

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 849**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**B01J 13/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2016** E 16166531 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018** EP 3085763

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cápsulas con una matriz polimérica**

30 Prioridad:

**24.04.2015 DE 102015207534**

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

**11.04.2019**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIEDEL, PETER;  
ROGGE, BENT;  
PANZICA, DANILO y  
MOROZOVA, OLGA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 708 849 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de cápsulas con una matriz polimérica

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cápsulas a partir de una matriz polimérica, las cápsulas obtenidas de esa manera y su uso, así como a detergentes o agentes limpiadores líquidos que comprenden las cápsulas correspondientes.

10 Los polímeros o sustancias activas de partículas de diversa naturaleza química desempeñan un papel cada vez más importante en los detergentes modernos. A menudo se trata de polímeros que aumentan el rendimiento de limpieza de un detergente o que tienen un efecto de cuidado. Los ejemplos de dichos ingredientes activos incluyen polímeros repelentes de suciedad, agentes contra la redeposición, potenciadores de la detergencia primaria, suavizantes y agentes reductores de arrugas. Las sustancias activas de partículas que se describen en el estado de la técnica como componentes de los detergentes son, por ejemplo, microcápsulas o micropartículas (por ejemplo, bentonitas para el cuidado suave).

15 En la formulación de detergentes o agentes limpiadores líquidos, con frecuencia surge el problema de que las correspondientes sustancias activas poliméricas o de partículas no son solubles en la matriz líquida, o no deben ser solubles. La formulación de productos claros, opacos agradables desde el punto de vista de la estética no es posible en muchos casos. Además, la incorporación de determinadas sustancias activas en los detergentes y agentes limpiadores líquidos puede dar lugar a incompatibilidades entre los diferentes componentes de los ingredientes activos. Esto puede provocar decoloraciones no deseadas, aglomeraciones, problemas de olor o incluso la destrucción de las sustancias activas detergentes.

20 Es verdad que sería posible dispersar las sustancias activas poliméricas o de partículas como sólidos en detergentes o agentes limpiadores líquidos, pero en muchos casos esto conduciría a un producto menos estético, ya que la sustancia activa se dispersa a menudo de manera irregular en forma de partículas, copos o precipitados. Además, también puede ocurrir que la sustancia activa se disuelva parcialmente y de esta manera se produzca una separación de fases del producto líquido. Sin embargo, el consumidor exige detergentes o agentes limpiadores líquidos que sean visualmente atractivos, incluso después de su almacenamiento y transporte, en el momento de su uso y que desarrollen su efecto de forma óptima. Esto implica que los ingredientes del detergente y agente limpiador líquido no se hayan depositado, descompuesto o volatilizado previamente.

25 La producción de cápsulas cargadas con sustancias activas se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/034758 A1. En este caso se prepara una solución a partir del material de la matriz polimérica. En particular, se introduce una enzima en esta solución como sustancia activa. A continuación, se reticula el polímero en un baño de endurecimiento, lo que da lugar a la formación de la matriz de polímero cargada con la sustancia activa.

30 Las cápsulas de matriz con sustancias activas también se describen en el documento WO 2007/017070 A1. La matriz comprende silicato de aluminio y un ácido silícico, por lo que se disuelve sin dejar residuos en el programa de lavado.

35 Dicho procedimiento, conocido del estado de la técnica, es aplicable siempre y cuando la sustancia activa no incremente la viscosidad de la mezcla de la sustancia polimérica activa, de modo que la mezcla resultante de la sustancia polimérica activa siga siendo procesable. Entre otras cosas, esto limita la concentración de la sustancia activa que se puede lograr en las cápsulas.

40 El documento DE 102006023937 A1 describe un procedimiento para la fabricación de partículas de lejía encapsuladas que se incorporan en un líquido estable durante su almacenamiento. El documento US 4277364 da a conocer un procedimiento para la fabricación de agentes biológicos encapsulados. El documento WO 2006/034758 A1 describe detergentes y agentes limpiadores que contienen cápsulas, en los que las cápsulas comprenden en cada caso un ingrediente activo en una matriz. El documento WO 2013/182855 A2 da a conocer un procedimiento para la fabricación de microcápsulas que contienen sustancias activas.

45 El objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar un procedimiento para la fabricación de cápsulas a partir de una matriz polimérica y de una sustancia activa polimérica, que contienen cantidades mayores de una sustancia activa que las que son posibles con los procedimientos descritos en el estado de la técnica. Estas cápsulas pueden introducirse en un detergente líquido que presenta las cápsulas y, por tanto, la sustancia activa en una forma estéticamente agradable y reconocible para el consumidor.

50 Sorprendentemente, se encontró que el objetivo se resuelve poniendo en contacto una solución de un polímero con una solución o suspensión que comprende la sustancia activa polimérica. En una primera realización, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la fabricación de cápsulas a partir de una matriz polimérica y al menos una sustancia activa polimérica, que comprende las siguientes etapas:

55

- a) proporcionar una solución acuosa y fluida de al menos un polímero, en la que el polímero comprende un polímero natural, en particular, consiste en el mismo, y en la que el polímero natural se selecciona de entre carragenina, alginato, pectina, guar, gelatina y/o goma gellan, en particular, carragenina y/o alginato,
- 5 b) proporcionar una suspensión del al menos un ingrediente activo polimérico en un no solvente de la sustancia activa miscible en agua, preferentemente seleccionado de entre propilenglicol, glicerol, etanol y/o isopropanol, en la que el al menos un ingrediente activo polimérico se selecciona de entre polímeros repelentes de suciedad, agentes contra la redeposición, potenciadores de la detergencia primaria, suavizantes y agentes reductores de arrugas,
- 10 c) poner en contacto la solución de la etapa a) con la suspensión de la etapa b), y
- d) reticular el polímero.

En este caso, una suspensión es una mezcla heterogénea de un líquido y sólidos finamente dispersados (en el presente caso el al menos un ingrediente activo), que se suspenden en el líquido (agente de suspensión) y se mantienen en suspensión. Las suspensiones en agua a menudo se denominan suspensión o (del inglés) slurry.

Sorprendentemente, se ha demostrado que el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para fabricar cápsulas a partir de una matriz de polímeros y una sustancia activa con un alto contenido de la sustancia activa.

Un alto contenido de la sustancia activa se muestra en la relación de masa de la matriz con respecto a la sustancia activa. La relación de masa entre la matriz y la sustancia activa que se puede hacer posible con el procedimiento de acuerdo con la invención es de 1:1 a 1:60, en particular, de 1:3 a 1:50, preferentemente de 1:5 a 1:40. Con el procedimiento según la invención, es, por tanto, posible fabricar cápsulas que tienen una mayor proporción de la sustancia activa en relación con la matriz, o al menos comprenden la matriz y la sustancia activa en la misma proporción. La relación de masa, de acuerdo con la invención, se refiere a la masa seca de la matriz y de la sustancia activa. No se tendrá en cuenta la proporción en peso resultante de los disolventes presentes.

Las cápsulas contienen, de acuerdo con la invención, una matriz polimérica. Si en la presente solicitud se habla de matriz, se entiende que significa el material polimérico reticulado del que está compuesta la matriz. El término polímero describe el material de la matriz, pero en estado no reticulado.

