

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 111**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/04** (2006.01)

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2013 PCT/EP2013/053126**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13149755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2013 E 13704140 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2834335**

54 Título: **Partículas de detergente para el lavado de ropa**

30 Prioridad:

**03.04.2012 EP 12163027**

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

**18.04.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;  
CHAPPLE, ANDREW, PAUL y  
KENINGLEY, STEPHEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 609 111 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 detergente para el lavado de ropa

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a partículas grandes de detergente para el lavado de ropa.

**5 Antecedentes de la invención**

El documento WO9932599 describe un procedimiento de fabricación de partículas de detergente para el lavado de ropa, que es un procedimiento de extrusión en el cual un adyuvante de detergencia y un tensioactivo, comprendiendo este último como componente principal un tensioactivo aniónico sulfatado o sulfonato, se alimentan en la extrusora, se trabajan mecánicamente a una temperatura de por lo menos 40 °C, preferentemente por lo menos 60 °C, y se extruyen a través de un cabezal de extrusión que tiene una multiplicidad de aberturas de extrusión. En la mayoría de los ejemplos, el tensioactivo se alimenta en la extrusora junto con un adyuvante de detergencia en una relación de pesos de más de 1 parte de adyuvante de detergencia a 2 partes de tensioactivo. El extrudado necesitó aparentemente secado adicional. En el Ejemplo 6, se secó y se extruyó pasta de PAS. Dichos gránulos de PAS son bien conocidos en la técnica anterior. Los gránulos son normalmente de forma cilíndrica y su longitud excede a su diámetro, como se describe en el ejemplo 2.

El documento US 7.022.660 desvela un procedimiento para la preparación de una partícula de detergente que tiene un revestimiento.

El documento WO 2010/122051 desvela partículas de detergente revestidas y un colorante.

El documento EP 2166077 desvela partículas que comprenden un núcleo y un colorante.

**20 Sumario de la invención**

Los presentes inventores han descubierto que es posible tener un revestimiento que contiene colorante que proporciona una tinción reducida. La invención también puede aumentar la fotoestabilidad del colorante en el producto durante el almacenamiento.

En un aspecto, la presente invención proporciona una partícula de detergente revestida que tiene dimensiones perpendiculares x, y y z, en las que x es de 0,5 a 2 mm, y es de 2 a 8 mm y z es de 2 a 8 mm, en la que la partícula comprende:

- (i) del 20 al 39 % en peso de un tensioactivo seleccionado entre: tensioactivos aniónicos y no iónicos;
  - (ii) del 10 al 40 % en peso de sales inorgánicas seleccionadas entre: carbonato de sodio y/o sulfato de sodio de las cuales por lo menos el 5 % en peso de la sal inorgánica es carbonato de sodio; y,
  - (iii) del 0,0001 al 0,1 % en peso de colorante, en la que el colorante se selecciona entre: colorantes catiónicos; colorantes aniónicos; y colorantes no iónicos,
- en la que las sales inorgánicas están presentes en la partícula de detergente como un revestimiento y el tensioactivo y el colorante están presentes como un núcleo, en la que el colorante se selecciona entre aquellos que tienen: cromóforos de antraquinona; mono-azo; xanteno; ftalocianina y fenacina. En otro aspecto la presente invención proporciona una formulación de detergente embalada que comprende del 50 al 100 % en peso de las partículas de detergente revestidas, en la que las partículas comprenden del 1 al 5 % en peso de agua.

La partícula de detergente revestida comprende preferentemente del 15 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, más preferentemente del 25 al 30 % en peso, de un activo seleccionado entre: ácido cítrico y sales de sodio del mismo y del 2 al 8 % en peso, preferentemente del 3 al 6 % en peso, de un secuestrador de fosfonato.

A menos que se indique de otra manera todos los % en peso se refieren al porcentaje total en la partícula como pesos secos.

**Descripción detallada de la invención****FORMA**

Preferentemente la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida es curva.

La partícula de detergente para el lavado de ropa revestida puede ser lenticular (conformada como una lenteja seca entera), un elipsoide oblató, en el que z e y son los diámetros ecuatoriales y x es el diámetro polar; preferentemente  $y = z$ .

