

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 003 111**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2021 PCT/US2021/054881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2022 WO22081781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2021 E 21802546 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024 EP 4229170**

54 Título: **Artículo de dosis unitaria soluble en agua que contiene una cápsula con núcleo y cubierta**

30 Prioridad:

**16.10.2020 US 202063092519 P**

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

**10.03.2025**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.00%)  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**BARROS, ANDRE, MARTIM;  
CARDOSO, MARIANA, B.T.;  
KEULEERS, ROBBY, RENILDE FRANCOIS;  
SMETS, JOHAN;  
SMITH, STEVEN, DARYL;  
VERSTRAETE, PIERRE, DANIEL y  
WONG, VALERIE**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 3 003 111 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

Artículo de dosis unitaria soluble en agua que contiene una cápsula con núcleo y cubierta

5 **Campo de la invención**

Artículo de dosis unitaria soluble en agua que contiene una composición detergente para lavado de ropa que contiene una cápsula que tiene un núcleo y una cubierta.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Los artículos de dosis unitaria solubles en agua son atractivos para los consumidores ya que son fáciles de usar y eficaces. Este tipo de artículos de dosis unitaria solubles en agua comprenden composiciones detergentes para lavado de ropa. Sin pretender imponer ninguna teoría, cuando el artículo de dosis unitaria soluble en agua se añade al agua, la película se disuelve/disgrega liberando el contenido interno en el agua circundante para crear una solución de lavado; véase, por ejemplo, el documento EP3181674 A1.

20 Con frecuencia, las tecnologías de perfumes encapsulados se formulan en las composiciones detergentes para artículos de dosis unitaria solubles en agua con el fin de proporcionar beneficios de frescura a las telas. Estas tecnologías de perfume encapsulado comprenden un núcleo que comprende materias primas de perfume rodeadas por una cubierta. Esta cubierta normalmente está hecha con tecnologías de derivados petroquímicos tales como, por ejemplo, tecnologías basadas en melamina, formaldehído o poliacrilato. En la actualidad, por motivos de sostenibilidad ambiental, los formuladores están explorando cómo reducir el contenido de derivados petroquímicos en sus formulaciones.

25 Se han propuesto en la técnica tecnologías de perfumes encapsulados que comprenden una cubierta compuesta principalmente de materiales inorgánicos como alternativa para obtener cápsulas de origen no petroquímico. Sin embargo, se ha descubierto que su rendimiento en cuanto a la frescura de las telas es inferior en comparación con las tecnologías tradicionales de cápsulas derivadas de productos petroquímicos dentro de las composiciones detergentes tradicionales.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de una composición detergente para lavado de ropa que comprenda cápsulas de perfume en donde las cápsulas de perfume tengan una cubierta con un contenido de derivados petroquímicos significativamente reducido, y en donde dicha composición detergente para lavado de ropa que comprende dichas cápsulas muestre un beneficio de frescura del tejido mejorado en comparación con las composiciones detergentes para lavado de ropa conocidas que comprenden cápsulas de perfume que tienen una cubierta con un contenido de derivados petroquímicos significativamente reducido.

35 Sorprendentemente, se descubrió que, al formular una composición detergente para lavado de ropa que comprende cápsulas de perfume que comprenden una cubierta con un contenido de derivados petroquímicos significativamente reducido, en donde la composición detergente para lavado de ropa está encapsulada dentro de una película soluble en agua de alcohol polivinílico, se obtuvo un rendimiento de frescura del tejido significativamente mejorado cuando se compara de forma univariante con la misma composición detergente en ausencia de la película soluble en agua de alcohol polivinílico.

45 **Sumario de la invención**

50 Un aspecto de la invención es un artículo de dosis unitaria soluble en agua, en donde el artículo de dosis unitaria soluble en agua comprende una película de alcohol polivinílico soluble en agua y una composición detergente para lavado de ropa, en donde la película soluble en agua encierra la composición detergente para lavado de ropa, en donde la composición detergente para lavado de ropa comprende cápsulas, en donde las cápsulas tienen un núcleo y una cubierta y en donde la cubierta rodea el núcleo; en donde el núcleo comprende un material hidrófobo, preferiblemente en donde el material hidrófobo comprende al menos una materia prima de perfume; en donde la cubierta comprende entre el 90 % y el 100 % en peso de la cubierta de un material inorgánico.

55 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un artículo de dosis unitaria soluble en agua según la presente invención.

60 **Descripción detallada de la invención**

Artículo de dosis unitaria soluble en agua

65 La presente invención se refiere a un artículo de dosis unitaria soluble en agua que comprende una película de alcohol polivinílico soluble en agua y una composición detergente para lavado de ropa, en donde la película soluble en agua

encierra la composición detergente para lavado de ropa. La película de alcohol polivinílico soluble en agua y la composición detergente para lavado de ropa se describen con mayor detalle a continuación.

5 El artículo de dosis unitaria soluble en agua comprende la película soluble en agua, es decir, la película de alcohol polivinílico soluble en agua conformada de tal manera que el artículo de dosis unitaria comprende al menos un compartimento interno rodeado por la película soluble en agua. El artículo de dosis unitaria puede comprender una primera película soluble en agua y una segunda película soluble en agua selladas entre sí para definir el compartimento interno. El artículo de dosis unitaria soluble en agua está construido de tal forma que no se producen escapes de la composición detergente fuera del compartimento durante el almacenamiento. Sin embargo, al añadir al agua el artículo de dosis unitaria soluble en agua, la película soluble en agua se disuelve y libera el contenido del compartimento interno a la solución de lavado.

