

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 529**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

B01J 13/04 (2006.01)

B01J 2/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2007 E 07728980 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2021449**

54 Título: **Partículas de agente blanqueante encapsuladas**

30 Prioridad:

19.05.2006 DE 102006023937

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIEDEL, PETER;
VÖLKELE, HEINZ-JÜRGEN;
KAISER, HERIBERT;
RYBINSKI VON, WOLFGANG;
HÖLSKEN, SÖREN;
BLANK, VOLKER y
GUCKENBIEHL, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 400 529 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

Partículas de agente blanqueante encapsuladas

5 La presente invención se refiere a detergentes y productos de limpieza acuosos líquidos, que contienen partículas encapsuladas, que en su interior contienen un blanqueante finamente dividido y cuyo material de cápsula de alojamiento es un polímero reticulado.

10 En los detergentes y productos de limpieza en forma líquida, en especial cuando contienen agua, pero también cuando son anhidros, la incompatibilidad química entre los distintos ingredientes puede provocar interacciones negativas entre ellos y una disminución de su actividad, que se traduce en una reducción de la potencia detergente del producto en su conjunto, incluso cuando su período de almacenaje es corto. Esta disminución de actividad afecta en principio a todos los ingredientes del detergente que efectúan reacciones químicas durante el proceso de lavado para contribuir al resultado de dicho lavado, en especial los blanqueantes y las enzimas, aunque tampoco disponen de una estabilidad ilimitada en sistemas acuosos los ingredientes tensioactivos y secuestrantes, que participan en los procesos de solución o en los pasos de secuestro, en especial en presencia de los ingredientes químicamente reactivos mencionados en los sistemas líquidos, en especial acuosos.

20 Entre los blanqueantes, los ácidos ftalimidoperoxoalcanoicos, por ejemplo el ácido 6-ftalimidoperoxoheptanoico (PAP), son conocidos por ser muy eficaces, pero son especialmente inestables en sentido químico dentro de las formulaciones convencionales de detergentes líquidos. En ellos se descomponen por lo general totalmente en pocos días. Incluso cuando estos detergentes líquidos están libres de posibles reactivos con los ácidos peroxocarboxílicos, como son los compuestos insaturados, los aldehídos, las aminas, los cloruros, etc., con todo se descomponen en presencia de tensioactivos, incluso cuando estos no sufran un ataque oxidante. Esto se debe posiblemente a que los ácidos ftalimidoperoxoalcanoicos son sólidos estables, poco solubles en agua, pero que en presencia de tensioactivos se disuelven y en esta forma son muy reactivos, de modo que se descomponen no solo por una reacción bimolecular con desprendimiento de oxígeno singulete, sino también por hidrólisis que da lugar al ácido ftalimidoalcanoico y H₂O₂. Este último prácticamente no es activo en sentido blanqueante en especial cuando las temperaturas de lavado son bajas y en las concentraciones existentes, de modo que de ello resulta que durante el almacenaje se pierde el efecto blanqueante del producto.

30 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 momento de la utilización. Esto implica que los ingredientes del detergente y producto de limpieza líquido no deben precipitar prematuramente, ni destruirse ni evaporarse.

35 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.

40 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").

45 Cuando se utilizan cápsulas y otras partículas en detergentes es, pues, importante que estas se disuelvan durante el proceso de lavado sin dejar restos sobre la colada (la ropa lavada). Lo mismo se diga en este sentido para su utilización en productos de limpieza destinados a superficies duras.

50 En varias ocasiones se ha propuesto también solucionar el problema de la escasa estabilidad de los blanqueantes y en especial de los ácidos peroxocarboxílicos con un recubrimiento. Por ejemplo, en la patente europea EP 0 510 761 B1 se describe un granulado de blanqueante recubierto, que, como material de revestimiento, tiene una parafina de punto de fusión comprendido entre 40°C y 50°C y lleva mezclados determinados aditivos elegidos entre los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, los ésteres metílicos de la colofonia hidrogenada, los copolímeros de acrilato de etilo/acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas. Por la solicitud de patente europea EP 0436 971 A2 se conocen partículas revestidas, que llevan un 45-65 % en peso de un núcleo sólido que contiene el blanqueante y un 35-55 % en peso de una capa de revestimiento, que contiene una cera de parafina de un intervalo de fusión de 40°C a 50°C. En este documento no se mencionan como blanqueantes los ácidos imidoperoxocarboxílicos. Sin embargo, se pone de manifiesto que la aplicación de materiales de recubrimiento no siempre se traduce en un aumento de la estabilidad precisamente de los blanqueantes muy activos, por ejemplo de los ácidos imidoperoxocarboxílicos.

65 En el documento WO 97/14780 A1 se describe un procedimiento de fabricación de partículas activas como blanqueantes, en el que se vierte por goteo una mezcla de TAED dispersado en soluciones de alginato sódico sobre una

solución acuosa de CaCl_2 . En WO 2006/034758 A1 se describen detergentes y productos de limpieza líquidos con sustancias activas encapsuladas dentro de un sustrato, en tal caso el material de la cápsula puede ser por ejemplo carragenano, alginato o goma gelano. Por el documento GAB 1 390 503 se conocen detergentes líquidos, que contienen cápsulas formadas por un núcleo de material sólido envuelto (recubierto) por un gel polimérico soluble en agua. En la patente US 6,855,681 se describe una composición de producto de limpieza, que contiene un ingrediente activo encapsulado dentro de una matriz. La matriz o material de las cápsulas contiene una goma aniónica hidratada y el ingrediente activo encapsulado es con preferencia una fragancia.

