosa de alginato se sitúa con preferencia entre el 0,01 y el 10 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 5 % en peso y con preferencia especial entre el 1 y el 3 % en peso. Se emplea con preferencia el alginato sódico.

35 Puede ser ventajoso lavar seguidamente las cápsulas basadas en alginato con agua y después con una solución acuosa de un secuestrante (quelante), por ejemplo el Dequest, para eliminar los iones  $\text{Ca}^{2+}$  libres, que pueden intervenir en interacciones molestas con los ingredientes del detergente y producto de limpieza líquido, p.ej. con jabones de ácidos grasos. A continuación se lavan de nuevo las cápsulas basadas en alginato con agua, para eliminar el exceso de agente quelante.

40 Antes de su utilización en un detergente y producto de limpieza, las cápsulas pueden secarse, pero se emplean con preferencia en estado húmedo.

45 La liberación del ingrediente activo de las cápsulas se realiza normalmente durante la aplicación de los productos que las contienen por destrucción de la matriz como consecuencia de la energía mecánica, térmica, química o enzimática aplicada. En una forma preferida de ejecución de la invención, los detergentes y productos de limpieza líquidos contienen cápsulas iguales o distintas en cantidades comprendidas entre el 0,01 y el 10 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 8 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 y el 5 % en peso.

50 Aparte de las cápsulas, los detergentes y productos de limpieza líquidos contienen tensioactivo(s), para ello pueden utilizarse los 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, La cantidad total de tensioactivos en los detergentes y productos de limpieza líquidos se situará con preferencia por debajo del 40 % en peso, con preferencia especial por debajo del 35 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente y producto de limpieza líquido.

60 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes, en especial los alcoholes primarios, alcoxi-  
65 lados, con ventaja etoxilados, 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 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  $\text{C}_{9-11}$  que llevan 3 EO o 4 EO, los alcoholes  $\text{C}_{9-11}$  con 7 EO, los alcoholes  $\text{C}_{13-15}$  con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8

EO, los alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, así como las mezclas de alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 EO y alcoholes C<sub>12-18</sub> con 7 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 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 grasos.

Pueden utilizarse también como tensioactivos no iónicos adicionales los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)<sub>x</sub>, 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 unidad de glicosa 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 etoxilados y 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.

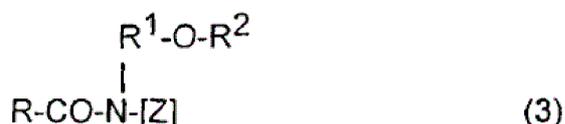
Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxi-etilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia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

Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula (2):



en la que RCO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxi-alquilo 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 alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Pertenece también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula (3):



en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R<sup>2</sup> 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 C<sub>1-4</sub> 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.

[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 polihidroxisgrasos deseadas, por ejemplo con arreglo a las enseñanzas de la solicitud de patente

internacional WO 95/07331.

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.

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 C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos de disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 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 α-sulfonados de ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados.

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.

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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, que se obtienen por ejemplo a partir alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 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 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)sulfatos, los (alquil C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>)sulfatos así como los (alquil C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>)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<sup>®</sup>.

Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C<sub>7-21</sub> lineales o ramificados, etoxilados con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C<sub>12-18</sub> 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.

Pertenecen 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 C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> 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.

Son tensioactivos aniónicos especialmente preferidos los jabones. Son idóneos los jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, 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, de oliva o de sebo.

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.

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.

La viscosidad de los detergentes y productos de limpieza líquidos puede medirse con los métodos estándar habitua-

les (por ejemplo con un viscosímetro Brookfield LVT-II, varilla 3, girando a 20 rpm, a 20°C) y se sitúa con preferencia en el intervalo de 500 a 5000 mPas. Los productos preferidos tienen viscosidades comprendidas entre 700 y 4000 mPas, siendo especialmente preferidos los valores entre 1000 y 3000 mPas.

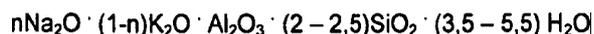
5 Aparte de las cápsulas y del o de los tensioactivo(s), los detergentes y productos de limpieza líquidos pueden contener otros ingredientes, que mejoran las propiedades técnicas y/o estéticas de dichos detergentes y productos de limpieza líquidos. En el contexto de la presente invención, aparte de las cápsulas y del o de los tensioactivo(s), los productos preferidos pueden contener una o varias sustancias del grupo de los compuestos soporte (builder), blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, tampones y compuestos para  
10 ajustar el pH, aromas, vehículos aromáticos, agentes fluorescentes, colorantes, agentes hidrotópicos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes antirredeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, agentes antiencogido, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, ingredientes activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, antistáticos, auxiliares de planchado, hidrofugantes e impregnantes, hinchantes, antideslizantes y absorbentes UV.