15 Debe entenderse que el compartimento significa un espacio interno cerrado dentro del artículo de dosis unitaria, que contiene la composición detergente. Durante la fabricación, una primera película soluble en agua se puede conformar de manera que comprenda un compartimento abierto al que se añade la composición detergente. A continuación se coloca una segunda película soluble en agua por encima de la primera película orientada para cerrar la abertura del compartimento. Las películas primera y segunda son entonces selladas entre sí a lo largo de una región de junta.

20 El artículo de dosis unitaria puede comprender más de un compartimento, incluso al menos dos compartimentos, o incluso al menos tres, o incluso al menos cuatro compartimentos. Los compartimentos pueden estar dispuestos en una orientación superpuesta, es decir, uno situado encima del otro. En dicha orientación, el artículo de dosis unitaria comprenderá al menos tres películas, una superior, una o más intermedias y una inferior. De forma alternativa, los compartimentos se pueden colocar en una orientación cara-a-cara, es decir, orientados uno junto al otro. Los compartimentos incluso pueden estar orientados en una disposición 'de neumático y llanta', es decir, un primer compartimento está situado junto a un segundo compartimento, pero el primer compartimento rodea al menos parcialmente el segundo compartimento, pero no contiene completamente el segundo compartimento. De forma alternativa, un compartimento puede estar completamente contenido dentro de otro compartimento.

30 Cuando el artículo de dosis unitaria comprende al menos dos compartimentos, uno de los compartimentos puede ser más pequeño que el otro compartimento. Cuando el artículo de dosis unitaria comprende al menos tres compartimentos, dos de los compartimentos pueden ser más pequeños que el tercer compartimento, y preferiblemente los compartimentos más pequeños están superpuestos sobre el compartimento más grande. Los compartimentos superpuestos preferiblemente están orientados lateralmente. El artículo de dosis unitaria puede comprender al menos cuatro compartimentos, tres de los compartimentos pueden ser más pequeños que el cuarto compartimento, y preferiblemente los compartimentos más pequeños están superpuestos sobre el compartimento más grande. Los compartimentos superpuestos preferiblemente están orientados lateralmente.

40 En una orientación multicompartmental, la composición detergente según la presente invención puede estar comprendida en al menos uno de los compartimentos. Puede, por ejemplo, estar comprendida en un único compartimento, o puede estar comprendida en dos compartimentos, o incluso en tres compartimentos, o incluso en cuatro compartimentos.

45 Cada compartimento puede comprender composiciones iguales o diferentes. Todas las composiciones diferentes podrían estar en la misma forma, o pueden estar en formas diferentes.

50 El artículo de dosis unitaria soluble en agua puede comprender al menos dos compartimentos internos, en donde la composición detergente líquida para lavado de ropa está comprendida en al menos uno de los compartimentos, preferiblemente en donde el artículo de dosis unitaria comprende al menos tres compartimentos, en donde la composición detergente está comprendida en al menos uno de los compartimentos.

55 La Fig. 1 describe un artículo (1) de dosis unitaria soluble en agua según la presente invención. El artículo (1) de dosis unitaria soluble en agua comprende una primera película (2) soluble en agua y una segunda película (3) soluble en agua que se sellan entre sí en una región (4) de sellado. La composición detergente líquida (5) para lavado de ropa está comprendida dentro del artículo (1) de dosis unitaria soluble en agua.

60 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que existe un efecto sinérgico entre el alcohol polivinílico y la cápsula de perfume que tiene materiales de cubierta inorgánicos según la presente invención. Este efecto sinérgico da como resultado una mejor deposición y retención de las cápsulas sobre las telas durante el lavado y, por consiguiente, una mejora general del rendimiento de frescura de las telas, en comparación con la formulación de estas cápsulas de perfume que tienen materiales de cubierta según la presente invención dentro de composiciones detergentes encerradas en una película de alcohol polivinílico no soluble en agua.

65 Esto es aún más sorprendente si se tiene en cuenta que se ha descubierto que las tecnologías de perfumes encapsulados derivados de productos petroquímicos interactúan negativamente con el alcohol polivinílico, lo que compromete la frescura de los tejidos en comparación con la formulación de las cápsulas con un mayor contenido de

## ES 3 003 111 T3

derivados de productos petroquímicos en las composiciones detergentes, en donde las composiciones detergentes no están encerradas en una película de alcohol polivinílico soluble en agua.

Película soluble en agua

5 La película de la presente invención es soluble o dispersable en agua. La película soluble en agua preferiblemente tiene un espesor de 20 a 150 micrómetros, preferiblemente de 35 a 125 micrómetros, aún más preferiblemente de 50 a 110 micrómetros, con máxima preferencia aproximadamente 76 micrómetros.

10 Preferiblemente, la película tiene una solubilidad en agua de al menos 50 %, preferiblemente de al menos 75 % o incluso de al menos 95 %, medida mediante el método descrito en la presente descripción utilizando un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 20 micrómetros:

15 Se añaden 5 gramos  $\pm$  0,1 gramos de material de película a un vaso de precipitados de 3 l pesado previamente y se añaden 2 l  $\pm$  5 ml de agua destilada. Este se agita vigorosamente en un agitador magnético Labline modelo n.º 1250 o equivalente, y un agitador magnético de 5 cm, ajustado a 600 rpm, durante 30 minutos a 30 °C. A continuación, la mezcla se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado con papel plegado para análisis con un tamaño de poro como el definido anteriormente (máx. 20 micrómetros). El agua se elimina por secado del filtrado recogido mediante cualquier método convencional y se determina el peso del material restante (que es la fracción disuelta o dispersa). A  
20 continuación, puede calcularse el porcentaje de solubilidad o dispersabilidad.