La partícula de detergente para el lavado de ropa revestida puede estar conformada como un disco.

Preferentemente la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida no tiene un agujero; es decir, la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida no tiene un conducto que pase a través del núcleo, es decir,

la partícula de detergente revestida tiene un género topológico de cero.

NÚCLEO

TENSIOACTIVO

5 En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden elegirse entre los tensioactivos descritos en "*Surface Active Agents*" Vol. 1, de Schwartz & Perry, *Interscience* 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, *Interscience* 1958, en la edición actual de "*McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "*Tenside-Taschenbuch*", H. Stache, 2ª Ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente los tensioactivos utilizados son saturados.

Tensioactivos aniónicos

10 Los compuestos de detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son por lo general sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Son ejemplos de compuestos de detergentes aniónicos sintéticos adecuados los alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> superiores, 15 producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub> benceno sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio secundarios lineales; y de alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los tensioactivos aniónicos más preferidos son lauril éter sulfato de sodio (SLES), particularmente preferido con 1 a 3 grupos etoxi, alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación de proteínas (por adición de sal), los tensioactivos de alquil poliglucósido descritos en el documento EP-A-070 074 y los alquil monoglucósidos. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

25 También pueden estar presentes jabones. El jabón de ácido graso utilizado preferentemente contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente en una configuración de cadena recta. La contribución aniónica del jabón es preferentemente del 0 al 30 % en peso del aniónico total.

Preferentemente, por lo menos el 50 % en peso del tensioactivo aniónico se selecciona entre: alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio; y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. Incluso más preferentemente, el tensioactivo aniónico es alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio.

30 Tensioactivos no iónicos

Los compuestos de detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno ya sea solo o con 35 óxido de propileno. Son compuestos de detergentes no iónicos preferidos los condensados de óxido de alquil C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub> fenoletileno, en general de 5 a 25 OE, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos lineales o ramificados primarios o secundarios C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> con óxido de etileno, en general de 5 a 50 OE. Preferentemente, el no iónico tiene de 10 a 50 OE, más preferentemente de 20 a 35 EO. Se prefieren particularmente los etoxilatos de alquilo.

40 Preferentemente todos los tensioactivos se mezclan juntos antes de ser secados. Puede usarse equipo de mezclado convencional. El núcleo de tensioactivo de la partícula de detergente para el lavado de ropa puede formarse por extrusión o compactación por rodillos y posteriormente revestirse con una sal inorgánica.

Sistema tensioactivo tolerante al calcio

En otro aspecto, el sistema tensioactivo utilizado es tolerante al calcio y éste es un aspecto preferido porque esto reduce la necesidad de un adyuvante de detergencia.

45 Se prefieren mezclas de tensioactivos que no necesitan la presencia de adyuvantes de detergencia para la detergencia eficaz en agua dura. Dichas mezclas se denominan mezclas de tensioactivos tolerantes al calcio si pasan la prueba que se expone en lo sucesivo en el presente documento. Sin embargo, la invención también puede ser útil para lavar con agua blanda, ya sea de origen natural o preparada usando un ablandador de agua. En este caso, la tolerancia al calcio ya no es importante y pueden usarse mezclas distintas de las tolerantes al calcio.

50 La tolerancia al calcio de la mezcla de tensioactivos es ensaya como se indica a continuación:

La mezcla de tensioactivos en cuestión se prepara a una concentración de 0,7 g de sólidos de tensioactivo por litro de agua que contiene suficientes iones de calcio para proporcionar una dureza en grados franceses de 40 (4 x 10<sup>-3</sup> Molar de Ca<sup>2+</sup>). Se añaden otros electrolitos de dureza sin iones, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio e hidróxido de sodio a la solución para ajustar la concentración iónica a 0,05 M y el pH a 10. La adsorción

de luz de longitud de onda 540 nm a través de 4 mm de muestra se mide 15 minutos después de la preparación de la muestra. Se realizan diez mediciones y se calcula un valor promedio. Las muestras que proporcionan un valor de absorción de menos de 0,08 se consideran tolerantes al calcio.