15 Como sustancias soporte (builder), que pueden formar parte de los detergentes y productos de limpieza líquidos, cabe mencionar en especial los silicatos, silicatos de aluminio (en especial las zeolitas), los carbonatos, las sales de ácido di- y policarboxílicos orgánicos y las mezclas de estos compuestos.

20 Los silicatos sódicos laminares cristalinos apropiados tienen la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\beta$ - y  $\delta$ -disilicatos sódicos  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , dicho  $\beta$ -disilicato sódico puede obtenerse por ejemplo por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-91/08171.

30 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 "radiológicamente amorfo". 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.

45 Las zeolitas de cristales finos, sintéticas, que retienen el agua, empleadas son con preferencia la zeolita A y/o P. Como zeolita P es especialmente preferida por ejemplo la zeolita MAP<sup>®</sup> (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  
50 (aprox. un 80 % en peso de zeolita X), que la empresa SASOL suministra con el nombre de VEGOBOND AX<sup>®</sup> y puede describirse mediante la siguiente fórmula:



55  $n = 0,90 - 1,00$

La zeolita puede utilizarse con preferencia en forma de 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 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados que llevan 2 - 5 grupos óxido de etileno, alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> que llevan 4 - 5 grupos óxido de etileno o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas idóneas tienen un tamaño medio de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$  (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.

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.

- 5 Entre las sustancias que actúan como blanqueantes porque entregan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o los perácidos, por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico.

10 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 poliacyladas, en especial la tetraacetiletilenodiamina (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.

25 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.

30 El detergente y producto de limpieza líquido, que puede fabricarse según la invención, contiene por lo menos un espesante. El espesante puede incluir por ejemplo un poliacrilato, goma xantano, goma gelano, harina de semillas de guar, alginato, carragenano, carboximetilcelulosa, bentonita, goma welano, harina de algarroba, agar-agar, tragacanto, goma arábica, pectinas, poliosas, almidón, dextrinas, gelatinas y caseína. Pero pueden utilizarse también como espesantes productos naturales derivados, por ejemplo almidones y celulosas modificados, por ejemplo la carboximetilcelulosa y otros éteres de celulosa, la hidroxietil- y -propilcelulosa y el éter de harina fina.

35 Se cuentan entre los espesantes poliacrílicos y polimetacrílicos, por ejemplo los homopolímeros de ácido acrílico de peso molecular elevado, reticulados con un polialqueniilpoliéter, 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. Estos ácidos poliacrílicos se suministran también entre otros con el nombre comercial de Polygel<sup>®</sup>, p.ej. Polygel DA, por la empresa 3V Sigma con el nombre comercial de Carbopol<sup>®</sup> 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 alcanos C<sub>1-4</sub> (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<sup>®</sup> y Acusol<sup>®</sup> por la empresa Rohm & Haas y

50 con el nombre comercial de Tego<sup>®</sup> 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 C<sub>10-30</sub> 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