Resumiendo: sigue habiendo demanda de un producto líquido estable al almacenaje, que aparte del blanqueante contenga todos los ingredientes necesarios para conseguir un buen resultado de lavado o de limpieza, incluso aquellos ingredientes que son incompatibles entre sí.

Es, pues, objeto de la presente invención en el empeño de contribuir a atender dicha demanda un detergente o producto de limpieza acuoso líquido, que contiene un tensioactivo y las partículas de blanqueante, que puede obtenerse por el procedimiento descrito a continuación con mayor detalle.

Es una cápsula envuelta (revestida) con cera de parafina, que alberga el perácido finamente dividido dentro de una matriz de polímero reticulado, que se obtiene por reticulación de un polímero reticulable y soluble en agua.

Por encapsulado del blanqueante puede integrarse este compuesto importante para la acción primaria de un detergente o producto de limpieza incluso en el caso de los detergentes y productos de limpieza líquidos, sin que se produzcan interacciones indeseables con otros ingredientes (descomposición, aumento de la coloración, decoloración, etc.) o bien otros efectos indeseables (separación de fases, turbidez, floculación (coagulación), etc.).

Los gránulos esféricos de blanqueante monodispersados pueden fabricarse por goteo de una mezcla acuosa que contiene el blanqueante finamente dividido y dispersado y un polímero reticulable y soluble en agua y por reticulación de dicho polímero. Para ello es preferido que la mezcla acuosa contenga del 1 % en peso al 60 % en peso, en especial del 5 % en peso al 50 % en peso de blanqueante finamente dividido y dispersado. Se entiende por producto finamente dividido el producto que tiene partículas de menor tamaño que los gránulos, que se generan como resultado de este procedimiento; los blanqueantes finamente divididos son con preferencia notablemente menores y su tamaño medio de partícula se sitúa en menos del 10 %, en especial menos del 2 % del tamaño medio de partícula de los gránulos de la invención. Es también importante que puedan dispersarse en agua por lo menos a corto plazo, es decir, mientras dura el procedimiento y hasta que se realiza la reticulación.

Los blanqueantes idóneos según la invención son los ácidos peroxocarboxílicos.

Entre los ácidos peroxocarboxílicos son preferidos en especial los ácidos imidoperoxocarboxílicos. Se toman en consideración por ejemplo el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, el ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, el ácido 7-ftalimidoperoxoheptanoico, el ácido N,N'-tereftaol-di-6-aminoperoxohexanoico y las mezclas de los mismos. Pertenecen a los ácidos peroxocarboxílicos más preferidos los ácidos ftalimidoperoxalcanoicos, en especial el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico (PAP).

La cantidad de polímero reticulable dentro de la solución acuosa de matriz se sitúa con preferencia entre el 0,01 % en peso y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 % en peso y el 2 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 % en peso y el 3 % en peso. El polímero reticulable es soluble en agua, de modo que las soluciones acuosas del mismo podrán prepararse con los límites de concentración superiores recién nombrados. Es con preferencia un polímero reticulable en sentido ionotrópico. Es último se elige en especial entre el grupo formado por el carragenano, el alginato y la goma gelano así como sus mezclas y se emplea con preferencia especial el alginato sódico como polímero reticulable formador de la matriz.

Una partícula de blanqueante que puede obtenerse por el procedimiento de esta invención tiene con preferencia un diámetro medido en la zona de máxima extensión espacial comprendido entre 100 μm y 10.000 μm , en especial entre 1 mm y 3 mm. Mediante el procedimiento de goteo puede asegurarse de modo sencillo que las partículas sean esféricas, es decir, prácticamente redondas, en especial que su diámetro en todas las demás extensiones espaciales no será menor del 15 %, en especial no será menor del 10 % y con preferencia especial no será menor del 5 % del diámetro correspondiente a la extensión espacial máxima.

Es preferido que el polímero reticulable que forma la matriz se fabrique con un material elegido entre el grupo formado por el carragenano, el alginato y la goma gelano así como sus mezclas, se fabricará con preferencia especial de alginato Na.

El alginato es una sal de ácido algínico de origen natural y se encuentra en las algas pardas (*Phaeophyceae*) como parte integrante de la pared celular. Los alginatos son polisacáridos ácidos que contienen grupos carboxi y tienen un peso molecular relativo M_R de aprox. 200.000, y están formados por el ácido d-marmurónico y el ácido 1-gulurónico en diversas proporciones, que se hallan unidos entre sí mediante enlaces 1,4-glicosídicos. Los alginatos sódico, cálcico, amónico y magnésico son solubles en agua. La viscosidad de las soluciones de alginato dependerá entre

5 otros del peso molecular y del contraión. Los alginatos cálcicos forman por ejemplo geles termoirreversibles en determinadas proporciones ponderales. Los alginatos sódicos dan lugar a soluciones acuosas muy viscosas y pueden reticularse con interacción con iones metálicos di- o trivalentes, por ejemplo el Ca^{2+} . Los ingredientes, que también forman parte de la solución acuosa de alginato sódico, quedan de esta manera atrapados (incluidos) dentro de la matriz de alginato.

El carragenano es un extracto de las algas rojas que pertenecen a las florideas (*Chondrus crispus* y *Gigartina stellata*). El carragenano puede reticular en presencia de iones K^+ o de iones Ca^{2+} .

10 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 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} . Entre los materiales de matriz mencionados es preferido el alginato.