De acuerdo con la invención, se proporciona en una primera etapa una solución fluida de un polímero. Para ello, se disuelve al menos un polímero en un disolvente adecuado. Preferentemente es una solución de polímero del 0,5 al 10 %, preferentemente una solución del 0,5 al 5 %, con especial preferencia una solución del 1 al 2 %. Una solución al 1 % significa que, en base al 100 % en peso de la solución, contiene el 1 % en peso de al menos un polímero.

De acuerdo con la invención, la matriz de polímero puede comprender un polímero y, en particular, consistir en el mismo. Sin embargo, también es posible, de acuerdo con la invención, usar una mezcla de dos o más polímeros para preparar la solución fluida en la etapa a) del procedimiento la invención, de manera que la matriz polimérica comprenda o consista en una pluralidad de polímeros. El polímero comprende un polímero natural, en particular, consiste en el mismo, y se selecciona de entre carragenina, alginato, pectina, guar, gelatina y/o goma gellan, en particular, carragenina y/o alginato.

El alginato es una sal natural del ácido algínico y se encuentra en todas las algas pardas (Phaeophyceae) como componente celular. Los alginatos son polisacáridos ácidos que contienen grupos carboxi que tienen un peso molecular relativo de aproximadamente 200 000, que consiste en ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico en diferentes proporciones unidas mediante enlaces 1,4-glicosídicos. Los alginatos de sodio, potasio, amonio y magnesio son solubles en agua. La viscosidad de las soluciones de alginato depende, entre otras cosas, de la masa molar y del contra-ión. Por ejemplo, los alginatos de calcio forman geles termorreversibles en ciertas proporciones. Los alginatos de sodio producen soluciones muy viscosas con agua y pueden ser reticulados por interacción con iones metálicos divalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$  o iones metálicos trivalentes. Los ingredientes contenidos en la solución acuosa de alginato de sodio se incluyen, por tanto, en una matriz de alginato.

La carragenina es un extracto de las algas rojas (*Chondrus crispus* y *Gigartina stellata*) que pertenecen a las florídeas. En presencia de iones  $\text{K}^+$  o iones  $\text{Ca}^{2+}$ , enlaces de carragenina.

La goma gellan es un heteroexopolisacárido microbiano aniónico ramificado con una unidad de repetición de tetrasacárido que consiste en los monómeros glucosa, ácido glucurónico y ramnosa, en la que cada unidad de repetición se esterifica con un L-gliceato y cada segunda unidad de repetición se esterifica con un acetato. Geles de gellan se entrecruzan en presencia de iones  $\text{K}^+$ , iones  $\text{Na}^+$ , iones  $\text{Ca}^{2+}$  o iones  $\text{Mg}^{2+}$ .

Las pectinas son polisacáridos vegetales, más específicamente poliuronidos, que consisten esencialmente en unidades de ácido D-galacturónico unidas en  $\alpha$ -1,4-glicosídicas. Además de los compuestos  $\alpha$ -1,4, también suele haber una pequeña proporción de enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos a través de los cuales los monómeros de ácido galacturónico están unidos entre sí.

El guar, o la goma guar, es un polisacárido obtenido del grano de guar.

La gelatina es una mezcla de proteínas animales sin sabor. El componente principal es el colágeno desnaturalizado o hidrolizado, que se produce a partir del tejido conectivo de varias especies animales, especialmente cerdos y ganado. Dado que la gelatina carece del aminoácido esencial triptófano, no se considera una proteína completa. La gelatina se hincha en agua y se disuelve cuando se calienta a aprox. 50 °C.

Con especial preferencia, el al menos un polímero es un hidrocoloide. Los hidrocoloides para los fines de la presente invención son polisacáridos y/o proteínas que se disuelven en agua como coloides y muestran una alta capacidad para la formación de gel. Por ejemplo, los hidrocoloides se seleccionan de entre almidón de maíz, celulosa, pectinas, goma arábiga, galactomananos tales como goma guar, semilla de algarrobo, agar, carragenina, alginato, gelatina, caseinato, xantano o dextrano.

El al menos un polímero se selecciona de entre alginato, agar, carragenina, pectina y/o guar, siendo aún más preferido la carragenina y/o el alginato.

Para proporcionar una solución fluida que comprenda el al menos un polímero, se usa preferentemente agua como disolvente. Las condiciones adecuadas bajo las cuales se puede preparar una solución conveniente son conocidas por el experto en la materia. Fluidez significa, en el sentido de la presente solicitud, que la solución puede procesarse en procedimientos habituales y ponerse en contacto con la suspensión de la sustancia activa y, en particular, mezclarse con ella.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende, en la etapa (b), proporcionar una suspensión de la sustancia activa polimérica. La matriz de polímero y la sustancia activa polimérica preferentemente presentan propiedades diferentes. En la cápsula, la sustancia activa polimérica está incorporada en la red polimérica de la matriz.

La sustancia activa polimérica se proporciona en el procedimiento de acuerdo con la invención en una suspensión. Para ello, la sustancia activa polimérica se introduce en un no solvente, siendo el no solvente miscible con el solvente del polímero. Dado que el al menos un polímero se disuelve habitualmente en agua, el no solvente de la sustancia activa es, en particular, un líquido miscible en agua y se selecciona preferentemente de entre propilenglicol, glicerol, etanol y/o isopropanol.

Si la sustancia activa polimérica se introduce en un no solvente adecuado, se obtiene una suspensión. Una suspensión es una mezcla heterogénea de un líquido (el no solvente) y sólidos finamente dispersados, a saber, la sustancia activa. No solvente en el sentido de la presente invención significa que se trata de un líquido (a temperatura ambiente) en el que el al menos un ingrediente activo solo es soluble al 5 % en peso o menos, en particular, al 3 % en peso o menos, en particular, al 1 % en peso o menos a temperatura ambiente (20 °C).

La proporción de la sustancia activa polimérica en la suspensión es preferentemente del 10 % i.a. (ingrediente activo) o más, en particular del 10 % i.a. al 40 % i.a. y con especial preferencia del 12 % i.a. al 20 % i.a. en cada caso en función de la composición total de la suspensión. I.a. en el sentido de la presente invención significa la proporción de sustancia activa (s.a.) presente en la suspensión. No se tiene en cuenta la proporción de otros ingredientes que también pueden estar presentes. Si la proporción es inferior al 10 % i.a., la proporción de la sustancia activa obtenida en el producto final es baja. Si la proporción es superior al 40 % i.a., la viscosidad de la suspensión/solución puede llegar a ser demasiado grande, por lo que las etapas c) y d) del procedimiento ya no se pueden llevar a cabo sin un retraso temporal. Una proporción del 20 % i.a. ha demostrado ser fácil de procesar con una buena eficacia en el producto final.

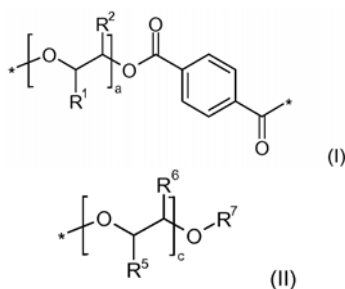
De acuerdo con la invención, la cápsula puede comprender una o más sustancias activas poliméricas. Contiene preferentemente una sustancia activa polimérica. La al menos una sustancia activa polimérica se selecciona de entre polímeros repelentes de suciedad (en particular, tereftalatos aniónicos o no iónicos), agentes contra la deposición (en particular derivados de celulosa), potenciadores de la detergencia primaria (en particular PEI y/o PVP y derivados de los mismos), suavizantes (por ejemplo, siloxanos modificados) y agentes reductores de arrugas (por ejemplo, siloxanos).