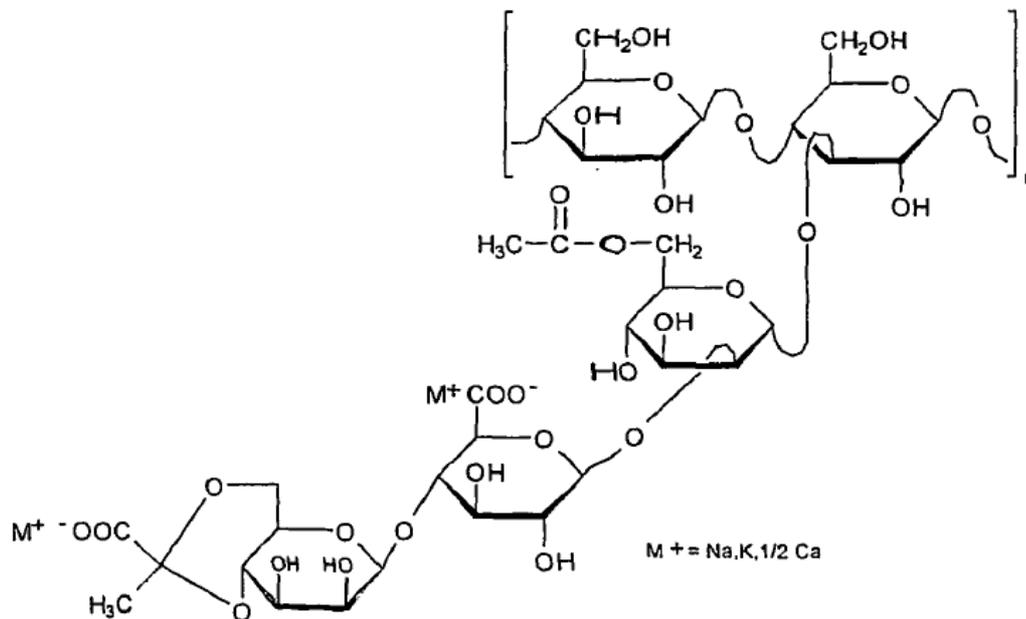
55 simples, formados con preferencia por reacción con alcanos C<sub>1-4</sub> (INCI: Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) y se suministran por ejemplo con el nombre comercial de Carbopol<sup>®</sup> por la empresa B.F. Goodrich, p.ej. el Carbopol ETD 2623 hidrofugado y el Carbopol 1382 (INCI: Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer) y también el Carbopol Aqua 30 (antes llamado Carbopol EX 473).

60 Otro espesante polimérico que se utiliza con preferencia es la goma xantano, un heteropolisacárido aniónico de origen microbiano, producido por el *Xanthomonas campestris* y algunas especies más en condiciones aeróbicas y que tiene un peso molecular comprendido entre 2 y 15 millones de daltones. El xantano se forma a partir de una cadena que tiene glucosa unida en la posición β-1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgru-

pos está formada por glucosa, manosa, ácido glucurónico, acetato y piruvato, siendo el número de unidades piruvato lo que determina la viscosidad de la goma xantano.

La goma xantano puede representarse mediante la siguiente fórmula (1):

5



Unidad básica del xantano

10 La goma xantano es un producto comercial que por ejemplo la empresa Kelco suministra con el nombre de Keltrol® y Kelzan® o la empresa Rhodia suministra con el nombre de Rhodopol®.

15 Los detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos preferidos contienen del 0,01 al 1 % en peso y con preferencia del 0,1 al 0,5 % en peso de espesante, porcentaje referido al peso total del detergente o producto de limpieza en cuestión.

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, esterasas, 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 peroxidasas o las oxidasas. Pertenecen a las amilasas apropiadas en especial las  $\alpha$ -amilasas, las isoamilasas, las pululaninas y las pectinasas. Como celulasas se emplean con preferencia las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las  $\beta$ -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.

40 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.

5 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 MgCl<sub>2</sub> en los productos. La cantidad de electrolitos dentro de los productos se situará con preferencia entre el 0,5 y el 5 % en peso.

10 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-  
 15 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-isopropilen-glicolmonometil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-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.

20 Para ajustar el valor del pH 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.

25 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.

30 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 antirredeposición 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.

45 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 den 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'-estilbenodisulfónicos (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.

55 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.

65 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 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 839 407. 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 inhibitorias 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 poldimetilsiloxanos, 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.

Los detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos resultantes son con preferencia claros, es decir, no tienen sedimentos y en especial son transparentes o por lo menos traslúcidos.

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

textiles extensos.

Para la fabricación de los detergentes y productos de limpieza líquidos empleando como espesante la goma gelano se introduce en primer lugar la goma gelano en agua y se deja hinchar a 80°C. A continuación se añade una pequeña cantidad de una solución salina, que tenga con preferencia cationes metálicos tri- o divalentes, por ejemplo  $Al^{3+}$  o  $Ca^{2+}$ . En el paso siguiente se añaden los componentes ácidos, por ejemplo los alquilsulfonatos lineales, el ácido cítrico, el ácido bórico, el ácido fosfónico, los etersulfatos de alcoholes grasos, etc. y los tensioactivos no iónicos. A continuación se añade una base, por ejemplo el NaOH, KOH, trietanolamina o monoetanolamina y después el ácido graso, suponiendo que deba estar presente. A continuación se añaden a la mezcla los ingredientes restantes y los disolventes del detergente y producto de limpieza líquido acuoso y, suponiendo que deba estar presente, el espesante poliacrilato y se ajusta el pH aprox. a 8,5. Para terminar pueden añadirse las partículas a dispersar, repartiéndose de forma homogénea dentro del detergente y producto de limpieza líquido acuoso por agitación y/o mezclado.