Los materiales de película preferidos son preferiblemente materiales poliméricos. El material de película puede, por ejemplo, obtenerse mediante colada, moldeo por soplado, extrusión o extrusión-soplado del material polimérico, tal como se conoce en la técnica.

25 La película soluble en agua comprende alcohol polivinílico. Preferiblemente, la película soluble en agua comprende al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 60 %, en peso de la película soluble en agua de alcohol polivinílico. La película soluble en agua puede comprender entre 50 % y 100 %, o incluso entre 60 % y 99 %, en peso de la película soluble en agua de alcohol polivinílico.

30 Preferiblemente, la película soluble en agua comprende homopolímero o copolímero de alcohol polivinílico, preferiblemente, una mezcla de homopolímeros de alcohol polivinílico y/o copolímeros de alcohol polivinílico, preferiblemente seleccionados de copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos sulfonados y carboxilados, con máxima preferencia una mezcla de un homopolímero de alcohol polivinílico y un copolímero de alcohol polivinílico aniónico carboxilado. Preferiblemente, la película soluble en agua comprende un homopolímero de alcohol polivinílico o un  
35 copolímero de alcohol polivinílico, preferiblemente un copolímero de alcohol polivinílico aniónico, o una mezcla de homopolímeros de alcohol polivinílico y/o copolímeros de alcohol polivinílico, preferiblemente copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos. Más preferiblemente, la película soluble en agua comprende un copolímero de alcohol polivinílico aniónico, aún más preferiblemente seleccionado de copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos sulfonados y  
40 carboxilados, especialmente copolímeros de alcohol polivinílico aniónico carboxilado. Con máxima preferencia, la película soluble en agua comprende una mezcla de un homopolímero de alcohol polivinílico y un copolímero de alcohol polivinílico aniónico carboxilado.

45 Las películas preferidas presentan una buena disolución en agua fría, es decir agua destilada sin calentar. Preferiblemente dichas películas presentan una buena disolución a temperaturas de 24 °C, aún más preferiblemente a 10 °C. Buena disolución quiere decir que la película presenta una solubilidad en agua de al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 75 % o incluso de al menos el 95 %, medida mediante el método expuesto en la presente descripción usando un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 20 micrómetros, descrito anteriormente.

50 Las películas preferidas son las suministradas por Monosol con las referencias comerciales M8630, M8900, M8779, M8310.

La película puede ser opaca, transparente o translúcida. La película puede comprender un área impresa.

55 El área de impresión puede conseguirse usando técnicas convencionales, tales como impresión flexográfica o impresión por chorro de tinta.

60 La película puede comprender un agente aversivo, por ejemplo un agente amargante. Los agentes amargantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, naringina, octaacetato de sacarosa, clorhidrato de quinina, benzoato de denatonio, o mezclas de los mismos. En la película puede usarse cualquier nivel adecuado de agente aversivo. Los niveles adecuados incluyen, pero no se limitan a, de 1 a 5000 ppm, o incluso de 100 a 2500 ppm, o incluso de 250 a 2000 ppm.

65 Preferiblemente, la película soluble en agua o el artículo de dosis unitaria soluble en agua o ambos están recubiertos por un agente lubricante, preferiblemente, en donde el agente lubricante se selecciona entre talco, óxido de cinc, sílices, siloxanos, zeolitas, ácido silícico, alúmina, sulfato de sodio, sulfato de potasio, carbonato de calcio, carbonato

de magnesio, citrato de sodio, tripolifosfato de sodio, citrato de potasio, tripolifosfato de potasio, estearato de calcio, estearato de cinc, estearato de magnesio, almidón, almidones modificados, arcilla, caolín, yeso, ciclodextrinas o las mezclas de los mismos.

5 Preferiblemente, la película soluble en agua, y cada componente individual de la misma, comprende independientemente entre 0 ppm y 20 ppm, preferiblemente entre 0 ppm y 15 ppm, más preferiblemente entre 0 ppm y 10 ppm, aún más preferiblemente entre 0 ppm y 5 ppm, aún más preferiblemente entre 0 ppm y 1 ppm, aún más preferiblemente entre 0 ppb y 100 ppb, con máxima preferencia 0 ppb de dioxano. Los expertos en la materia conocerán los métodos y técnicas conocidos para determinar el nivel de dioxano en las películas solubles en agua y sus ingredientes.

Composición detergente para lavado de ropa

15 La composición detergente para lavado de ropa puede ser cualquier composición adecuada. La composición puede estar en forma de un sólido, un líquido, o una mezcla de los mismos.

Un sólido puede estar en forma de partículas que fluyen libremente, sólidos compactados o una mezcla de los mismos. Debe entenderse que un sólido puede comprender algo de agua, pero está esencialmente exento de agua. En otras palabras, no se añade agua intencionadamente más que la que proviene de la adición de diversas materias primas.

20 En relación con la composición detergente para lavado de ropa de la presente invención, el término "líquido" abarca formas tales como dispersiones, geles, pastas y similares. La composición líquida puede también incluir gases en forma adecuadamente subdividida. El término "composición detergente líquida para lavado de ropa" se refiere a cualquier composición detergente para lavado de ropa que comprende un líquido capaz de humedecer y tratar tejidos, p. ej., limpiar prendas de vestir en una lavadora de uso doméstico. Una dispersión, por ejemplo, es un líquido que comprende materia sólida o particulada contenida en la misma.