En particular, en el caso de sustancias activas de hinchamiento, que se hinchan en contacto con el agua, las cápsulas no pueden fabricarse mediante los procedimientos descritos en el estado de la técnica. Si, en este caso, el polímero y la sustancia activa se disuelven o dispersan en agua, la sustancia activa se hincha y se forma una mezcla que ya no se puede procesar en cápsulas.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite ahora, introducir en una cápsula sustancias activas que se hinchan. Las cápsulas correspondientes pueden introducirse en los detergentes o agentes limpiadores líquidos, de modo que el procedimiento de acuerdo con la invención por primera vez hace posible proporcionar sustancias activas que se hinchan en cápsulas para detergentes o agentes limpiadores líquidos. En particular, en el caso de sustancias activas poliméricas y particularmente las que se hinchan, es ventajoso si la proporción de la sustancia activa en la suspensión es del 40 % i.a. o menos, particularmente del 30 % i.a. o menos, particularmente del 20 % i.a. o menos. Particularmente en el caso de las sustancias activas poliméricas, una concentración demasiado alta

puede conducir a un colapso del ovillo del polímero, que luego no se vuelve a expandir ni siquiera durante una dilución posterior. De esta manera se reduce la eficacia.

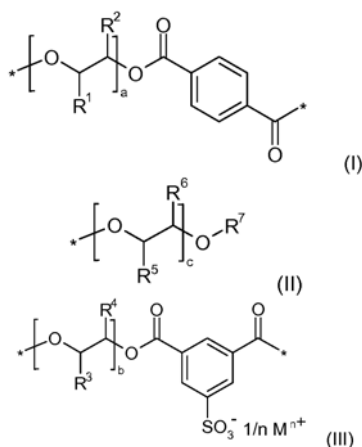
En una realización preferida, la sustancia activa es, por lo tanto, una sustancia activa de hinchamiento, en particular, al menos un polímero repelente de la suciedad y/o al menos un agente contra la redeposición, tal como, por ejemplo, un derivado de celulosa, tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa. Los polímeros repelentes de la suciedad reducen el ensuciamiento de los tejidos después del lavado. Presentan preferentemente un grupo ftalato. El polímero es preferentemente un poliéster que contiene al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y al menos una unidad estructural de la fórmula (II),



en la que

a y c son, independientemente uno de otro, un número del 1 al 200,  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo n-alquilo  $C_1$  o  $C_2$ - $C_{18}$  o un grupo isoalquilo  $C_3$  o  $C_4$ - $C_{18}$ ,  
 $R^7$  representa un grupo alquilo  $C_1$  o  $C_2$ - $C_{30}$  lineal o ramificado o un grupo isoalquilo  $C_2$  o  $C_4$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, o un grupo alquenoilo  $C_3$ - $C_{30}$ , un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, un grupo arilo  $C_6$ - $C_{30}$  o un grupo arilalquilo  $C_6$ - $C_{30}$ .

Se prefiere particularmente el polímero repelente de la suciedad al menos un poliéster aniónico que contiene al menos una unidad estructural de fórmula (I), al menos una unidad estructural de fórmula (II) y al menos una unidad estructural de fórmula (III),



en la que

a, b y c son, independientemente uno de otro, un número del 1 al 200,  
 $1/n M^{n+}$  representa un equivalente de un catión con el número de cargas n, con  $n = 1, 2$  o  $3$ ,  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo n-alquilo  $C_1$  o  $C_2$ - $C_{18}$  o un grupo isoalquilo  $C_3$  o  $C_4$ - $C_{18}$ ,  
 $R^7$  representa un grupo alquilo  $C_1$  o  $C_2$ - $C_{30}$  lineal o ramificado o un grupo isoalquilo  $C_2$  o  $C_4$ - $C_{18}$  lineal o ramificado, o un grupo alquenoilo  $C_3$ - $C_{30}$ , para un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, un grupo arilo  $C_6$ - $C_{30}$  o un grupo arilalquilo  $C_6$ - $C_{30}$ . Este poliéster preferido se denomina en lo sucesivo poliéster aniónico.

Un enlace químico identificado por un \* en las fórmulas (I), (II), (III) denota una valencia libre del elemento estructural relevante que forma un enlace éster en la estructura del polímero del poliéster, por ejemplo, con uno de dichos elementos estructurales de las fórmulas (I) o la fórmula (III) o con otro elemento estructural al menos bivalente. Para formar un término de polímero, dichas valencias de la fórmula (I) o (III) se unen al elemento estructural de la fórmula (II) u otro elemento estructural monovalente para formar un enlace éster.

Los poliésteres (preferentemente aniónicos) de acuerdo con la invención son copoliésteres que pueden formarse al menos a partir de monómeros que, después de una reacción de polimerización, dan las correspondientes unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II) y preferentemente (III) al menos en el esqueleto de polímero. Dichos poliésteres se pueden obtener, por ejemplo, por policondensación del éster dialquílico del ácido tereftálico (y preferentemente del éster dialquílico del ácido 5-sulfoisoftálico y alquilenglicoles y opcionalmente polialquilenglicoles (a, b y/o c > 1) y polialquilenglicoles unilateralmente cerrados por grupos terminales. La síntesis de los poliésteres de acuerdo con la invención, preferentemente aniónicos, se puede llevar a cabo mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, calentando primero los componentes mencionados anteriormente con la adición de un catalizador a presión normal y luego acumulando al vacío los pesos moleculares requeridos mediante la destilación de cantidades superestequiométricas de los glicoles usados. Son adecuados para la reacción los catalizadores de transesterificación y condensación conocidos como, por ejemplo, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestano, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o trióxido de antimonio/acetato de calcio. Para más detalles, véase el documento EP 442 101. Dichas unidades estructurales pueden estar presentes en el bloque o distribuidas aleatoriamente en la molécula de poliéster de dicho poliéster aniónico.

De nuevo, preferentemente, contiene el poliéster aniónico con especial preferencia en cada caso un promedio numérico

entre 1 y 25, en particular, entre 1 y 10, con especial preferencia entre 1 y 5 unidades estructurales de la fórmula (I) y entre 0,05 y 15, en particular, entre 0,1 y 10 y con especial preferencia entre 0,25 y 3 unidades estructurales de la fórmula (II) y si es aniónico, con especial preferencia entre 1 y 30, en particular, entre 2 y 15, con especial preferencia entre 3 y 10 unidades estructurales de la fórmula (III).

Los poliésteres, preferentemente aniónicos, que contienen las unidades estructurales (I), (II) y preferentemente (III) (y opcionalmente (IV) vide supra), tienen preferentemente pesos moleculares en promedio numérico en el intervalo de 700 a 50 000 g/mol, en los que el peso molecular promedio numérico se puede determinar por cromatografía de exclusión por tamaño en solución acuosa, usando para ello una calibración con la ayuda de patrones estrechamente distribuidos de la sal sódica del ácido poliacrílico. Se prefieren los poliésteres aniónicos con pesos moleculares medios numéricos en el intervalo de 800 a 25 000 g/mol, en particular, de 1000 a 15 000 g/mol, con especial preferencia de 1200 a 12 000 g/mol.