15 Estos materiales pueden reticularse especialmente bien con cationes para formar geles insolubles como resultado de la reticulación. Se vierte por goteo las soluciones de estos materiales sobre soluciones que contienen cationes y de este modo sencillo pueden obtenerse cápsulas esencialmente esféricas, que siguen conteniendo en su interior componentes de la solución. Cuando la solución de los materiales de reticulación contiene otro ingrediente, en el caso presente blanqueante dispersado en ella, entonces estos quedarán envueltos por el material de la cápsula al finalizar la reticulación y protegidos por ella. El disolvente, en especial el agua, puede eliminarse por secado del interior de la cápsula, por lo menos en parte. Normalmente no es necesaria la eliminación completa y en especial no es preferida cuando los gránulos tengan que integrarse en un detergente o producto de limpieza líquido, que a su vez ya contiene un disolvente, en especial agua, porque de este modo puede establecerse con mayor rapidez el equilibrio de disolventes entre el interior de la cápsula y la fase líquida continua exterior que rodea a la cápsula.

20 En el contexto condicionado por su fabricación, las cápsulas pueden adoptar cualquier forma, pero serán con preferencia esféricas, por lo menos aproximadamente. Con el goteo puede asegurarse además fácilmente que estén monodispersadas, es decir, que todos los gránulos sean fundamentalmente igual de grandes, ya que manteniendo constantes las condiciones del goteo se pueden formar gotas iguales del mismo líquido de goteo. La distribución de tamaños de las cápsulas de blanqueante será con preferencia tan estrecha que el conjunto de los gránulos tengan un diámetro, medido en la extensión espacial máxima que no difiera en más del 15 %, en especial no difiera en más del 10 y con preferencia especial no difiera en más del 5 % del valor medio ponderado de la extensión espacial máxima del conjunto de las cápsulas de blanqueante.

25 Por motivos estéticos puede ser deseable que las cápsulas sean coloreadas. Para ello, las cápsulas podrán contener uno o varios agentes colorantes, por ejemplo pigmentos o colorantes. El color se debe con preferencia a la solución acuosa de matriz, que para ello contiene un colorante, en especial un colorante basado en la ftalocianina.

30 Las cápsulas pueden contener además microesferas huecas. Las microesferas huecas son partículas que tienen un diámetro de 2 a 500 μm , en especial de 5 a 20 μm , y un peso específico a 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 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 y cloruro de vinilideno. Las microesferas huecas apropiadas que son productos comerciales se suministran por ejemplo con los nombres de Fillite[®] (de la empresa Trelleborg Fillite), Expancel[®] (de la empresa Akzo Nobel), Scotchlite[®] (de la empresa 3M), Dualite[®] (de la empresa Sovereign Specialty Chemicals), Spherichel[®] (de la empresa Potters Industries), Zeeospheres[®] (de la empresa 3M), Q-Cel[®] (de la empresa PQ Corporation) o Extendspheres[®] (de la empresa PQ Corporation). La empresa OMEGA MINERALS suministra otras microesferas huecas apropiadas con el nombre de E-Spheres. 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 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 matriz 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 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).

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.

Puede ser ventajoso lavar seguidamente las cápsulas con agua y después con una solución acuosa de un secuestrante (quelante), por ejemplo un fosfonato, para eliminar los iones 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.

Un fosfonato adecuado puede ser por ejemplo el Dequest[®] de la empresa Solutia. A continuación se lavan de nuevo las cápsulas con agua, una o varias veces, para eliminar el exceso de agente quelante. La dispersión acuosa de blanqueante, que tiene que transferirse al interior de la matriz, puede contener igualmente estabilizadores para el blanqueante, en especial secuestrantes.

Antes de su utilización en un detergente y producto de limpieza, las cápsulas de blanqueante pueden secarse. En lugar del proceso de secado o con preferencia durante y/o después del proceso de blanqueo, los gránulos de blanqueante revestirse con una cera de parafina.

Las ceras de parafina son por lo general mezclas complejas de materiales, sin un punto de fusión nítido. Para su caracterización se recurre normalmente a determinar su intervalo de fusión por análisis térmico diferencial (DTA), descrito p.ej. en "The Analyst" 87, 420, 1962, y/o su punto de solidificación. Se entiende por tal la temperatura, en la que la cera que se está enfriando lentamente pasa del estado líquido al sólido. Se emplean con preferencia las parafinas, que solidifican en el intervalo de 20°C a 70°C. Hay que tener en cuenta que las mezclas de ceras de parafina que parecen sólidas a temperatura ambiente pueden contener diversas porciones de parafina líquida. En las ceras de parafina utilizables según la invención, la porción líquida a 40°C será lo más alta posible, pero sin situarse en el 100 % a esta temperatura. Las mezclas preferidas de ceras de parafina tienen a 40°C una porción líquida por lo menos del 50 % en peso, en especial del 55 % en peso al 80 % en peso, y a 60°C una porción líquida por lo menos del 90 % en peso. Es preferido además que las parafinas no contengan componentes volátiles. Las ceras de parafina preferidas contienen menos del 1 % en peso, en especial menos del 0,5 % en peso de componentes volátiles evaporables a 110°C y presión normal. Las ceras de parafina que pueden utilizarse según la invención son productos comerciales que por ejemplo la empresa Füller suministra con el nombre de Lunaflex[®] o la empresa DEA Mineralöl AG con el nombre de Deawax[®]. Pertenecen a las ceras de parafina especialmente preferidas aquellas que funden en el intervalo de 40°C a 65°C, en especial entre más de 50°C y 60°C.