30 La composición detergente para lavado de ropa puede usarse como producto de consumo totalmente formulado, o puede añadirse a uno o más componentes adicionales para formar un producto de consumo totalmente formulado. La composición detergente para lavado de ropa puede ser una composición de 'pretratamiento' que se añade a una tela, preferiblemente una mancha en una tela, antes de añadir la tela a una solución de lavado.

35 La composición detergente para lavado de ropa comprende cápsulas, y dichas cápsulas se describen con mayor detalle a continuación.

40 Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende un tensioactivo no jabonoso. El tensioactivo no jabonoso preferiblemente se selecciona entre un tensioactivo aniónico no jabonoso, un tensioactivo no iónico o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende entre 10 % y 60 %, más preferiblemente entre 20 % y 55 % en peso de la composición detergente para lavado de ropa del tensioactivo no jabonoso.

45 Preferiblemente, el tensioactivo aniónico no jabonoso comprende alquilbencenosulfonato lineal, alquilsulfato, alquilsulfato alcoxilado, o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el alquilsulfato alcoxilado es un alquilsulfato etoxilado.

Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa, comprende entre 5 % y 60 %, preferiblemente, entre 15 % y 55 %, más preferiblemente, entre 25 % y 50 %, con máxima preferencia, entre 30 % y 45 % en peso de la composición detergente del tensioactivo aniónico no jabonoso.

50 Preferiblemente, el tensioactivo aniónico no jabonoso comprende alquilbencenosulfonato lineal y alquilsulfato alcoxilado, en donde la relación de alquilbencenosulfonato lineal a alquilsulfato alcoxilado, preferiblemente la relación en peso de alquilbencenosulfonato lineal a alquilsulfato etoxilado es de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 6:1 a 1:6, más preferiblemente de 4:1 a 1:4, aún más preferiblemente de 3:1 a 1:1. Alternativamente, la relación en peso entre el alquilbencenosulfonato lineal y el alquilsulfato etoxilado es de 1:2 a 1:4. El alquilsulfato alcoxilado puede derivarse de un alcohol sintético o un alcohol natural, o de una mezcla de los mismos, dependiendo de la longitud promedio de la cadena carbonada del alquilo y del grado promedio de ramificación deseados. Preferiblemente, el alcohol sintético se elabora siguiendo el proceso Ziegler, el proceso OXO, el proceso OXO modificado, el proceso Fischer Tropsch, el proceso Guerbet o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el alcohol de origen natural se deriva de aceites naturales, preferiblemente aceite de coco, aceite de almendra de palma o una mezcla de los mismos.

60 Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende entre 0 % y 15 %, preferiblemente entre 0,01 % y 12 %, más preferiblemente entre 0,1 % y 10 %, con máxima preferencia entre 0,15 % y 7 % en peso de la composición detergente para lavado de ropa en forma de un tensioactivo no iónico. El tensioactivo no iónico se selecciona preferiblemente entre tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado, que incluyen alcohol de origen natural, tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado a base de alcohol de origen sintético y mezclas de los mismos, dependiendo de la longitud promedio de la cadena de carbonos de alquilo y del grado promedio de ramificación