De acuerdo con la invención, se prefiere que  $1/n \text{ Mn}^+$  de acuerdo con la fórmula (III) sea  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $1/2 \text{ Mg}^{2+}$ ,  $1/2 \text{ Ca}^{2+}$ ,  $1/3 \text{ Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , monoalquilo, dialquilo, trialquilo o tetraalquilamonio, en el que los radicales alquilo de los iones amonio son radicales alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$  o hidroxialquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$  o cualquier combinación de los mismos.

Se prefieren los poliésteres aniónicos, en los que, respectivamente, en las fórmulas (I), (II) y (III),

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$ , independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo,  $\text{R}^7$  es metilo y/o a, b y c, independientemente entre sí, representan un número de 1 a 200, en particular de 1 a 20, con especial preferencia de 1 a 5, con muy especial preferencia a y b = 1, y/o c es un número de 2 a 10.

De nuevo preferentemente, contiene el poliéster aniónico con especial preferencia en cada caso un promedio numérico

entre 1 y 25, en particular entre 1 y 10, con especial preferencia entre 1 y 5 unidades estructurales de la fórmula (I) y entre 0,05 y 15, en particular entre 0,1 y 10 y con especial preferencia entre 0,25 y 3 unidades estructurales de la fórmula (II) y con especial preferencia además entre 1 y 30, en particular entre 2 y 15, con especial preferencia entre 3 y 10 unidades estructurales de la fórmula (III).

Se prefieren particularmente los poliésteres aniónicos en los cuales, respectivamente, en las fórmulas (I), (II) y (III)

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$ , independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo,  $\text{R}^7$  es metilo y a, b y c, independientemente uno de otro, representan un número de 1 o 2 a 200, en particular, de 1 o 2 a 20, con especial preferencia de 1 o 2 a 5, con muy especial preferencia a y b = 1, y c es un número de 2 a 10, en el que la cantidad total de dicho poliéster aniónico contenida en las partículas sólidas suspendidas promedia entre 1 y 25, en particular, entre 1 y 10, con especial preferencia entre 1 y 5, unidades estructurales de la fórmula (I) y entre 0,05 y 15, en particular, entre 0,1 y 10 y con especial preferencia entre 0,25 y 3, unidades estructurales de la fórmula (II)

y entre 1 y 30, en particular, entre 2 y 15, con especial preferencia entre 3 y 10, unidades estructurales de la fórmula (III).

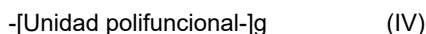
5 Dichos poliésteres se pueden obtener, por ejemplo, por policondensación de dialquiléster de ácido tereftálico, dialquiléster de ácido 5-sulfoisoftálico, alquilenglicoles, opcionalmente polialquilenglicoles (a, b y/o c > 1) y polialquilenglicoles unilateralmente cerrados por grupos terminales (correspondiente a la unidad de la fórmula II).

10 Como unidad de la fórmula (I) podrá usarse un éster de ácido tereftálico con uno o más alcoholes alifáticos difuncionales, preferentemente se usa etilenglicol ( $R^1$  y  $R^2$  son cada uno H) y/o 1,2-propilenglicol ( $R_1 = H$  y  $R_2 = -CH_3$  o viceversa) y/o polietilenglicoles de cadena más corta y/o poli[etilenglicol-co-propilenglicol] con pesos moleculares de un promedio numérico de 100 a 2000 g/mol.

15 Como éteres monoalquílicos de polialquilenglicol no iónicamente cerrados de forma unilateral de acuerdo con la unidad de la fórmula (II) se usan preferentemente éteres monoalquílicos de poli(etilenglicol-co-propilenglicol) con pesos moleculares de un promedio numérico de 100 a 2000 g/mol y éteres monometílicos de polietilenglicol de fórmula general  $CH_3-O-(C_2H_4O)_n-H$  con  $n = 1$  a 99, en particular, de 1 a 20 y con especial preferencia de 2 a 10. Dado que el uso de dichos éteres cerrados unilateralmente establece el peso molecular máximo teórico de una estructura de poliéster que se va a lograr en el caso de una conversión cuantitativa, la cantidad de aplicación preferida de la unidad estructural (II) es la que se necesita para alcanzar los pesos moleculares medios preferidos (vide supra).

20 Como unidad de la fórmula (III), es adecuado un éster del ácido 5-sulfoisoftálico con uno o más alcoholes alifáticos difuncionales, y se usan preferentemente los mencionados anteriormente.

25 En una realización específica de la invención, el poliéster, preferentemente aniónico, comprende adicionalmente al menos una unidad estructural de la fórmula IV,



30 en la cual

g es un número del 0 al 5, unidad polifuncional es una unidad con 3 a 6 valencias libres que pueden unirse a la estructura del polímero a través de grupos de ésteres.

35 Además de los poliésteres lineales que resultan de las unidades estructurales (I), (II) (y preferentemente (III)), el uso de estructuras de poliéster reticulado o ramificado también es de acuerdo con la invención. Esto se expresa con la presencia de una unidad estructural (IV) polifuncional de reticulación que tiene al menos tres a un máximo de 6 grupos funcionales preparados para una reacción de esterificación. Por ejemplo, los grupos ácido, alcohol, éster, anhídrido o epoxi pueden denominarse grupos funcionales. Además, son posibles diferentes funcionalidades en una molécula. Algunos ejemplos son el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido tartárico y el ácido gálico, con especial preferencia el ácido 2,2-dihidroxiacetilpropiónico. Además, se pueden usar alcoholes polihídricos tales como pentaeritritol, glicerol, sorbitol y/o trimetilolpropano. También pueden ser ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, como el ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico), el ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico) o el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesico). La proporción en peso de monómeros de reticulación, basada en la masa total del poliéster aniónico, puede ser, por ejemplo, hasta un 10 % en peso, en particular hasta un 5 % en peso y con especial preferencia hasta un 3 % en peso.

50 De acuerdo con la invención, se prefiere el uso de poliésteres en forma sólida (con especial preferencia los aniónicos) que presentan puntos de reblandecimiento por encima de 40 °C; tienen preferentemente un punto de reblandecimiento entre 50 y 200 °C, más preferentemente entre 80 °C y 150 °C, y con muy especial preferencia entre 100 °C y 120 °C.

55 Además, al menos una sustancia activa polimérica puede contener al menos un agente contra la redeposición. Los agentes contra la redeposición tienen el objetivo de mantener la suciedad desprendida de la fibra suspendida en el licor y evitar de esa manera que las fibras se ennegrezcan. Los coloides solubles en agua de naturaleza principalmente orgánica son adecuados para este fin, por ejemplo, las sales solubles en agua de ácidos carboxílicos poliméricos, pegamento, gelatina, sales de ácidos éter carboxílicos o ácidos éter sulfónicos de almidón o celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácido de celulosa o almidón. Las poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos también son adecuadas para este propósito. También podrán usarse preparados solubles de almidón y productos amiláceos distintos de los mencionados anteriormente, como el almidón parcialmente hidrolizado. Preferentemente se usan Na-carboximetilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa y mezclas de las mismas.