5 Los ejemplos de mezclas de tensioactivos que satisfacen el ensayo anterior para determinar la tolerancia al calcio incluyen los que tienen una parte principal de tensioactivo LAS (que no es por sí mismo tolerante al calcio) mezclado con uno o más de otros tensioactivos (cotensioactivos) que son tolerantes al calcio para proporcionar una mezcla que es lo suficientemente tolerante al calcio para poder usarse con poco o sin adyuvante de detergencia y para aprobar el ensayo proporcionado. Los cotensioactivos tolerantes al calcio adecuados incluyen SLES 1-7EO y tensioactivos no iónicos de alquil-etoxilato, particularmente aquellos con puntos de fusión de menos de 40 °C.

10 Salas inorgánicas

La o las sales inorgánicas están presentes en forma de un revestimiento sobre la partícula. La o las sales inorgánicas están presentes preferentemente a un nivel que reduce la pegajosidad de la partícula de detergente para el lavado de ropa hasta un punto en el que las partículas fluyen libremente.

15 Los expertos en la materia apreciarán que si bien podrían aplicarse revestimientos de múltiples capas, de materiales iguales o diferentes, se prefiere una sola capa de revestimiento, para mayor simplicidad de la operación y para maximizar el espesor del revestimiento.

20 El revestimiento se aplica preferentemente a la superficie del núcleo de tensioactivo, por deposición en una solución acuosa de la sal inorgánica soluble en agua. Como alternativa, el revestimiento puede realizarse usando una suspensión. La solución acuosa contiene preferentemente más de 50 g/l, más preferentemente 200 g/l de la sal. Se ha descubierto que una pulverización acuosa de la solución de revestimiento en un lecho fluidificado proporciona buenos resultados y también puede generar un leve redondeo de las partículas de detergente durante el procedimiento de fluidificación. Puede ser necesario un secado y/o un enfriamiento para terminar el procedimiento.

COLORANTE

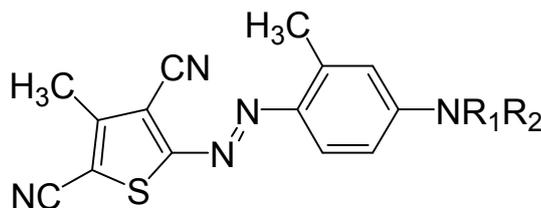
Se describen colorantes en *Industrial Dyes* editado por K.Hunger, 2003, Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

25 Los colorantes para su uso en la presente invención se seleccionan entre colorantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. Los colorantes aniónicos están cargados negativamente en un medio acuoso a pH 7. Se encuentran ejemplos de colorantes aniónicos en las clases de colorantes ácidos y directos en el *Color Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists)*. Los colorantes aniónicos contienen preferentemente por lo menos un grupo sulfonato o carboxilato. Los colorantes no iónicos no están cargados en un medio acuoso a pH 7, se encuentran ejemplos en la clase de colorantes dispersos en el *Color Index*. Los colorantes catiónicos están cargados positivamente en un medio acuoso a pH 7, preferentemente la carga catiónica está en una amina cuaternaria colgante.

35 Los colorantes pueden estar alcoxilados. Los colorantes alcoxilados tienen preferentemente la siguiente forma genérica: Colorante-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. El grupo NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> está unido a un anillo aromático del colorante. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente entre cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades de repetición y que tienen preferentemente de 2 a 20 unidades de repetición. Los ejemplos de cadenas de polioxialquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

40 Una cadena de polioxialquileo preferida es [(CH<sub>2</sub>CR<sub>3</sub>HO)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>HO)<sub>y</sub>R<sub>5</sub>] en la que x + y ≤ 5, en la que y ≥ 1 y z = 0 a 5, R<sub>3</sub> se selecciona entre: H; CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H y mezclas de los mismos; R<sub>4</sub> se selecciona entre: H; CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H y mezclas de los mismos; y, R<sub>5</sub> se selecciona entre: H y CH<sub>3</sub>.