- deseados. El tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado puede ser un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado primario o secundario, preferiblemente un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado primario. Los tensioactivos no iónicos de alcohol alcoxilado derivados sintéticamente incluyen el alcohol alcoxilado sintetizado por Ziegler, un alcohol alcoxilado oxosintetizado, un alcohol alcoxilado sintetizado mediante un proceso oxo modificado, alcoholes alcoxilados sintetizados por Fischer-Tropsch, alcoholes alcoxilados de Guerbet, alcoholes alcoxilados de alquilfenol o una mezcla de los mismos. La cadena de alcoxilación puede ser una cadena de alcoxilación mixta que comprende unidades etoxi, propoxi y/o butoxi, o puede ser una cadena alquílica solamente etoxilada, preferiblemente una cadena alquílica solamente etoxilada.
- 5
- 10 Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa, preferiblemente la composición detergente líquida, comprende entre 1,5 % y 20 %, más preferiblemente, entre 2 % y 15 %, aún más preferiblemente, entre 3 % y 10 %, con la máxima preferencia, entre 4 % y 8 % en peso de la composición detergente para lavado de ropa de jabón, preferiblemente, una sal de ácido graso, más preferiblemente, una sal de ácido graso neutralizada por amina, en donde, preferiblemente, la amina es una alcanolamina, más preferiblemente, seleccionada de monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o una mezcla de estas, más preferiblemente, monoetanolamina.
- 15
- Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende un disolvente no acuoso, preferiblemente en donde el disolvente no acuoso se selecciona entre etanol, 1,2-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerol, sorbitol, etilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol o una mezcla de los mismos, preferiblemente en donde el polipropilenglicol tiene un peso molecular de 400. Preferiblemente, la composición detergente líquida para lavado de ropa comprende entre 10 % y 40 %, preferiblemente, entre 15 % y 30 % en peso de la composición detergente líquida para lavado de ropa del disolvente no acuoso. Sin pretender imponer ninguna teoría, los disolventes no acuosos garantizan niveles adecuados de plastificación de la película, de modo que la película no sea demasiado quebradiza ni demasiado 'flexible'. Sin pretender imponer ninguna teoría, tener el grado correcto de plastificación facilitará también la disolución de la película cuando se exponga al agua durante el proceso de lavado.
- 20
- 25
- Preferiblemente, la composición detergente líquida para lavado de ropa comprende entre 1 % y 20 %, preferiblemente, entre 5 % y 15 % en peso de la composición detergente líquida para lavado de ropa de agua.
- 30
- Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende un componente seleccionado de la lista que comprende polímeros catiónicos, polímeros de tereftalato de poliéster, copolímeros de injerto anfilílicos, polímeros de polietilenoimina alcoxilados, preferiblemente etoxilados, carboximetilcelulosa, enzimas, blanqueadores o una mezcla de los mismos.
- 35
- Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa comprende un perfume no encapsulado.
- La composición detergente para lavado de ropa puede comprender un componente adyuvante, en donde el componente adyuvante se selecciona entre colorantes de matizado, colorantes estéticos, aditivos reforzantes de la detergencia, preferiblemente ácido cítrico, quelantes, polímeros de limpieza, dispersantes, polímeros inhibidores de la transferencia de colorantes, agentes blanqueadores fluorescentes, opacificantes, antiespumantes, conservantes, antioxidantes o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el quelante se selecciona entre quelantes de aminocarboxilato, quelantes de aminofosfonato o una mezcla de los mismos.
- 40
- Preferiblemente, la composición detergente para lavado de ropa tiene un pH entre 6 y 10, más preferiblemente entre 6,5 y 8,9, con máxima preferencia entre 7 y 8, en donde el pH de la composición de detergente para lavado de ropa se mide como una dilución al 10 % en agua desmineralizada a 20 °C.
- 45
- La composición detergente líquida para lavado de ropa puede ser newtoniana o no newtoniana. Preferiblemente, la composición detergente líquida para lavado de ropa es no newtoniana. Sin pretender imponer ninguna teoría, un líquido newtoniano tiene propiedades que difieren de las de un líquido newtoniano, más específicamente, la viscosidad de líquidos no newtonianos depende de la velocidad de cizallamiento, mientras que un líquido newtoniano tiene una viscosidad constante independientemente de la velocidad de cizallamiento aplicada. Se cree que la disminución de la viscosidad tras la aplicación por cizallamiento para líquidos no newtonianos facilita adicionalmente la disolución de detergente líquida. La composición detergente para el lavado de ropa líquida descrita en la presente descripción puede tener cualquier viscosidad adecuada dependiendo de factores tales como los ingredientes formulados y el propósito de la composición. Cuando es newtoniana, la composición puede tener un valor de la viscosidad, a una velocidad de cizallamiento de 20 s<sup>-1</sup> y una temperatura de 20 °C, de 100 a 3000 cP, alternativamente de 200 a 2000 cP, alternativamente de 300 a 1000 cP, siguiendo el método descrito en la presente descripción. Cuando no es newtoniana, la composición puede tener un valor de la viscosidad de cizallamiento alto, a una velocidad de cizallamiento de 20 s<sup>-1</sup> y una temperatura de 20 °C, de 100 a 3000 cP, alternativamente de 300 a 2000 cP, alternativamente de 500 a 1000 cP, y un valor de la viscosidad de cizallamiento bajo, a una velocidad de cizallamiento de 1 s<sup>-1</sup> y una temperatura de 20 °C, de 500 a 100.000 cP, alternativamente de 1000 a 10.000 cP, alternativamente de 1300 a 5000 cP, siguiendo el método descrito en la presente descripción. Los métodos para medir la viscosidad son conocidos en la técnica. Según la presente descripción, las medidas de la viscosidad se llevan a cabo mediante un reómetro rotacional, p. ej. un AR550 de TA instruments. El instrumento incluye un accesorio cónico de 2° o 1° y 40 mm con un hueco de alrededor de 50-60 µm para líquidos isotrópicos, o una placa de acero plano de 40 mm con
- 50
- 55
- 60
- 65

un hueco de 1000  $\mu\text{m}$  para líquidos que contienen partículas. La medición se lleva a cabo mediante un procedimiento de flujo que contiene una etapa de acondicionado, una de mantenimiento de pico y una etapa de rampa continua. La etapa de acondicionado implica el ajuste de la temperatura de medición a 20 °C, un cizallamiento previo de 10 segundos a una velocidad de cizallamiento de 10  $\text{s}^{-1}$  y un equilibrado de 60 segundos a la temperatura seleccionada. El pico de retención implica aplicar una velocidad de cizallamiento de 0,05  $\text{s}^{-1}$  a 20 °C durante 3 min con muestreo cada 10 s. La etapa de rampa continua se lleva a cabo a una velocidad de cizallamiento de 0,1 a 1200  $\text{s}^{-1}$  durante 3 min a 20 °C para obtener el perfil de flujo completo.

#### Cápsulas

La composición detergente para lavado de ropa comprende cápsulas, en donde las cápsulas tienen un núcleo y una cubierta y en donde la cubierta rodea el núcleo.

La composición detergente para lavado de ropa comprende preferiblemente las cápsulas en una cantidad del 0,05 % al 20 %, más preferiblemente del 0,05 % al 10 %, aún más preferiblemente del 0,1 % al 5 %, con máxima preferencia del 0,2 % al 3 %, en peso de la composición detergente para lavado de ropa.

El núcleo comprende un material hidrófobo, preferiblemente el material hidrófobo comprende al menos una materia prima de perfume. A continuación, se describe con más detalle el núcleo.