La parafina se aplica sobre las cápsulas con preferencia en una cantidad tal, que las partículas revestidas contengan del 2 % en peso al 30 % en peso de material de revestimiento cera de parafina, en especial del 5 % en peso al 25 % en peso y con preferencia especial del 7,5 % en peso al 20 % en peso. El diámetro de las partículas por lo general varía poco después de aplicarles el revestimiento, ya que en las temperaturas en que se realiza el "forrado" una parte del disolvente que se halla en la matriz de la cápsula, en especial el agua, se evapora en forma de gas y conduce a una reducción del tamaño de la cápsula propiamente dicha, que se compensa con la capa de parafina que se aplica sobre ella. Para la producción de las cápsulas revestidas según la invención se procede con preferencia de modo que se pulveriza un lecho fluidizado (en agitación) de las cápsulas a revestir con una masa fundida o eventualmente con una emulsión, dispersión o suspensión con preferencia acuosa de la parafina, se elimina por evaporación el agua que pudiera existir en la emulsión, dispersión o suspensión y/o se solidifica por enfriamiento el material fundido del revestimiento (forro) y se sacan del lecho fluidizado las cápsulas revestidas en principio por el método habitual. Para realizar el forrado con la cera de parafina es preferido el recubrimiento con masa fundida, en el que se calienta la parafina a una temperatura entre 5°C y 40°C por encima de su punto de fusión y se aplica sobre las cápsulas, que tienen una temperatura inferior al punto de solidificación de la parafina. A continuación se enfrían con preferencia con el agente de agitación (fluidización), que tiene una temperatura suficientemente baja para que la cera de parafina solidifique sobre las cápsulas.

La liberación del blanqueante encerrado dentro de las cápsulas tiene lugar normalmente durante la utilización de los productos que las contienen, por destrucción de la matriz mediante una acción mecánica, térmica, química y/o enzimática. Si se desea, la dispersión acuosa de matriz empleada para la producción de las cápsulas puede contener además un desintegrante, con el fin de lograr una liberación más rápida. En una forma preferida de ejecución de

la invención, los detergentes o productos de limpieza contienen cápsulas iguales o diferentes, en cantidades del 0,01 al 10 % en peso, en especial del 0,2 al 8 % en peso y con preferencia muy especial del 0,5 al 5 % en peso. Las cápsulas se emplearán con preferencia especial en productos líquidos, en especial acuosos, pero si se desea puede incorporarse también a detergentes o productos de limpieza divididos en partículas.

5 Otro objeto de la invención es un detergente o producto de limpieza líquido acuoso, que contiene tensioactivo y gránulos esféricos de blanqueante monodispersados en forma de cápsulas, que pueden producirse por goteo de una mezcla acuosa que contiene blanqueante finamente dividido y dispersado, que es un ácido peroxocarboxílico, y un polímero reticulable y soluble en agua y por posterior reticulación del mismo y por recubrimiento de los gránulos de blanqueante con una cera de parafina.

15 Aparte de las cápsulas forradas eventualmente con parafina, los detergentes o productos de limpieza contienen tensioactivo(s), pudiendo 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. El contenido total de tensioactivos del detergente y producto de limpieza líquido se sitúa con preferencia por debajo del 40 % en peso y con preferencia especial por debajo del 35 % en peso, porcentajes referidos al peso total del detergente o producto de limpieza. Este contiene con preferencia por lo menos un ingrediente activo adicional, que no forma parte de los gránulos y que se elige entre el grupo formado por los blanqueantes ópticos, los secuestrantes (quelantes), 20 activadores de blanqueo, colorantes, fragancias, antioxidantes, sustancias soporte (builder), enzimas, estabilizadores enzimáticos, sustancias activas antimicrobianas, inhibidores de agrisado, agentes antirredeposición, agentes para ajustar el pH, polímeros llamados "soil-release", inhibidores de la transferencia de color, electrolitos, aceites acondicionadores, abrasivos, agentes de cuidado de la piel, inhibidores de espumación, vitaminas, proteínas, conservantes, intensificadores de la potencia detergente, agentes que confieren brillo perlado (nacarado), absorbentes UV y mezclas de los mismos.

25 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes primarios, con preferencia alcoxilados, 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 30 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 C₁₂₋₁₄ que llevan 3 EO, 4 EO ó 7 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ú 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como son las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ 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 40 los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO. Pueden utilizarse también según la invención los tensioactivos no iónicos, que llevan en su molécula grupos EO y PO combinados. Pueden utilizarse copolímeros de bloques con unidades EO-PO o con unidades PO-EO, pero también copolímeros EO-PO-EO o copolímeros PO-EO-PO. Obviamente pueden utilizarse también tensioactivos no iónicos de alcoxilación mixta, en los que las unidades EO y PO no formen un bloque, sino que se hallen repartidas en el polímero de forma estadística. Semejantes productos pueden obtenerse por inserción simultánea de óxido de etileno y de óxido de propileno en alcoholes 45 grasos.

Pueden utilizarse también como tensioactivos no iónicos los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial un resto alifático de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18, ramificado con metilo en la posición 2 y G es el símbolo de una 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.

55 Otro grupo de tensioactivos no iónicos que se emplean con preferencia y que pueden utilizarse ya sea como tensioactivos no iónicos únicos, ya sea en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el formado por 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.

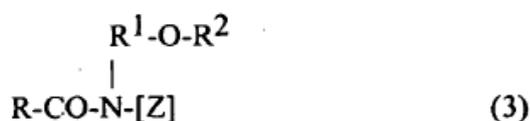
60 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se situará con preferencia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

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



5 en la que RCO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R¹ significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxigrasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtienen 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.