65 El procedimiento de acuerdo con la invención permite, por lo tanto, producir por primera vez cápsulas matriciales cargadas con una sustancia activa, en el que la sustancia activa presenta propiedades de hinchamiento en presencia de agua. Por lo tanto, es posible que las sustancias activas correspondientes puedan añadirse de forma

estable a los detergentes o agentes limpiadores líquidos. También es posible fabricar cápsulas matriciales altamente cargadas. En las cápsulas fabricadas por el procedimiento de acuerdo con la invención, es posible obtener una alta proporción de masa de matriz a ingrediente activo. La relación de masa de matriz a ingrediente activo en la cápsula es en particular de 1:1 a 1:60, preferentemente de 1: a 1:50 y con especial preferencia de 1:5 a 1:40. La relación de masa, de acuerdo con la invención, se refiere a la masa seca de la matriz y de la sustancia activa. No se tendrá en cuenta la proporción en peso resultante de los disolventes presentes.

Además del al menos un ingrediente activo, la suspensión de la etapa b) también puede comprender al menos un ingrediente adicional que se selecciona particularmente de entre agente suavizante, plastificante, enzima, estabilizador de enzimas, agente complejante para metales, por ejemplo, ácidos aminopolicarboxílicos, ácidos aminohidroxipolcarboxílicos, ácidos polifosfónicos y/o ácidos aminopolifosfónicos, inhibidores de la transferencia de color, por ejemplo, polivinilpirrolidona o N-óxido de polivinilpirrolidina, inhibidor de espuma, por ejemplo, organopolisiloxanos o parafinas, abrillantador óptico, por ejemplo, derivados del ácido estilbeno disulfónico, fragancias o agentes de control de densidad, o mezclas de los mismos.

En caso de que hubiera enzimas adicionales, éstas se seleccionan preferentemente del grupo que comprende proteasa, amilasa, pululanasa, mananasa, lipasa, celulasa, hemicelulasa, oxidasa, peroxidasa, pectato liasa o mezclas de las mismas. En primer lugar, se considera la proteasea obtenida de microorganismos, como bacterias u hongos. Se puede obtener de manera conocida mediante procesos de fermentación a partir de microorganismos adecuados. Las proteasas están disponibles comercialmente bajo los nombres BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® o Maxapem®.

La lipasa aplicable puede obtenerse de Humicola lanuginosa, las especies de Bacillus, Pseudomonas, Fusarium, Rhizopus o Aspergillus. Las lipasas adecuadas están disponibles comercialmente bajo los nombres Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase y Diosynth®-Lipase. Las amilasas adecuadas, por ejemplo, están disponibles comercialmente bajo los nombres Maxamyl® y Termamyl®.

La celulasa aplicable puede ser una enzima que se obtiene a partir de bacterias u hongos que presenta un pH óptimo, preferentemente en el intervalo de débilmente ácido a débilmente alcalino de 6 a 9,5.

Los inhibidores de espuma adecuados incluyen jabones de cadena larga, en particular, jabón behénico, amidas de ácidos grasos, parafinas, ceras, ceras microcristalinas, organopolisiloxanos y mezclas de los mismos, que además pueden contener sílice microfina, opcionalmente silanada o hidrofobizada de otra manera. Para el uso de acuerdo con la invención en partículas suspendidas, en dichas partículas sólidas, dichos inhibidores de espuma, están preferentemente unidos a sustancias portadoras granulares y solubles en agua.

De acuerdo con la invención, la solución fluida y la suspensión de al menos una sustancia activa se ponen en contacto entre sí. Preferentemente los dos líquidos se mezclan entre sí. Esto se puede hacer, por ejemplo, en un mezclador estático o dinámico con un volumen intrínseco bajo. Este funciona preferentemente de forma continua. La mezcla debe realizarse lo más rápido posible. Al poner la solución en contacto con la suspensión de la al menos una sustancia activa, las moléculas de agua también entran en contacto con la sustancia activa. Si se trata de una sustancia activa de hinchamiento, se puede producir también en esta etapa un hinchamiento. Por lo tanto, es necesario que el contacto y la formación de gotas, así como la posterior reticulación del polímero, tengan lugar rápidamente, es decir, inmediatamente uno tras otro y sin ningún tipo de retraso. Esto es posible, por ejemplo, por el bajo volumen intrínseco de un mezclador estático o dinámico.

Después de la puesta en contacto, preferentemente mediante mezcla, se realiza la reticulación del polímero, por ejemplo, en un baño de reticulación. Como se ha indicado anteriormente, esto debe hacerse sin demora después de que se haya realizado el contacto. De este modo es posible la producción de cápsulas matriciales altamente cargadas, en las que la sustancia activa también puede incluir sustancias activas de hinchamiento.

La reticulación del polímero puede tener lugar, por ejemplo, en presencia de cationes; en particular, el polímero se reticula en presencia de al menos una sal de un metal alcalino y/o alcalinotérreo. En particular, se usa una sal de calcio y/o una sal de potasio para reticular el polímero.

En otra realización, la presente invención se refiere a cápsulas de matriz polimérica y a un ingrediente activo polimérico que fueron fabricados de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En particular, las cápsulas son aquellas que tienen una relación de masa de matriz a ingrediente activo de 1:1 a 1:60, en particular, de 1:3 a 1:50, preferentemente de 1:5 a 1:40. La relación de masa, de acuerdo con la invención, se refiere a la masa seca de la matriz y de la sustancia activa. No se tendrá en cuenta la proporción en peso resultante de los disolventes presentes.

Además, la presente invención se refiere al uso de dicha cápsula en un detergente o agente limpiador líquido, así como a un detergente o agente limpiador líquido, que comprende las cápsulas, que se fabricaron según el procedimiento de la invención.



Un detergente o agente limpiador líquido conveniente de acuerdo con la invención contiene ingredientes activos poliméricos en una forma estética que el consumidor puede entender. Se caracteriza por un diseño de producto estético, ya que las sustancias activas se presentan en forma de perlas ópticamente atractivas. De acuerdo con la invención, por tanto, también es posible que las cápsulas contengan un colorante además del polímero y la sustancia activa, lo que confiere a las cápsulas una impresión óptica en colores visibles para el ojo humano.

Si se desea, se pueden aplicar colorantes en la superficie de las cápsulas, de manera que éstas se tiñen en diferentes colores. También es posible introducir al menos un colorante en el polímero o en la suspensión de al menos un ingrediente activo para que el colorante esté dentro de la cápsula. En ambos casos, la invención se refiere a la tinción o coloración de las cápsulas.