La fabricación de los detergentes y productos de limpieza líquidos sin goma gelano se realiza por métodos y procedimientos habituales ya conocidos, en los que por ejemplo los componentes se mezclan simplemente en un reactor provisto de agitador, en el que de modo conveniente se han depositado previamente el agua, los disolventes no acuosos y el o los tensioactivo(s) y después se añaden en porciones los demás componentes. No es necesario un calentamiento especial durante la fabricación, pero si se desea, entonces la temperatura de la mezcla no debería superar los 80°C.

Las cápsulas pueden dispersarse de modo estable en los detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos. De modo 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 el producto flote (se acumule en la superficie del líquido como la nata) ni sedimente.

### Ejemplos de ejecución

#### Ejemplo 1

En un baño de reticulación de una instalación de goteo de la empresa Rieter se fabrican diversas cápsulas, de K1 a K6, empleando alginato como material de matriz.

Las soluciones de alginato en cuestión tienen las composiciones que se indican en la tabla 1 (los datos son % en peso).

Tabla 1

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
alginato sódico	1	1	1	1	1	1
Aerosil 200	3	3	3	---	---	---
Sipernat 22S	---	---	---	3	3	3
microesferas huecas <sup>1</sup>	2	2	2	2	2	2
conservante	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
colorante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
celulasa	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1
celulosa	2	1	0,2	2	1	0,4
agua	hasta 100					

<sup>1</sup> microesferas huecas cerámica de un diámetro comprendido entre 10 y 125  $\mu m$  y una densidad comprendida entre 0,5 y 0,7  $g \cdot cm^{-3}$ .

El baño de reticulación empleado contiene:

un 2,5 % en peso de  $CaCl_2$   
 un 0,2 % en peso de poli(cloruro de dialildimetilamonio)  
 0,05 % en peso de conservante  
 y se completa hasta el 100 % en peso con agua.

Las cápsulas resultantes de K1 a K 6 se lavan varias veces con agua y un secuestrante (quelante), por ejemplo el Dequest<sup>®</sup>.

Las cápsulas K1 y K2 se guardan seguidamente en agua a temperatura ambiente durante 2 semanas. El posterior

análisis enzimático de las cápsulas K1 y K2 y de la solución que las envuelve arroja los valores siguientes:

muestra	actividad de celulasa [mU/g]	contenido de celulasa [%]
cápsula K1	105,0	0,39
cápsula K2	89,5	0,33
solución de almacenado de K1	3,5	0,01
solución de almacenado de K2	2,9	0,01

5 De modo similar, en los ensayos comparativos se fabrican cápsulas de las composiciones de la tabla 1, pero sin celulosa y se guardan en agua a temperatura ambiente. Después de un breve período de tiempo se encuentra exactamente la misma cantidad de enzima en la solución de almacenado como en la cápsula propiamente dicha.

10 Estos ensayos demuestran claramente que con el anclaje sobre un sustrato, en este caso sobre celulosa, puede inmovilizarse eficazmente un ingrediente activo, en este caso la celulasa, dentro de una cápsula. Gracias a esta inmovilización se impide que el ingrediente activo se difunda y emigre hacia el exterior de la cápsula.

15 Las cápsulas de la invención pueden dispersarse de modo estable en detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos de las composiciones más diversas. De modo estable significa que el producto en cuestión es estable 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 dicho producto se acumule en la superficie (flote como la nata) ni sedimente.

20 En la tabla 2 se recogen los detergentes y productos de limpieza de E1 a E4 de la invención. Los detergentes y productos de limpieza de E1 a E4 resultantes tienen una viscosidad próxima a 1.000 mPas. El pH de los detergentes y productos de limpieza líquidos se sitúa en 8,5.