10 Pertencen también a las amidas de los ácidos polihidroxigrasos los compuestos de la fórmula (3):



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

20 [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 polihidroxigrasos deseadas.

25 El contenido de tensioactivos no iónicos en los detergentes y productos de limpieza líquidos se sitúa con preferencia entre el 5 y el 30 % en peso, con ventaja entre el 7 y el 20 % en peso y en especial entre el 9 y el 15 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

30 Como tensioactivos aniónicos se emplean por ejemplo los de tipo sulfonato y sulfato. Como tensioactivos de tipo sulfonato se toman en consideración con preferencia los (alquil C₉₋₁₃)bencenosulfonatos, los olefinasulfonatos, es decir, las mezclas de alqueno- e hidroxialcanosulfonatos, y los disulfonatos, que se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con un doble enlace en posición terminal o en posición interior por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis de los productos de sulfonación en medio básico o ácido. Son adecuados los alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈ por ejemplo por sulfocloración o por sulfooxidación y posterior hidrólisis o neutralización. Son también adecuados los ésteres de ácidos α-sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo ésteres metílicos α-sulfonados de ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo hidrogenados.

40 Otros tensioactivos aniónicos idóneos 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.

45 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_{12-C18}, que se obtienen por ejemplo a partir alcoholes grasos de coco, alcoholes grasos de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o estearílico o de oxoalcoholes C_{10-C20} y los correspondientes semiésteres de alcoholes secundarios de esta misma longitud de cadena. Son preferidos además los alqu(en)ilsulfatos de la longitud de cadena recién mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, de base petroquímica, que presentan un comportamiento de degradación similar al de los compuestos adecuados basados en materias primas de química grasa. Por interés técnico de lavado son preferidos en especial los (alquil C_{12-C16})sulfatos, los (alquil C_{12-C15})sulfatos así como los (alquil C_{14-C15})sulfatos. Son también tensioactivos aniónicos apropiados los 2,3-alquilsulfatos, que son productos comerciales que la empresa Shell Oil Company suministra con el nombre de DAN®.

55 Son también apropiados los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes C₇₋₂₁ lineales o ramificados, etoxilados

con 1 - 6 moles de óxidos de etileno, por ejemplo los alcoholes C₉₋₁₁ ramificados con metilo en posición 2, que tienen en promedio 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o los alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ que llevan 1-4 EO. Por su gran poder de espumación se emplean en los productos de limpieza con preferencia en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo entre el 1 y el 5 % en peso.

5 Pertencen también a los tensioactivos aniónicos preferidos las sales de los ácidos alquilsulfosuccinicos, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccinico y que son monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccinico con alcoholes, con preferencia con alcoholes grasos y en especial con alcohol grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C₈₋₁₈ 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 que sigue). 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)ilsuccinico que tenga con preferencia 8-18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

15 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.

20 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.

25 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, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.

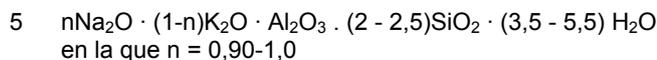
30 La viscosidad de los detergentes y productos de limpieza líquidos puede medirse con los métodos estándar habituales (por ejemplo con un viscosímetro Brookfield LVT-II, varilla 3, girando a 20 rpm, a 20°C) y se sitúa con preferencia en el intervalo de 500 a 5000 mPas. Los productos preferidos tienen viscosidades comprendidas entre 700 y 4000 mPas, siendo especialmente preferidos los valores entre 1000 y 3000 mPas.

35 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 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. Cuando las cápsulas esenciales de la invención contienen un oxidante muy fuerte, como el PAP, entonces podrá prescindirse de la presencia de un activador de blanqueo, de la sustancia activa antimicrobiana, del germicida y del fungicida.

45 Pueden utilizarse también los silicatos sódicos amorfos, que tienen una proporción molar Na₂O:SiO₂ 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 tienen un comportamiento retardado de disolución y que poseen propiedades detergentes secundarias. El comportamiento retardado de disolución con respecto a los silicatos sódicos amorfos convencionales puede generarse de distintas maneras, por ejemplo con un tratamiento superficial, con la formulación, con la compactación/compresión o con un secado extremo. En el contexto de esta invención se entiende por el término "amorfo" que los silicatos sometidos a análisis por rayos X no muestran reflejos radiológicos nítidos, típicos de las sustancias cristalinas, sino que en cualquier caso presentan uno o varios máximos de los rayos X dispersados, que tienen una amplitud de varios grados de ángulo de difracción. Sin embargo podrán conseguirse propiedades de sustancias soporte (builder) incluso especialmente buenas cuando las partículas de los silicatos puedan proporcionar máximos difusos o incluso nítidos en los ensayos de difracción electrónica. Esto se puede interpretar en el sentido de que los productos tienen regiones microcristalinas de un tamaño comprendido entre 10 y algunas centenas de nm, siendo preferidos los valores como máximo de 50 nm y en especial como máximo de 20 nm. Son especialmente preferidos los silicatos amorfos compactados, los silicatos amorfos formulados y los silicatos radiológicamente amorfos secados de forma extrema.