Un colorante alcoxilado preferido para su uso en la invención es:



Preferentemente el colorante se selecciona entre colorantes ácidos; colorantes dispersos y colorantes alcoxilados.

45 Más preferentemente el colorante es un colorante aniónico o no iónico. Se prefiere más aún que el colorante sea un colorante no iónico.

Preferentemente el colorante se selecciona entre los que tienen: cromóforos de antraquinona; mono-azo; bis-azo; xanteno; ftalocianina; y fenazina. Más preferentemente el colorante se selecciona entre los que tienen: cromóforos

de antraquinona y mono-azo.

El colorante puede ser de cualquier color, preferentemente el colorante es azul, violeta, verde o rojo. Más preferentemente el colorante es azul o violeta.

5 Preferentemente el colorante se selecciona entre: azul ácido 80, azul ácido 62, violeta ácido 43, verde ácido 25, azul directo 86, azul ácido 59, azul ácido 98, violeta directo 9, violeta directo 99, violeta directo 35, violeta directo 51, violeta ácido 50, amarillo ácido 3, rojo ácido 94, rojo ácido 51, rojo ácido 95, rojo ácido 92, rojo ácido 98, rojo ácido 87, amarillo ácido 73, rojo ácido 50, violeta ácido 9, rojo ácido 52, negro alimentario 1, negro alimentario 2, rojo ácido 163, negro ácido 1, naranja ácido 24, amarillo ácido 23, amarillo ácido 40, amarillo ácido 11, rojo ácido 180, rojo ácido 155, rojo ácido 1, rojo ácido 33, rojo ácido 41, rojo ácido 19, naranja ácido 10, rojo ácido 27, rojo ácido 26, 10 naranja ácido 20, naranja ácido 6, ftalocianinas de Al y Zn sulfonadas, violeta disolvente 13, violeta disperso 26, violeta disperso 28, verde disolvente 3, azul disolvente 63, azul disperso 56, violeta disperso 27, amarillo disolvente 33, azul disperso 79:1.

15 El colorante es preferentemente un colorante tonalizador para transmitir una percepción de blancura a un material textil en el lavado de ropa, preferentemente violeta ácido 50, violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 28, un tefeno alcoxlado o una fenazina catiónica, como se describe en el documento WO 2009/141172 y el documento WO 2009/141173. Cuando está presente un colorante tonalizador, preferentemente está presente un colorante verde adicional para cambiar el color de la partícula de violeta a azul-verdoso.

El colorante puede estar unido en forma covalente a una especie polimérica.

Puede usarse una combinación de colorantes.

20 La partícula de detergente para el lavado de ropa revestida

Preferentemente, la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida comprende del 10 al 100 % en peso, más preferentemente del 50 al 100 % en peso, de una formulación de detergente para el lavado de ropa en un embalaje, incluso más preferentemente del 810 al 10 % en peso.

25 El embalaje es el de una formulación comercial para la venta al público en general y está preferentemente en el intervalo de 0,01 kg a 5 kg, preferentemente de 0,02 kg a 2 kg, más preferentemente de 0,5 kg a 2 kg.

Preferentemente, la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida es de manera que por lo menos del 90 al 100 % de las partículas de detergente para el lavado de ropa revestidas, en las dimensiones x, y y z, son variables en un 20 %, preferentemente un 10 %, de la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida más grande a la más pequeña.

30 Contenido de agua

La partícula comprende preferentemente del 0 al 15 % en peso de agua, más preferentemente del 0 al 10 % en peso, mucho más preferentemente del 1 al 5 % en peso de agua, a 293 K y una humedad relativa del 50 %. Esto facilita la estabilidad en el almacenamiento de la partícula y sus propiedades mecánicas.

Otros componentes

35 Los componentes que se describen a continuación pueden estar presentes en el revestimiento o en el núcleo. Estos pueden estar en el núcleo o en el revestimiento.