En una realización de la invención, las cápsulas se tiñen con un color no blanco. Los colorantes preferidos son Acid Red 18 (CI 16255), Acid Red 26, Acid Red 27, Acid Red 33, Acid Red 51, Acid Red 87, Acid Red 88, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Violet 54, Acid Yellow 1, Acid Yellow 3 (CI 47005), Acid Yellow 11, Acid Yellow 23 (CI 19140), Acid Yellow 3, Direct Blue 199 (CI 74190), Direct Yellow 28 (CI 19555), Food Blue 2 (CI 42090), Food Blue 5:2 (CI 42051:2), Food Red 7(01 16255), Food Yellow 13 (CI 47005), Food Yellow 3 (CI 15985), Food Yellow 4 (CI 19140), Reactive Green 12, Solvent Green 7 (CI 59040). Los colorantes preferidos son los colorantes ácidos solubles en agua, por ejemplo, Food Yellow 13 (Acid Yellow 3, CI 47005), Food Yellow 4 (Acid Yellow 23, CI 19140), Food Red 7 (Acid Red 18, CI 16255), Food Blue 2 (Acid Blue 9, CI 42090), Food Blue 5 (Acid Blue 3, CI 42051), Acid Red 249 (CI 18134), Acid Red 52 (CI 45100), Acid Violet 126, Acid Violet 48, Acid Blue 80(01 61585), Acid Blue 182, Acid Blue 182, Acid Green 25 (CI 61570), Acid Green 81. Igualmente, preferidos son los colorantes directos solubles en agua como Direct Yellow 28 (CI 19555), Direct Blue 199 (CI 74190) y los colorantes reactivos solubles en agua como Reactive Green 12, así como los colorantes Food Yellow 3 (CI 15985) y Acid Yellow 184. También se prefieren las dispersiones acuosas de los siguientes colorantes de pigmento: Pigment Black 7 (CI 77266), Pigment Blue 15 (CI 74160), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Blue 15:3 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Orange 5, Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 122 (CI 73915), Pigment Red 179 (CI 71130), Pigment Red 184 (CI 12487), Pigment Red 188 (CI 12467), Pigment Red 4 (CI 12085), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 9, Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Yellow 1 (CI 28 11680), Pigment Yellow 13 (CI 21100), Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83 (CI 21108), Pigment Yellow 97. En las realizaciones preferidas, se utilizan los siguientes colorantes pigmentarios en forma de dispersiones: Pigment Yellow 1 (CI 11680), Pigment Yellow 3 (CI 11710), Pigment Red 112 (CI 12370), Pigment Red 5 (CI 12490), Pigment Red 181 (CI 73360), Pigment Violet 23 (CI 51319), Pigment Blue 15:1 (CI 74160), Pigment Green 7 (CI 74260), Pigment Black 7 (CI 77266). Los colorantes poliméricos solubles en agua como, por ejemplo, Liquitint RTM., Liquitint Blue HP.RTM., Liquitint Blue 65.RTM., Liquitint Patent Blue.RTM., Liquitint Royal Blue.RTM., Liquitint Experimental Yellow 8949-43.RTM., Liquitint Green HMC.RTM., Liquitint Yellow II.RTM. y las mezclas de los mismos también se usan en realizaciones preferidas.

Las cápsulas presentan preferentemente un diámetro entre 0,3 mm y 5 mm, en particular, entre 0,5 mm y 3 mm, con especial preferencia entre 1 mm y 2 mm. En este intervalo de tamaño, las cápsulas son visibles para el ojo humano, pero se perciben como excipientes y no como dominantes o molestas, sino más bien como estéticamente agradables. El diámetro indicado es el diámetro medio de las partículas  $X_{50,3}$ . El diámetro medio de las partículas  $X_{50,3}$  es el promedio del volumen de las partículas (medido tras el almacenamiento de las cápsulas en una cámara climática durante 24 horas a 30 °C y una humedad relativa del 50 %).

El detergente o agente limpiador líquido de acuerdo con la invención presenta preferentemente un límite de fluidez. Por tanto, las cápsulas de acuerdo con la invención pueden ser suspendidas de manera uniforme y estable en el mismo. El procedimiento de acuerdo con la invención permite introducir sustancias activas en los detergentes o agentes limpiadores líquidos que, de otro modo, solo serían adecuados para los detergentes o agentes limpiadores sólidos en polvo.

En la reología, el límite de fluidez se entiende como la tensión de cizallamiento (en Pa) por debajo de la cual se deforma una muestra elásticamente de manera exclusiva o al menos en gran parte, y por encima de la cual tiene lugar una deformación plástica irreversible, es decir, un flujo, dependiente del tiempo. Dicho límite de fluidez generalmente se determina midiendo con un reómetro a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 20 °C a 25 °C, en particular de 25 °C.

Los reómetros de medición absoluta, como el reómetro AR 1000-N o AR G2 de la empresa TA Instruments, permiten la determinación de valores medidos absolutos que son independientes de la geometría de medición y fiables.

El límite de fluidez del detergente o agente limpiador líquido también puede medirse con un reómetro rotativo de la empresa TA-Instruments, tipo AR G2 (reómetro controlado por tensión de cizallamiento, sistema de medición de placas cónicas de 40 mm de diámetro, ángulo del cono de 2°, 20 °C). Se trata de un reómetro controlado por tensión de cizallamiento. En este caso, las muestras en el reómetro están sometidas a una tensión de cizallamiento  $\sigma(t)$  que aumenta con el tiempo. Por ejemplo, la tensión de cizallamiento puede incrementarse desde el valor más bajo posible (p. ej., 0,01 Pa) hasta, p. ej., 100 Pa en 30 minutos. En función de esta tensión de cizallamiento  $\sigma$  se mide la

deformación  $\gamma$  de la muestra. La deformación se aplica en un gráfico doble-logarítmico contra la tensión de cizallamiento ( $\log \gamma$  vs.  $\log \sigma$ ). Si la muestra analizada presenta un límite de fluidez, se le puede reconocer por un cambio repentino en la pendiente de la curva. Por debajo de una determinada tensión de cizallamiento se encuentra una deformación puramente elástica. La pendiente de la curva  $\gamma(\sigma)$  (log-log plot) en esta zona es ideal. Por encima de esta tensión de cizallamiento, comienza el flujo viscoso y el gradiente de la curva es repentinamente más alto. La tensión de cizallamiento a la que se dobla la curva, es decir, la transición de la deformación elástica a la plástica, marca el límite de fluidez. Es posible determinar cómodamente el límite de fluidez (= acodamiento de la curva) aplicando tangentes a las dos partes de la curva. Las muestras sin límite de fluidez no presentan el acodamiento característico en la función  $\gamma(\sigma)$ .

La composición de acuerdo con la invención presenta preferentemente un límite de fluidez en el intervalo de 0,01 Pa a 10 Pa, preferentemente de 0,1 Pa a 5 Pa, con especial preferencia de 0,3 Pa a 3 Pa.

De acuerdo con la invención, el detergente o agente limpiador líquido comprende al menos un surfactante y al menos un disolvente. Por lo tanto, el detergente o agente limpiador líquido puede contener uno o más surfactantes. Estos surfactantes se seleccionan del grupo constituido por surfactantes aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos, no iónicos y mezclas de los mismos. Si la composición incluye una pluralidad de surfactantes, éstos podrán ser, por ejemplo, una pluralidad de surfactantes no iónicos diferentes. Sin embargo, también es posible que la composición incluya, por ejemplo, surfactantes no iónicos y aniónicos. Lo mismo se aplica a los demás surfactantes. Preferentemente, la formulación de base comprende al menos un surfactante aniónico y al menos un surfactante no iónico.

Si el detergente o agente limpiador líquido comprende un surfactante aniónico, este se selecciona preferentemente del grupo que consiste en alquilbencenosulfonatos  $C_{9-13}$ , olefinsulfonatos, alcanosulfonatos  $C_{12-18}$ , sulfonatos de éster, alquilsulfatos o alquilensulfatos, sulfatos de éteres de alcoholes grasos y mezclas de los mismos. Se ha demostrado que estos sulfonatos y sulfatos surfactantes son particularmente adecuados para la producción de detergentes o agentes limpiadores líquidos estables con un límite de fluidez. Los detergentes o agentes limpiadores líquidos que contienen alquilbencenosulfonatos  $C_{9-13}$  y sulfatos de éteres de alcoholes grasos como surfactantes aniónicos presentan propiedades de dispersión particularmente buenas. Los surfactantes adecuados del tipo de sulfonato son preferentemente alquilbencenosulfonatos  $C_{9-13}$ , olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alqueno e hidroxialcanosulfonatos y disulfonatos como los que se obtienen a partir de monoolefinas  $C_{12-18}$  con enlaces dobles terminales o internos por sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. También son adecuados los sulfonatos de alcano  $C_{12-18}$  y los ésteres de los ácidos grasos  $\alpha$ -sulfonados (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres metílicos  $\alpha$ -sulfonados de ácidos grasos hidrogenados de coco, palma o sebo.