La composición detergente para lavado de ropa puede comprender cápsulas que comprenden perfume como única fuente de materias primas de perfume o puede comprender cápsulas que comprenden perfume en combinación con perfume añadido libremente a la composición detergente para lavado de ropa. La composición detergente para lavado de ropa puede comprender una cantidad suficiente de cápsulas para proporcionar desde aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 10 %, o desde aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %, o desde aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 3 %, en peso de la composición detergente para lavado de ropa, de materias primas de perfume a la composición detergente para lavado de ropa. Cuando se describe en la presente descripción la cantidad o el porcentaje en peso de las cápsulas, se entiende la suma de la materia de la cubierta y la materia del núcleo.

Las cápsulas pueden tener un espesor medio de la cubierta de 10 nm a 10.000 nm, preferiblemente de 170 nm a 1000 nm, más preferiblemente de 300 nm a 500 nm.

Las cápsulas pueden tener un diámetro medio de la cápsula ponderado en volumen de 0,1 micrómetros a 300 micrómetros, preferiblemente de 10 micrómetros a 200 micrómetros, más preferiblemente de 10 micrómetros a 50 micrómetros. Se ha descubierto ventajosamente que se pueden proporcionar cápsulas grandes (p. ej., con un diámetro medio de 10  $\mu\text{m}$  o más) según las realizaciones de la presente descripción sin sacrificar la estabilidad de las cápsulas en su conjunto y/o manteniendo una buena resistencia a la fractura.

El diámetro medio ponderado en volumen de la cápsula puede estar entre 1 y 200 micrómetros, preferiblemente entre 1 y 10 micrómetros, aún más preferiblemente entre 2 y 8 micrómetros. El espesor de la cubierta puede estar entre 1 y 10000 nm, 1-1000 nm, 10-200 nm. Las cápsulas pueden tener un diámetro medio ponderado en volumen entre 1 y 10 micrómetros y un espesor de cubierta entre 1 y 200 nm. Se ha descubierto que las cápsulas con un diámetro medio ponderado en volumen entre 1 y 10 micrómetros y un espesor de cubierta entre 1 y 200 nm tienen una mayor resistencia a la fractura

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la mayor resistencia a la fractura proporciona una mejor capacidad de supervivencia durante el proceso de lavado, en donde dicho proceso puede provocar la rotura prematura de cápsulas mecánicamente débiles debido a las restricciones mecánicas de la lavadora.

Las cápsulas que tienen un diámetro medio ponderado en volumen entre 1 y 10 micrómetros y un espesor de cubierta entre 10 y 200 nm, ofrecen resistencia a las restricciones mecánicas solo cuando se fabrican con una determinada selección del precursor de sílice utilizado. Dicho precursor puede tener un peso molecular de entre 2 y 5 kDa, aún más preferiblemente un peso molecular de entre 2,5 y 4 kDa. Además, la concentración del precursor debe seleccionarse cuidadosamente, en donde dicha concentración está entre el 20 y el 60 % en peso, preferiblemente entre el 40 y el 60 % en peso de la fase oleosa usada durante la encapsulación.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que los precursores de mayor peso molecular tienen un tiempo de migración mucho más lento desde la fase oleosa a la fase acuosa. Se cree que el tiempo de migración más lento se debe a la combinación de 3 fenómenos: difusión, reparto y cinética de reacción. Este fenómeno es importante en el contexto de las cápsulas de tamaño pequeño, debido al hecho de que el área de superficie total entre el aceite y el agua en el sistema aumenta a medida que disminuye el diámetro de la cápsula. Un área de superficie más alta conduce a una mayor migración del precursor de la fase oleosa a la fase acuosa, lo que a su vez reduce el rendimiento de la polimerización en la interfaz. Por lo tanto, son necesarios precursores de mayor peso molecular para mitigar los efectos provocados por un aumento del área superficial y para obtener cápsulas según esta invención.

Sorprendentemente, se ha descubierto que, además de la cubierta inorgánica, la relación volumétrica entre núcleo y cubierta puede desempeñar un papel para garantizar la integridad física de las cápsulas. Las cubiertas que son demasiado delgadas en comparación con el tamaño total de la cápsula (relación entre el núcleo y la cubierta > 98:2) tienden a sufrir una falta de autointegridad. Por otra parte, las cubiertas que son extremadamente gruesas frente al diámetro de la cápsula (relación entre el núcleo y la cubierta <80:20) tienden a tener una mayor permeabilidad de la cubierta en una matriz rica en tensioactivo. Si bien se podría pensar intuitivamente que una cubierta gruesa genera una menor permeabilidad de la cubierta (ya que este parámetro afecta a la trayectoria de difusión media del principio activo a través de la cubierta), se ha descubierto, sorprendentemente, que las cápsulas de esta invención que tienen una cubierta con un espesor por encima de un umbral tienen una mayor permeabilidad de la cubierta. Se cree que este umbral superior depende, en parte, del diámetro de la cápsula. La relación volumétrica entre el núcleo y la cubierta se determina según el método proporcionado en la sección del Método de ensayo siguiente.

Las cápsulas pueden tener una relación volumétrica entre núcleo y cubierta de 50:50 a 99:1, preferiblemente de 60:40 a 99:1, preferiblemente de 70:30 a 98:2, más preferiblemente de 80:20 a 96:4.