Tabla 2

	E1	E2	E3	E4
goma gelano	0,2	0,2	0,15	---
goma xantano	---	---	0,15	---
poliacrilato (Carbopol Aqua 30)	0,4	0,4	---	0,6
alcoholes grasos de C <sub>12-14</sub> con 7 EO	22	10	10	10
(alquil C <sub>9-13</sub> )bencenosulfonato, sal sódica	---	10	10	10
(alquil C <sub>12-14</sub> )- poliglicósido	1	---	---	---
ácido cítrico	1,6	3	3	3
ácido fosfónico	0,5	1	1	1
lauriletersulfato sódico con 2 EO	10	5	5	---
monoetanolamina	3	3	3	---
ácidos grasos C <sub>12-18</sub>	7,5	7,5	7,5	5
propilenglicol	---	6,5	6,5	---
cumenosulfonato sódico	---	2	2	---
ácido bórico	---	---	---	---
enzimas, colorantes, estabilizantes	+	+	+	+
cápsulas K1 de Ø aprox. 2000 µm	0,5	0,5	0,5	0,5
agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Ejemplo 2

25 En un baño de reticulación de una instalación de goteo de la empresa Rieter se fabrican cápsulas K7 empleando alginato como material de matriz (composición igual que en el ejemplo 1).

30 La solución de alginato tiene la composición que se indica en la tabla 3 (los datos son % en peso).

	K7
alginato sódico	1
Aerosil 200	---
Sipernat 22S	3
microesferas huecas <sup>1</sup>	3
conservante	0,05
colorante	0,1
Termamyl 300 LDX	1

almidón de maíz                      2,5  
 agua                                      hasta 100

<sup>1</sup> microesferas huecas cerámica de un diámetro comprendido entre 10 y 125 µm y una densidad comprendida entre 0,5 y 0,7 g·cm<sup>-3</sup>.

5 Las cápsulas K7 obtenidas se lavan varias veces con agua y un secuestrante, por ejemplo el Dequest<sup>®</sup>.

A continuación se guardan las cápsulas K7 en agua o en el detergente líquido E3 a temperatura ambiente durante 4 semanas. El posterior análisis enzimático de las cápsulas K7 y de la solución que las envuelve arroja los valores siguientes:

10

Muestra	contenido de amilasa [%]
cápsula K7 en agua	2,9
cápsula K7 en E3	2,9
solución de almacenado agua	0,03
solución de almacenado E3	0,03

De modo similar, en los ensayos comparativos se fabrican cápsulas de las composiciones de la tabla 3, pero sin almidón de maíz y se guardan en agua a temperatura ambiente. Después de un breve período de tiempo se encuentra exactamente la misma cantidad de enzima en la solución de almacenado como en la cápsula propiamente dicha.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Detergente y producto de limpieza acuoso, que contiene tensioactivo(s) y otros ingredientes habituales de detergentes y productos de limpieza, caracterizado porque contiene por lo menos una cápsula, dicha cápsula contiene un ingrediente activo alojado dentro de una matriz y el ingrediente activo está inmovilizado por anclaje sobre un sustrato, que es específico del ingrediente activo.
- 10 2. Detergente y producto de limpieza acuoso según la reivindicación 1, caracterizado porque el ingrediente activo se elige entre el grupo formado por las enzimas y los cationes metálicos.
3. Detergente y producto de limpieza acuoso según la reivindicación 2, caracterizado porque la enzima forma con el sustrato un complejo de enzima-sustrato.
- 15 4. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque la enzima se elige entre el grupo formado por las celulasas, proteasas, amilasas y lipasas.
5. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la enzima es una celulasa y el sustrato es la celulosa.
- 20 6. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la enzima es una amilasa y el sustrato es almidón de maíz.
7. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque la cápsula contiene también por lo menos una microesfera hueca.
- 25 8. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque la matriz se fabrica con un material elegido entre el grupo formado por el carragenano, alginato y goma gelano.
- 30 9. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque la cápsula contiene además una carga de relleno.
10. Detergente y producto de limpieza acuoso según la reivindicación 9, caracterizado porque la carga de relleno se elige entre el grupo formado por los ácidos silícicos y los silicatos de aluminio.
- 35 11. Detergente y producto de limpieza acuoso según una de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque la cápsula tiene un diámetro en su región de mayor amplitud comprendido entre 0,01 y 10.000 µm.
- 40 12. Uso del detergente y producto de limpiezas según una de las reivindicaciones de 1 a 11 para limpiar estructuras textiles planas (extensas).
- 45 13. Procedimiento de fabricación de un detergente y producto de limpieza líquido acuoso, que contiene tensioactivo(s) y otros ingredientes habituales de detergentes y productos de limpieza, y por lo menos una cápsula, dicha cápsula contiene un ingrediente activo alojado dentro de una matriz, caracterizado porque el ingrediente activo está anclado (unido) a un sustrato.