Como alquilsulfatos o alquilensulfatos se prefieren las sales de metales alcalinos y, en particular, las sales de sodio de los semiésteres sulfúricos de alcoholes grasos  $C_{12-C18}$ , por ejemplo, alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, cetílico o estearílico o los oxoalcoholes  $C_{10-C20}$  y los semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Para los propósitos de lavado, se prefieren alquilsulfatos  $C_{12-C16}$  y alquilsulfatos  $C_{12-C15}$  y alquilsulfatos  $C_{14-C15}$ . También los 2,3-alquilsulfatos son surfactantes aniónicos adecuados.

También son adecuados los sulfatos de éteres de alcoholes grasos, como los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes  $C_{7-21}$  etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno de cadena recta o ramificados, tales como los alcoholes  $C_{9-11}$  2-metil-ramificados con una media de 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o los alcoholes grasos  $C_{12-18}$  con 1 a 4 OE.

Se prefiere que el detergente o agente limpiador líquido de acuerdo con la invención contenga una mezcla de surfactantes del tipo de sulfonato y sulfato. En una realización particularmente preferida, la composición líquida contiene alquilbencenosulfonatos  $C_{9-13}$  y sulfatos de éteres de alcoholes grasos como surfactante aniónico.

Además del surfactante aniónico, el detergente o agente limpiador líquido también puede contener jabones. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados e insaturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico (hidrogenado) y ácido behénico, así como las mezclas de jabón derivadas de ácidos grasos naturales, como los ácidos grasos de coco, palma, aceite de oliva o sebo.

Los surfactantes aniónicos y los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o magnesio o amonio. Preferentemente, los surfactantes aniónicos están en forma de sus sales de sodio. Otros contraiones preferidos para los surfactantes aniónicos son también las formas protonadas de colina, trietilamina, monoetanolamina o metiletilamina.

El detergente o agente limpiador líquido puede contener al menos un surfactante no iónico además del surfactante no iónico. El surfactante no iónico comprende alcoholes grasos alcoxilados, ésteres alquilados de ácidos grasos alcoxilados, amidas de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos alcoxilados, polihidroxiamidas de ácidos grasos, éteres de poliglucos alquilfenólicos, óxidos de aminas, alquilpoliglucósidos y mezclas de los mismos.

Como surfactante no iónico se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados en particular, alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y una media de 4 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el radical alcohólico puede ser lineal o preferentemente metil-ramificado en la posición 2 o puede contener radicales lineales y metil-ramificados en la mezcla, ya que generalmente están presentes en radicales oxoalcohólicos. En particular, sin embargo, se prefieren los etoxilatos alcohólicos con residuos lineales de alcoholes de origen nativo de 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, grasa de coco, palma, sebo o alcohol oleico, y una media de 5 a 8 OE por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, los alcoholes C<sub>12-14</sub> con 4 OE o 7 OE, el alcohol C<sub>9-11</sub> con 7 OE, los alcoholes C<sub>13-15</sub> con 5 OE, 7 OE u 8 OE, los alcoholes C<sub>12-18</sub> con 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos. Los grados de etoxilación indicados son promedios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto en particular. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución estrecha de homólogos (etoxilatos de rango estrecho, NRE). Además de estos surfactantes no iónicos, también pueden usarse alcoholes grasos con más de 12 OE. Los ejemplos incluyen alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. Los surfactantes no iónicos que contienen grupos OE y PO juntos en la molécula también se pueden usar de acuerdo con la invención. También es adecuada una mezcla de un alcohol graso etoxilado (más) ramificado y un alcohol graso etoxilado no ramificado, como, por ejemplo, una mezcla de un alcohol graso C<sub>16-18</sub> con 7 OE y 2-propilheptanol con 7 OE. Con especial preferencia, el detergente o agente limpiador contiene un alcohol graso C<sub>12-18</sub> con 7 OE o un oxoalcohol C<sub>13-15</sub> con 7 OE como surfactante no iónico.

El detergente o agente limpiador líquido comprende además uno o más disolventes. Estos pueden ser agua y/o disolventes no acuosos. Preferentemente, contiene agua como el disolvente principal, pero puede incluir además disolventes no acuosos. Los disolventes no acuosos adecuados incluyen alcoholes monohídricos o polihídricos, alcanolaminas o éteres de glicol. Los disolventes se seleccionan preferentemente a partir de etanol, n-propanol, i-propanol, butanoles, glicol, propanodiol, butanodiol, metilpropanodiol, glicerol, diglicol, propilenglicol, butildiglicol, hexilenglicol, éter metílico de etilenglicol, éter etílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de propilenglicol, éter etílico de propilenglicol, éter propílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetilico de dipropilenglicol, metoxitriglicol, etoxitriglicol, butoxitriglicol, 1-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, éter t-butílico de propilenglicol, éter di-n-octílico y mezclas de estos disolventes.

Además de al menos un surfactante y al menos un disolvente, el detergente líquido o agente de limpieza puede comprender además coadyuvantes y/o sustancias alcalinas. Los policarboxilatos poliméricos, por ejemplo, son adecuados como materiales estructurales. Se trata, por ejemplo, de las sales alcalinometálicas del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo, las que tienen una masa molecular relativa de 600 a 750 000 g/mol.

Los polímeros adecuados son en particular poliacrilatos, que preferentemente presentan un peso molecular de 1000 a 15 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, se pueden preferir de este grupo los poliacrilatos de cadena corta con pesos moleculares de 1000 a 10 000 g/mol y con especial preferencia los de 1000 a 5000 g/mol.

También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular, los de ácido acrílico con ácido metacrílico y de ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico. Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros también pueden contener ácidos alilsulfónicos tales como el ácido aliloxibencenosulfónico y el ácido metalilsulfónico como monómeros.

Como materiales estructurales que pueden estar presentes en el detergente o agente limpiador de acuerdo con la invención, también se pueden mencionar los silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), carbonatos, sales de ácidos orgánicos di y policarboxílicos y mezclas de estas sustancias.

Los materiales estructurales orgánicos que además pueden estar presentes en el detergente o agente limpiador líquido son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma de sus sales de sodio, ácidos policarboxílicos, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácida. Éstos son, por ejemplo, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, azúcares ácidos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido metilglicindiacético (MGDA) y sus derivados y mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, azúcares ácidos y mezclas de los mismos.

Sin embargo, en la formulación básica se prefieren materiales estructurales solubles tales como el ácido cítrico o los polímeros acrílicos con un peso molecular de 1000 a 5000 g/mol.

Para los fines de la presente invención, las sustancias alcalinas o los álcalis de lavado son productos químicos para elevar y estabilizar el pH de la composición.