Puede ser deseable tener combinaciones particulares de estas características de la cápsula. Por ejemplo, las cápsulas pueden tener una relación volumétrica entre núcleo y cubierta de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 50:50, y tener un diámetro medio de cápsula ponderado en volumen de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , y un espesor medio de cubierta de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 10.000 nm. Las cápsulas pueden tener una relación volumétrica entre núcleo y cubierta de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 50:50, y tener un diámetro medio de cápsula ponderado en volumen de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , y un espesor medio de cubierta de aproximadamente 170 nm a aproximadamente 10.000 nm. Las cápsulas pueden tener una relación volumétrica entre núcleo y cubierta de aproximadamente 98:2 a aproximadamente 70:30, y tener un diámetro medio de cápsula ponderado en volumen de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , y un espesor medio de cubierta de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 1000 nm.

Los métodos según la presente descripción pueden producir cápsulas que tengan un bajo coeficiente de variación del diámetro de la cápsula. El control sobre la distribución del tamaño de las cápsulas puede permitir ventajosamente que la población tenga una resistencia a la fractura mejorada y más uniforme. Una población de cápsulas puede tener un coeficiente de variación del diámetro de la cápsula del 40 % o menos, preferiblemente del 30 % o menos, más preferiblemente del 20 % o menos.

Para que las cápsulas que contienen una materia del núcleo funcionen y sean rentables en aplicaciones de bienes de consumo, como detergentes líquidos o suavizantes de telas líquidos, deben: i) ser resistentes a la difusión del núcleo durante la vida útil del producto líquido (p. ej., con fugas o permeabilidades bajas); ii) tener la capacidad de depositarse en la superficie objetivo durante la aplicación (p. ej., el ciclo de la lavadora) y iii) poder liberar la materia del núcleo mediante la ruptura mecánica de la cubierta en el momento y el lugar adecuados para proporcionar el beneficio deseado para el consumidor final.

Las cápsulas descritas en la presente descripción pueden tener una resistencia promedio a la fractura de 0,1 MPa a 10 MPa, preferiblemente de 0,25 MPa a 5 MPa, más preferiblemente de 0,25 MPa a 3 MPa. Las cápsulas totalmente inorgánicas han tenido tradicionalmente una baja resistencia a la fractura, mientras que para las cápsulas descritas en la presente descripción, la resistencia a la fractura de las cápsulas puede ser superior a 0,25 MPa, lo que proporciona una estabilidad mejorada y una liberación activada del agente beneficioso tras una cantidad designada de tensión de ruptura.

El núcleo puede ser a base de aceite o el núcleo puede ser acuoso. Preferiblemente, el núcleo es a base de aceite. El núcleo puede ser un líquido a la temperatura a la que se utiliza en un producto formulado. El núcleo puede ser un líquido a temperatura ambiente y alrededor de ella.

El núcleo incluye preferiblemente una materia prima de perfume. El núcleo puede comprender de aproximadamente un 1 % en peso a un 100 % en peso de perfume, basándose en el peso total del núcleo. Preferiblemente, el núcleo puede incluir de 50 % en peso a 100 % en peso de perfume basado en el peso total del núcleo, más preferiblemente de 80 % en peso a 100 % en peso de perfume basado en el peso total del núcleo. Normalmente, se prefieren niveles más altos de perfume para mejorar la eficacia de suministro.

La materia prima de perfume puede comprender una o más, preferiblemente dos o más, materias primas de perfume. El término "materia prima de perfume" (o "PRM"), tal como se usa en la presente descripción, se refiere a compuestos que tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 100 g/mol y que son útiles para impartir un olor, fragancia, esencia o aroma, ya sea solos o con otras materias primas de perfume. Las PRM típicas comprenden, entre otras, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, éteres, nitritos y alquenos, tales como terpenos.

Las PRM pueden caracterizarse por sus puntos de ebullición (P.E.) medidos a la presión normal (760 mm Hg), y su coeficiente de reparto en octanol/agua (P), que puede describirse en términos de logP, determinado según el método de ensayo descrito en la sección Métodos de ensayo. En función de estas características, las PRM pueden clasificarse como perfumes cuadrante I, cuadrante II, cuadrante III o cuadrante IV, como se describe con más detalle a

continuación. Un perfume que tenga una variedad de PRM de diferentes cuadrantes puede ser deseable, por ejemplo, para proporcionar beneficios de fragancia en diferentes puntos de contacto durante el uso normal.

Las materias primas de perfume con un punto de ebullición P.E. inferior a aproximadamente 250 °C y un logP inferior a aproximadamente 3 son conocidas como materias primas de perfume cuadrante I. Las materias primas de perfume cuadrante 1 están preferiblemente limitadas a menos del 30 % de la composición de perfume. Las materias primas de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un logP superior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume cuadrante IV, las materias primas de perfume que tienen un P.E. superior a aproximadamente 250 °C y un logP inferior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume cuadrante II, las materias primas de perfume que tienen un P.E. inferior a aproximadamente 250 °C y un logP superior a aproximadamente 3 se conocen como materias primas de perfume cuadrante III.

Preferiblemente, la cápsula comprende un perfume. Preferiblemente, el perfume de la cápsula comprende una mezcla de al menos 3, o incluso al menos 5, o al menos 7 materias primas de perfume. El perfume de la cápsula puede comprender al menos 10 o al menos 15 materias primas de perfume. Una mezcla de materias primas de perfume puede proporcionar una estética más compleja y deseable y/o un mejor rendimiento o longevidad del perfume, por ejemplo, en una variedad de puntos de contacto. Sin embargo, puede ser deseable limitar el número de materias primas de perfume en el perfume para reducir o limitar la complejidad y/o el coste de la formulación.