50 La zeolita sintética, de cristales finos, que contiene agua fijada y se que emplea eventualmente, es con preferencia la zeolita A y/o P. Como zeolita del tipo P es especialmente preferida la zeolita MAP[®] (nombre comercial de la empresa Crosfield). Si embargo, son también apropiadas la zeolita X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P. Es un

producto comercial que puede utilizarse de modo especialmente preferido en el contexto de la presente invención por ejemplo el co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aprox. un 80 % en peso de zeolita X), que la empresa SASOL suministra con el nombre comercial de VEGOBOND® AX y puede describirse con la fórmula



La zeolita puede utilizarse como polvo secado por atomización o también como suspensión estabilizada sin secar, todavía húmeda al salir de la producción. Para el caso en el que se emplee la zeolita en forma de suspensión, dicha zeolita podrá contener pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 al 3 % en peso, porcentajes referidos a la zeolita, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ etoxilados que llevan de 2 a 5 grupos óxido de etileno, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ que llevan 4 ó 5 grupos óxido de etileno o de isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño medio de partícula menor de 10 µm (distribución de volumen; método de medición: contador de Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22% en peso, en particular del 20 al 22% en peso, de agua fijada.

Obviamente pueden utilizarse también como sustancias soporte (builder) los fosfatos ya conocidos en general, en el supuesto que tal utilización no debe evitarse por motivos ecológicos. Son también apropiadas en especial las sales sódicas de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en especial de los tripolifosfatos.

Los activadores de blanqueo pueden incorporarse a los detergentes y productos de limpieza para conseguir un mejor efecto blanqueante de los compuestos que desprenden H₂O₂ 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 peroxocarbónicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos perbenzoicos opcionalmente sustituidos. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliaciladas, en especial la tetraacetililenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

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

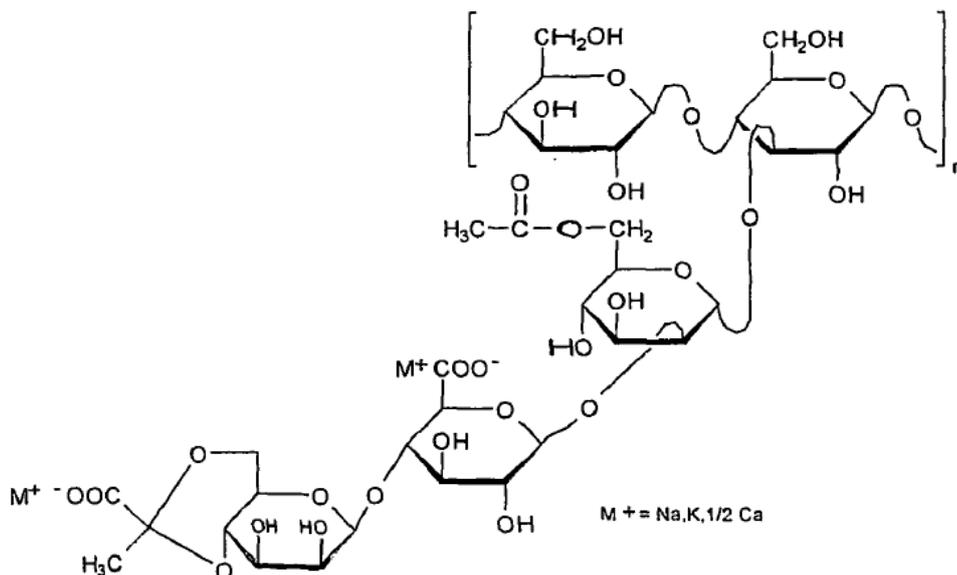
El detergente y producto de limpieza líquido de la invención contiene por lo menos un espesante. El espesante puede incluir por ejemplo un poliacrilato, goma xantano, goma gelano, harina de semillas de guar, alginato, carragenano, carboximetilcelulosa, bentonita, goma welano, harina de algarroba, agar-agar, 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.

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

simples, formados con preferencia por reacción con alcoholes C₁₋₄ (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y se suministran por ejemplo con el nombre comercial de Carbopol[®] por la empresa B.F. Goodrich, p.ej. el Carbopol ETD 2623 hidrofugado y el Carbopol 1382 (INCI: Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) y también el Carbopol Aqua 30 (antes llamado Carbopol EX 473).

5 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
10 cadena que tiene glucosa unida en la posición β-1,4 (celulosa) con cadenas laterales. La estructura de los subgrupos 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):



unidad básica del xantano

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

Los detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos preferidos contienen del 0,01 al 3 % en peso y con preferencia del 0,1 al 1 % en peso de espesante. La cantidad de espesante empleado dependerá del tipo de espesante y del grado de espesamiento deseado.

25 Los detergentes y productos de limpieza líquidos preferidos pueden contener enzimas, eventualmente en forma encapsulada. Como enzimas se toman en consideración en especial las de los grupos de las hidrolasas, por ejemplo las proteasas, estererasas, 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
30 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*,
35 *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
40 enzimas de acción lipolítica las cutinasas ya conocidas. Pueden ser también apropiadas en algunos casos las peroxidadasas o las oxidadasas. Pertenecen a las amilasas apropiadas en especial las α-amilasas, las isoamilasas, las pululanadas y las pectinasas. Como celulasas se emplean con preferencia las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las β-glucosidasas, también llamadas celobiasas, o bien sus mezclas. Los distintos tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y avicelasa, por lo tanto podrán ajustarse las actividades deseadas emple-

ando mezclas adecuadas de celulasas.