Además, el detergente o agente limpiador de acuerdo con la invención comprende uno o más co-surfactantes y/o uno o más electrolitos. El co-surfactante o los co-surfactantes alteran la estructura micelar de los surfactantes. Este efecto se puede realizar mediante uno o más electrolitos. De esta manera se produce una estructura lamelar de los

surfactantes. Los detergentes o agentes limpiadores estructurados correspondientes con límite de fluidez se describen, en el estado de la técnica, por ejemplo, en el documento WO 2013/064357 A1. Se hace referencia completa al contenido de la presente solicitud.

5 Los co-surfactantes en el sentido de la presente invención son moléculas anfifílicas con un pequeño grupo de cabeza hidrofílica. En un sistema binario con agua, estos co-surfactantes son a menudo solo débilmente solubles o no son solubles. Por tanto, forman micelas ahí. En presencia de los surfactantes, los co-surfactantes se incorporan a sus asociados y, por lo tanto, cambian la morfología de estos asociados. Las micelas esféricas se convierten en micelas en forma de varilla y/o disco. Con un contenido de surfactante total suficientemente alto, se forman fases o estructuras lamelares.

10 El co-surfactante se selecciona preferentemente del grupo que consiste en alcoholes grasos alcoxilados C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> con un grado de alcoxilación ≤ 3, alcoholes alifáticos C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alcoholes aromáticos C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, dialcoholes alifáticos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, monoglicéridos de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, éteres de monoglicerol de alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> y mezclas de los mismos. Otros co-surfactantes adecuados son el 1-hexanol, el 1-heptanol, el 1-octanol, el 1,2-octanodiol, el monoglicerol de estearina y mezclas de los mismos.

15 Los alcoholes aromáticos como el geraniol, el nerol, el citronelol, el linalool, el rodinol y otros alcoholes terpénicos o los aldehídos aromáticos como el lilial o el decanal también son adecuados como co-surfactantes.

20 Los co-surfactantes preferidos son los alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con un grado de alcoxilación ≤ 3. Estos co-surfactantes se incorporan particularmente bien en los agentes surfactantes aniónicos y no iónicos preferidos.

25 Alcoholes grasos alcoxilados C<sub>12-18</sub> adecuados con un grado de alcoxilación ≤ 3 comprenden, por ejemplo, i-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H, i-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>H, alcohol C<sub>12-14</sub> con 2 OE, alcohol C<sub>12-14</sub> con 3 OE, alcohol C<sub>13-15</sub> con 3 OE, alcoholes C<sub>12-18</sub> con 2 OE y alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 OE.

30 Un electrolito en el sentido de la presente invención es una sal inorgánica. Las sales inorgánicas preferidas incluyen cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de potasio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio y mezclas de los mismos. Se obtienen composiciones particularmente estables usando cloruro de sodio o mezclas de cloruro de sodio y sulfato de potasio.

35 La adición de sal inorgánica favorece la formación de estructuras laminares. Además, la sal inorgánica tiene una influencia sobre la viscosidad, de modo que la viscosidad de la composición líquida se puede ajustar con la sal inorgánica.

40 Las cápsulas fabricadas de acuerdo con la invención pueden dispersarse de manera estable en los detergentes o agentes limpiadores líquidos. Estable significa que las composiciones son estables a temperatura ambiente y a 40 °C durante un período de al menos 4 semanas, y preferentemente de al menos 6 semanas, sin que los preparados formen crema o sedimentos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de cápsulas a partir de una matriz polimérica y al menos una sustancia activa polimérica que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una solución acuosa y fluida de al menos un polímero, en la que el polímero comprende un polímero natural, en particular, consiste en el mismo, y en la que el polímero natural se selecciona de entre carragenina, alginato, pectina, guar, gelatina y/o goma gellan, en particular, carragenina y/o alginato,

b) proporcionar una suspensión de la al menos una sustancia activa polimérica en un no solvente de la sustancia activa miscible en agua, preferentemente seleccionado de entre propilenglicol, glicerol, etanol y/o isopropanol, en la que la al menos una sustancia activa polimérica se selecciona de entre polímeros repelentes de suciedad, agentes contra la redeposición, potenciadores de la detergencia primaria, suavizantes y agentes reductores de arrugas,

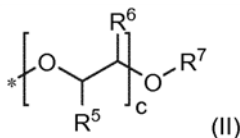
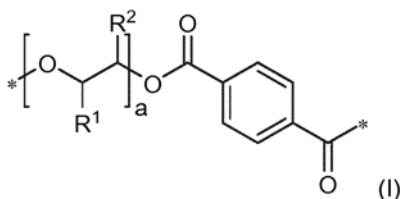
c) poner en contacto la solución de la etapa a) con la suspensión de la etapa b), y

d) reticular el polímero.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la al menos una sustancia activa polimérica se selecciona de entre tereftalatos poliméricos aniónicos o no iónicos, derivados del siloxano, celulosa y sus derivados y polietileneimina y/o polivinilpirrolidona y sus derivados.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la sustancia activa comprende un polímero repelente de la suciedad, en particular, es un polímero repelente de la suciedad.

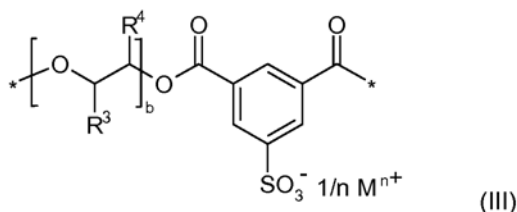
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la al menos una sustancia activa es un poliéster que contiene al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y al menos una unidad estructural de la fórmula (II)



en la que

a, y c son, independientemente uno de otro, un número del 1 al 200, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo n-alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> o un grupo isoalquilo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>7</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado o un grupo alqueno C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo con 5 a 9 átomos de carbono, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> o un grupo arilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y \* denota una valencia libre del elemento estructural relevante que forma un enlace éster en la estructura del polímero del poliéster.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el poliéster es aniónico y, además, contiene al menos una unidad estructural de la fórmula (III),



en la que

b es un número del 1 al 200,

1/n M<sup>n+</sup> representa un equivalente de un catión con el número de cargas n, con n = 1, 2 o 3,

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo n-alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> o un grupo isoalquilo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> y \* denota una valencia libre del elemento estructural relevante que forma un enlace éster en la estructura del polímero del poliéster.

- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado porque** en las fórmulas (I), (II) y (III) del poliéster, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, independientemente uno de otro, son hidrógeno o metilo, y/o R<sup>7</sup> en la fórmula (II) es metilo.
- 10 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** poner en contacto comprende mezclar la mezcla y la suspensión en un mezclador estático o dinámico.
- 15 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la reticulación del polímero tiene lugar en presencia de al menos una sal de un metal alcalino y/o alcalinotérreo.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la reticulación del polímero tiene lugar en presencia de al menos una sal de calcio y/o una sal de potasio.
- 20 10. Cápsulas de una matriz polimérica y una sustancia activa fabricadas según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Cápsula según la reivindicación 10 en la cual la relación de masa de matriz a sustancia activa es de 1:1 a 1:60, en particular, de 1:3 a 1:50, preferentemente de 1:5 a 1:40.
- 25 12. Uso de una cápsula según la reivindicación 10 u 11 en un detergente o agente limpiador líquido.
13. Detergente o agente limpiador líquido que comprende cápsulas según la reivindicación 10 u 11.