Agente fluorescente

40 La partícula de detergente para el lavado de ropa revestida comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de dichos agentes fluorescentes están disponibles en el mercado. Por lo general, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes utilizados en la composición es generalmente del 0,005 al 2 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso. Se describen agentes fluorescentes adecuados para su uso en la invención en el capítulo 7 de *Industrial Dyes* editado por K. Hunger, 2003, Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

45 Se seleccionan agentes fluorescentes preferidos entre las clases de diestirilbifenilos, triazinilaminoestilbenos, bis(1,2,3-triazol-2-il)-estilbenos, bis-(benzo[b]furan-2-il)bifenilos, 1,3-difenil-2-pirazolininas y cumarinas. El agente fluorescente está preferentemente sulfonado.

50 Son clases preferidas de agentes fluorescentes: compuestos de di-estiril bifenilo, por ej., Tinopal (Marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amina estilbeno disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (Marca comercial) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Son agentes fluorescentes preferidos: 2-(4-estiril-3-sulfopenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi)etil]amino 1,3,5-triazin-2-il]amino}estilbeno-2-2'-disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino}

estilbena-2-2'-disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

Tinopal® DMS es la sal disódica de 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino]-estilbena-2-2'-disulfonato disódico. Tinopal® CBS es la sal disódica de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

#### Perfume

5 Preferentemente la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo del 0,001 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la *International Buyers Guide* de 1992 de la CTFA (*Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association*), publicada por CFTA Publications y en el *Chemicals Buyers Directory* de 1993 de la OPD 80ª Edición Anual, publicada por Schnell Publishing Co.

10 Es frecuente que esté presente una pluralidad de componentes de perfume en una formulación. En las composiciones de la presente invención se prevé que habrá cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

En mezclas de perfumes preferentemente del 15 al 25 % en peso son notas altas. Se definen notas altas por Poucher (*Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 6(2):80 [1955]). Se seleccionan notas altas preferidas entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

15 El perfume sirve para disgregar el colorante, para hacer más visible el colorante.

Se prefiere que la partícula de detergente para el lavado de ropa revestida no contenga un blanqueador de peróxido, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido.

#### Polímeros

20 La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Son ejemplos carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), polietileniminas, polietileniminas etoxiladas, polímeros de poliéster solubles en agua policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

#### Enzimas

25 Se prefiere que estén presentes una o más enzimas en una composición de la invención.

Preferentemente el nivel de cada enzima es del 0,0001 % en peso al 0,5 % en peso de proteína en el producto.

Las enzimas especialmente consideradas incluyen las proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectato liasas y mananasas, o mezclas de las mismas.

30 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes modificadas químicamente o creadas por ingeniería genética de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo, de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en el documento EP 258 068 y el documento EP 305 216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo, de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB 1,372,034), *P. fluorescens*, cepa de *Pseudomonas* sp. SD 705 (documento WO 95/06720 y documento WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo, de *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

40 Otros ejemplos son las variantes de lipasa tales como las descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202, WO 00/60063, WO 09/107091 y WO09/111258.

Las enzimas lipasas disponibles en el mercado preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S) y Lipoclean™.

45 El procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad sobre los fosfolípidos.

50 Los fosfolípidos, tales como la lecitina o la fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en las posiciones exterior (sn-1) y media (sn-2) y esterificados con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede ser esterificado a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y la lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C

y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen las mutantes modificadas químicamente o creadas por ingeniería genética de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas disponibles en el mercado preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrzym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.). El procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa utilizada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levaduras.

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes modificadas químicamente o creadas por ingeniería genética de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. desveladas en el documento WO 95/026397 o el documento WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (from Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes modificadas químicamente o creadas por ingeniería genética de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusario*, *Thielavia*, *Acremonio*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusario oxysporum* desveladas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Las peroxidadas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen las mutantes modificadas químicamente o creadas por ingeniería genética de proteínas. Los ejemplos de peroxidadas útiles incluyen peroxidadas de *Coprinus*, por ejemplo, de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como las desveladas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidadas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Se desvelan enzimas adicionales adecuadas para su uso en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 y WO2008/007318.

#### Estabilizantes de enzimas

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático o un derivado del ácido fenilborónico tal como el ácido 4-formilfenil borónico y la composición puede formularse como se describe en, por ejemplo, los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Cuando los grupos alquilo son lo suficientemente largos para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquilo abarcan cadenas ramificadas, cíclicas y lineales. Los grupos alquilo son preferentemente lineales o ramificados, más preferentemente lineales.