Las enzimas pueden estar adsorbidas sobre las sustancias soporte, para protegerlas de la descomposición prematura. La cantidad de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados enzimáticos que están directamente presentes en la composición detergente o de producto de limpieza puede situarse por ejemplo entre el 0,1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 0,12 y el 2,5 % en peso.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede utilizarse un gran número de las sales más diversas. Los cationes preferidos son los metales alcalinos o alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista técnico de fabricación es preferido el uso del Na_2SO_4 o de MgSO_4 en los productos. La cantidad de electrolitos dentro de los productos se situará normalmente entre el 0,5 y el 5 % en peso.

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

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. Los productos líquidos de la invención tienen con preferencia un pH ácido, situado en especial entre 3,5 y 6,5. Si se desea, su fase líquida puede ajustarse también a un pH neutro o ligeramente básico, por ejemplo no superior a 9,5. El agua puede estar presente en los productos de la invención si se desea en cantidades de hasta el 90 % en peso, en especial del 20 % en peso al 75 % en peso; eventualmente se podrán rebasar los intervalos mencionados por arriba o por abajo.

Para mejorar la impresión estética de los detergentes o productos de limpieza líquidos, estos podrán colorearse con los colorantes apropiados. Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problema alguno a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje, son inertes frente a los ingredientes habituales de los productos y no tienen una sustantividad acusada con respecto a las fibras textiles, de modo que no las tiñen. En caso de que las cápsulas de la invención sean coloreadas, la fase líquida del producto tendrá con preferencia un color distinto o un tono de color distinto.

Como inhibidores de espumación, que pueden utilizarse en los detergentes y productos de limpieza líquidos, se toman en consideración por ejemplo los jabones, las parafinas o los aceites de silicona, que eventualmente pueden aplicarse 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 y/o de polipropilenglicol o sus derivados con modificaciones aniónicas y/o no iónicas. Entre ellos son especialmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

Los blanqueantes ópticos (también llamados "tonalizadores blancos") pueden añadirse a los detergentes y productos de limpieza líquidos para eliminar el agrisado y el amarilleo de los las estructuras textiles extensas tratadas. Estas sustancias se absorben en las fibras y provocan el blanqueo o clarificación y el aparente efecto de blanqueo, ya que transforman la radiación ultravioleta invisible en luz visible de longitud larga, con lo cual la luz ultravioleta de la radiación solar se absorbe y se emite después en forma de fluorescencia ligeramente azulada y el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada se convierte en tono blanco puro. Los compuestos apropiados proceden por ejemplo de los grupos de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestireno-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidro-quinolinonas, 1,3-diaril-pirazolinas, imidas del ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol y derivados de pireno sustituidos con heterociclos. Los blanqueantes ópticos se utilizan con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,03 y 0,3 % del peso total del producto acabado.

Los inhibidores de agrisado tienen la función 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, metilhidroxi-propilcelulosa, metilcarboxi-metilcelulosa y sus mezclas, en cantidad comprendidas con preferencia entre el 0,1 y el 5 % del peso total del producto.

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

Para combatir 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 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 polidimetilsiloxanos, que pueden estar eventualmente derivatizados y después funcionalizados con grupos amino o cuaternizados o tener enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. La viscosidad de las siliconas preferidas a 25°C se sitúa entre 100 y 100.000 mPas; las siliconas pueden utilizarse en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 5 % del peso total del producto.

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

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

La producción de los detergentes y productos de limpieza líquidos se realiza por los métodos y procedimientos habituales ya conocidos, para ello se mezclan por ejemplo los componentes en un reactor, depositando de modo conveniente en primer lugar el agua, los disolventes eventualmente presentes y el o los tensioactivos y añadiendo después en porciones los componentes restantes. No es necesario realizar un calentamiento especial para la producción, si se desea, la temperatura de la mezcla no debería superar los 80°C. Las cápsulas pueden dispersarse en los detergentes y productos de limpieza líquidos acuosos de forma estable. Los productos son estables normalmente a temperatura ambiente y a 40°C durante un período de por lo menos 4 semanas y con preferencia por lo menos de 6 semanas, sin que las cápsulas de agolpen en la superficie (como la nata) ni sedimenten. Los productos preferidos tienen densidades de 0,5 a 2,0 g/cm³, en especial de 0,7 a 1,5 g/cm³. La diferencia de densidad entre las cápsulas y la fase líquida del producto será con preferencia inferior al 10 % de la densidad de uno de los dos y en especial será tan pequeña que las cápsulas eventualmente revestidas y con preferencia también las demás partículas sólidas eventualmente presentes en los productos permanezcan en suspensión en la fase líquida.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

Producción de un granulado esférico de PAP monodispersado (E1)

Se mezclan 120 g de una solución de alginato Na al 4 % (Texamid[®] 558 P, Cognis Deutschland GmbH) con 480 g de una dispersión de PAP (Eureco[®] LX, Solvay Solexis). A continuación se vierte por goteo la mezcla por las boquillas de una bomba dosificadora de laboratorio (Watson Marlow 505 Di), que tienen un diámetro de 1,0 mm y entregan un caudal de 1,5 ml/min por boquilla, sobre una solución de nitrato Ca al 2%. Las bolas o esferas (E1) monodispersadas resultantes tienen un diámetro de aprox. 3,5 mm. Estas bolas se sacan del baño de precipitación.

Ejemplo 2

Producción de un granulado esférico de PAP monodispersado y recubierto (E2)

En primer lugar se seca superficialmente el granulado E1 del ejemplo 1 en una máquina de lecho fluidizado de laboratorio Aeromatic Fielder[®] con una temperatura de entrada (alimentación) de aire de 60°C y en la misma máquina de lecho fluidizado de laboratorio, que está equipada con una boquilla pulverizadora calentable para trabajar como recubridora de salchicha, se proyecta la parafina calentada 30°C por encima de su intervalo de fusión (punto de fusión: 57°C-60°C) para formar un recubrimiento de parafina de un grosor del 20 %, porcentaje referido al material de partida E1. En el granulado E2 de PAP resultante, el contenido de PAP es del 66 % en peso. El tamaño de partícula de las bolas (esferas) disminuye por el secado efectuado durante la aplicación de la parafina, situándose en 2,0 mm.

45 Ejemplo 3

Preparación de un detergente líquido de la invención

Se preparan los detergentes líquidos W1 (que contiene el E1) y W2 (que contiene el E2) de la siguiente composición (los datos son en todos los caso % en peso).

16,5 % de LAS (Cognis)
 10% de Dehydol[®] LT 7 (Cognis)
 1 % de Sequion 10 H 60 (Polygon Chemie)
 3% de citrato sódico
 8% de sulfato sódico
 3% de granulado E1 o E2 de PAP
 3,5% de granulado de enzima (preparado con arreglo al ejemplo 8, granulado E6c del documento DE 10 2006 018 780)
 0,25% de goma xantano TGCS (empresa Jungbunzlauer Xanthan Ges.m.b.H.)
 1% de perfume
 0,1% de antiespumante de silicona (Wacker Chemie AG)
 agua hasta el 100%

65 La preparación se realiza depositando previamente agua y goma xantano en el reactor provisto de agitador. Des-

ES 2 400 529 T3

pués del hinchamiento del xantano durante 30 minutos se añade el sulfato sódico. A continuación se añaden con agitación los tensioactivos y demás ingredientes. Se ajusta el pH a $5,0 \pm 0,2$ con una solución concentrada de NaOH.

- 5 Se determina la estabilidad del blanqueante al almacenaje guardando las muestras de los productos W1 y W2 durante 1, 2, 4 y 6 semanas a una temperatura constante de almacenaje de 35°C. Se determina el contenido inicial de PAP y los contenidos después de los períodos de almacenado correspondientes mediante valoración yodimétrica a una temperatura de 0°C. A título comparativo se guarda también y se determina un producto V1, que por lo demás tiene la misma composición que W1 y W2, pero en lugar de E1 o E2 contiene un 3 % en peso de un granulado comercial de PAP (granulado Eureco[®], de Solvay Solexis). Los valores obtenidos se recogen en la siguiente tabla. En ella, los contenidos de PAP se indican en % referidos al valor inicial = 100 %.
- 10

muestra/tiempo	0 semanas	1 semana	2 semanas	4 semanas	6 semanas
V1	100	86,8	72,5	42,8	25,5
W1	100	97,9	92,1	76,4	66,0
W2	100	100,0	100,0	86,4	71,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de partículas de blanqueante en forma de cápsula, que pueden obtenerse vertiendo por goteo y reticulando una mezcla acuosa que contiene un blanqueante finamente dividido y dispersado, que es un ácido peroxocarboxílico, y un polímero reticulable y soluble en agua, y después recubriendo los gránulos de blanqueante con una cera de parafina, para la fabricación de detergentes y productos de limpieza, en especial detergentes o productos de limpieza líquidos y entre ellos en especial productos líquidos que contienen agua.
- 10 2. Detergente o producto de limpieza líquido acuoso, que contiene un tensioactivo y gránulos esféricos de blanqueante monodispersados en forma de cápsulas, que pueden obtenerse por goteo y reticulación de una mezcla acuosa que contiene blanqueante finamente dividido y dispersado, que es un ácido peroxocarboxílico, y un polímero reticulable y soluble en agua y después por recubrimiento de los gránulos de blanqueante con una cera de parafina.
- 15 3. Producto según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene por lo menos un ingrediente activo adicional, que no forma parte de los gránulos y se elige entre el grupo formado por los blanqueantes ópticos, los secuestrantes (quelantes), activadores de blanqueo, colorantes, fragancias, antioxidantes, sustancias soporte (builder), enzimas, estabilizadores enzimáticos, sustancias activas antimicrobianas, inhibidores de agrisado, agentes antirredeposición, agentes para ajustar el pH, polímeros llamados "soil-release", inhibidores de la transferencia de color, electrolitos, aceites acondicionadores, abrasivos, agentes de cuidado de la piel, inhibidores de espumación, vitaminas, proteínas, conservantes, intensificadores de la potencia detergente, agentes que confieren brillo perlado (nacarado), absorbentes UV y mezclas de los mismos.
- 20 4. Producto según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque los gránulos de blanqueante tienen un diámetro en la zona de extensión espacial máxima de 100 μm a 10.000 μm , en especial de 1 mm a 3 mm.
- 25 5. Producto según una de las reivindicaciones de 2 a 4, caracterizado porque el ácido peroxocarboxílico es un ácido imidoperoxocarboxílico, en especial el ácido 4-ftalimidoperoxobutanoico, el ácido 5-ftalimidoperoxopentanoico, el ácido 6-ftalimidoperoxohexanoico, el ácido 7-ftalimidoperoxoheptanoico, el ácido N,N'-tereftaloil-di-6-aminoperoxohexanoico o una mezcla de los mismos.
- 30 6. Producto según una de las reivindicaciones de 2 a 5, caracterizado porque el polímero reticulable y soluble en agua es un polímero reticulable de modo ionotrópico, elegido en especial entre el grupo formado por el carragenano, el alginato y la goma gelano así como sus mezclas.