El artículo indefinido "un" o "una" y su artículo definido correspondiente "el" o "la" como se usan en el presente documento significan por lo menos uno, o uno o más, a menos que se especifique de otra manera. El singular comprende el plural a menos que se especifique de otra manera.

Pueden estar presentes secuestradores en las partículas de detergente para el lavado de ropa revestidas.

Se prefiere que la partícula de detergente revestida tenga una relación de núcleo a cubierta de 3 a 1:1, más preferentemente de 2,5 a 1,5:1; la relación óptima de núcleo a cubierta es 2:1.

### **EXPERIMENTAL**

#### **Ejemplo 1: Fabricación de las partículas**

Se fabricaron partículas de detergente para el lavado de ropa que contenían Violeta Ácido 50 como se indica a continuación. La Partícula 1 y la Partícula 3 tenían el colorante en el núcleo y la Partícula 2 era una partícula de referencia con el colorante en un revestimiento con SOKOLAN CP5 (un copolímero de aproximadamente igual cantidad de moles de ácido metacrílico y anhídrido maleico, completamente neutralizado para formar la sal sódica). Las partículas eran elipsoides oblatos que tenían las siguientes dimensiones aproximadas  $x = 1,0$  mm,  $y = 4,0$  mm,  $z$

= 5,0 mm.

Fabricación del núcleo

5 Las materias primas del tensioactivo se mezclaron juntas para proporcionar una pasta activa de un 69 % en peso que comprendía 85 partes del tensioactivo aniónico benceno sulfonato de alquil lineal (Ufasan 65 de Unger) LAS y 15 partes de tensioactivo no iónico (Slovasol 2430 de Sasol). La pasta se precalentó a la temperatura de alimentación y se alimentó por la parte superior de un evaporador de película seca para reducir el contenido de humedad y producir una mezcla de tensioactivos íntima sólida, que aprobó el ensayo de tolerancia al calcio.

10 Después de salir del rodillo de enfriamiento, las partículas de la mezcla de tensioactivos secadas enfriadas se molieron. El material molido resultante era higroscópico y por tanto se almacenó en recipientes sellados. La composición molida secada enfriada se alimentó en una extrusora co-rotativa de doble tornillo equipada con una placa de orificio conformada y una hoja de cuchilla. También se dosificó un número de otros componentes en la extrusora como se muestra en la tabla a continuación:

	Partículas 1 y 3	Partícula 2
Base de LAS/30 OE	40,3 %	40,3 %
Dequest 2016	7,7 %	7,7 %
Ácido cítrico	10,6 %	10,6 %
Citrato de Na	32,3 %	32,3 %
Enzima	3,5 %	3,5 %
Polímero de liberación de suciedad	2,8 %	2,8 %
Perfume	1,4 %	1,4 %
Humedad	1,4 %	1,4 %
AV50	0,007 %	
TOTAL	100,0 %	100,0 %

Después, las partículas de núcleo resultantes se revistieron como se indica a continuación:

15 Revestimiento

20 Las partículas del núcleo se revistieron con carbonato de sodio (partícula 1) o CP5 (partícula 2 de referencia) por pulverización. Los extrudados anteriores se cargaron en una cámara fluidificadora de un secador de lecho fluido de laboratorio Strea 1 (Aeromatic-Fielder AG) y se revistieron por pulverización usando la solución de revestimiento usando una configuración de pulverización superior. La solución de revestimiento se alimentó a la boquilla de pulverización del Strea 1 a través de una bomba peristáltica (Watson-Marlow modelo 101U/R). La composición de los revestimientos se proporciona en la tabla a continuación:

	Partícula 1 Colorante en el núcleo	Partícula 2 (referencia) Colorante en el revestimiento	Partícula 3 Colorante en el núcleo
Masa del extrudato [g]	800	800	800
Solución de revestimiento [g]	225 de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 525 de H <sub>2</sub> O 2,9 de agente fluorescente	56,3 de CP5 225 de H <sub>2</sub> O 2,9 de Agente fluorescente 0,056 de AV50	56,3 de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 225 de H <sub>2</sub> O 2,9 de agente fluorescente

25 Para la partícula 1, la partícula 2 (referencia) y la partícula 3, se usó un nivel idéntico de colorante (0,056 g de Violeta ácido 50 (AV50)) para producir los gránulos. En la partícula 1 y la partícula 3 el AV50 (cromóforo de fenazina) estaba en el núcleo de la partícula. Para la partícula 2 (referencia) el AV50 estaba en el revestimiento. La concentración de Violeta ácido 50 en los gránulos era de 0,065 g de Violeta ácido 50 por 1000 g de gránulos para la partícula 2 (referencia) y la partícula 3.

**Ejemplo 2: Propiedades de manchado**

5 Se dispersaron 25 de cada partícula sobre un trozo de 20 por 20 cm de algodón tejido blanco húmedo colocado en forma plana sobre una mesa. El algodón tejido blanco húmedo se había sumergido en 500 ml de agua desmineralizada durante 2 minutos, se retiró, se retorció y se usó para el experimento. Las partículas se dejaron durante 40 minutos a temperatura ambiente, después el trozo de tela se aclaró y se secó. A las manchas de color azul claramente visibles se les dio una puntuación de 3. A las manchas débiles se les dio una puntuación de 1. Después, se calculó la puntuación total de manchado como: Puntuación total de manchado =  $\sum$ (puntuación)

	Partícula 1 Colorante en el núcleo	Partícula 2 (referencia) Colorante en el revestimiento	Partícula 3 Colorante en el núcleo
Puntuación total de manchado	7	48	0

**REIVINDICACIONES**

1. Una partícula de detergente revestida que tiene dimensiones perpendiculares x, y y z, en las que x es de 0,5 a 2 mm, y es de 2 a 8 mm y z es de 2 a 8 mm, en la que la partícula comprende:
  - (i) del 20 al 39 % en peso de un tensioactivo seleccionado entre: tensioactivos aniónicos y no iónicos;
  - (ii) del 10 al 40 % en peso de sales inorgánicas seleccionadas entre: carbonato de sodio y/o sulfato de sodio de los cuales por lo menos el 5 % en peso de la sal inorgánica es carbonato de sodio; y,
  - (iii) del 0,0001 al 0,1 % en peso de colorante, en la que el colorante se selecciona entre: colorantes catiónicos, colorantes aniónicos y colorantes no iónicos;
- 5 en la que las sales inorgánicas están presentes en la partícula de detergente como un revestimiento y el tensioactivo y el colorante están presentes como un núcleo, en la que el colorante se selecciona entre los que tienen: cromóforos de antraquinona, mono-azo, bis-azo, xanteno, ftalocianina y fenazina.
- 10
2. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el colorante se selecciona entre colorantes ácidos, colorantes dispersos y colorantes alcoxilados.
3. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el colorante tiene un cromóforo de fenazina.
- 15
4. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el colorante se selecciona entre los que tienen: cromóforos de antraquinona y mono-azo.
5. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el colorante se selecciona entre colorantes no iónicos.
- 20
6. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el tensioactivo total de la partícula de detergente revestida comprende del 15 al 85 % en peso de tensioactivo aniónico y del 5 al 75 % en peso de tensioactivo no iónico.
7. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la partícula comprende del 0 al 15 % en peso de agua.
- 25
8. Una partícula de detergente revestida de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la partícula comprende del 1 al 5 % en peso de agua.
9. Una formulación de detergente embalada que comprende del 50 al 100 % en peso de partículas de detergente revestidas de acuerdo con la reivindicación 8 en dicha formulación.
10. Una formulación de detergente embalada de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende del 80 al 100 % en peso de las partículas de detergente revestidas de la reivindicación 8 en dicha formulación.
- 30
11. Una formulación de detergente embalada de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en la que por lo menos del 90 al 100 % de las partículas de detergente revestidas en la misma en las dimensiones x, y y z son variables en un 20 % entre la partícula de detergente revestida más grande y la más pequeña.