El perfume puede comprender al menos una materia prima de perfume de origen natural. Dichos componentes pueden ser deseables por razones de sostenibilidad o medioambientales. Las materias primas de perfume de origen natural pueden incluir extractos o esencias naturales, que pueden contener una mezcla de PRM. Dichos extractos o esencias naturales pueden incluir aceite de naranja, aceite de limón, extracto de rosa, lavanda, almizcle, pachulí, esencia balsámica, aceite de sándalo, aceite de pino, cedro y similares.

El núcleo puede comprender, además de las materias primas de perfume, un properfume, que puede contribuir a mejorar la longevidad de los beneficios de frescura. Los properfumes pueden comprender materiales no volátiles que se liberan o se convierten en un material de perfume como resultado, p. ej., de una simple hidrólisis, o pueden ser properfumes activados por cambios de pH (p. ej., activados por una caída del pH) o pueden ser properfumes liberables enzimáticamente o properfumes activados por la luz. Los properfumes pueden presentar velocidades de liberación variables dependiendo del properfume elegido.

El núcleo de los encapsulados de la presente descripción puede comprender un modificador de núcleo, tal como un modificador de reparto y/o un modificador de densidad. El núcleo puede comprender, además del perfume, de más del 0 % al 80 %, preferiblemente de más del 0 % al 50 %, más preferiblemente de más del 0 % al 30 % en función del peso total del núcleo, de un modificador del núcleo. El modificador de reparto puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en aceite vegetal, aceite vegetal modificado, monoésteres, diésteres y triésteres de ácidos grasos C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>, miristato de isopropilo, dodecanofenona, laurato de laurilo, behenato de metilo, laurato de metilo, palmitato de metilo, estearato de metilo y mezclas de los mismos. El modificador de reparto puede comprender o consistir preferiblemente en miristato de isopropilo. El aceite vegetal modificado puede esterificarse y/o bromarse. El aceite vegetal modificado puede comprender preferiblemente aceite de ricino y/o aceite de soja.

La cubierta comprende entre 90 % y 100 %, preferiblemente entre 95 % y 100 %, más preferiblemente entre 99 % y 100 % en peso de la cubierta de un material inorgánico. Preferiblemente, el material inorgánico de la cubierta comprende un material seleccionado de óxido metálico, óxidos semimetálicos, metales, minerales o las mezclas de los mismos. Preferiblemente, el material inorgánico de la cubierta comprende materiales seleccionados entre SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, arcilla, oro, plata, hierro, níquel, cobre o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el material inorgánico de la cubierta comprende un material seleccionado de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> o las mezclas de los mismos, con máxima preferencia SiO<sub>2</sub>.

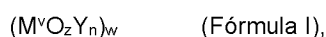
La cubierta puede incluir un primer componente de cubierta. La cubierta puede incluir preferiblemente un segundo componente de cubierta que rodea el primer componente de cubierta. El primer componente de cubierta puede incluir una capa condensada formada a partir del producto de condensación de un precursor. Como se describe en detalle a continuación, el precursor puede incluir uno o más compuestos precursores. El primer componente de cubierta puede incluir una capa de nanopartículas. El segundo componente de cubierta puede incluir materiales inorgánicos.

La cubierta inorgánica puede incluir un primer componente de cubierta que comprende una capa condensada que rodea el núcleo y puede comprender además una capa de nanopartículas que rodea la capa condensada. La cubierta inorgánica puede comprender además un segundo componente de cubierta que rodea al primer componente de cubierta. El primer componente de cubierta comprende materiales inorgánicos, preferiblemente óxidos metálicos/semimetálicos, más preferiblemente SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o una mezcla de los mismos, y aún más preferiblemente SiO<sub>2</sub>. El segundo componente de cubierta comprende material inorgánico, que comprende preferiblemente materiales de los grupos de óxidos metálicos/semimetálicos, metales y minerales, más preferiblemente materiales elegidos de la lista de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, arcilla, oro, plata, hierro, níquel y cobre, o una mezcla de los mismos, aún más preferiblemente seleccionados entre SiO<sub>2</sub> y

CaCO<sub>3</sub> o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, el material del segundo componente de la cubierta es del mismo tipo de química que el primer componente de la cubierta para maximizar la compatibilidad química.

5 El primer componente de cubierta puede incluir una capa condensada que rodea el núcleo. La capa condensada puede ser el producto de condensación de uno o más precursores. Los uno o más precursores pueden comprender al menos un compuesto del grupo que consiste en la Fórmula (I), la Fórmula (II) y una mezcla de las mismas, en donde la Fórmula (I) es (M<sup>v</sup>O<sub>z</sub>Y<sub>n</sub>)<sub>w</sub>, y en donde la Fórmula (II) es (M<sup>v</sup>O<sub>z</sub>Y<sub>n</sub>R<sup>1</sup><sub>p</sub>)<sub>w</sub>. Puede preferirse que el precursor comprenda solo la Fórmula (I) y esté exento de compuestos según la Fórmula (II), por ejemplo para reducir el contenido orgánico de la cubierta de la cápsula (es decir, sin grupos R<sup>1</sup>). A continuación se describen con más detalle las Fórmulas (I) y (II).

Los uno o más precursores pueden ser de la Fórmula (I):



15 donde M es uno o más de silicio, titanio y aluminio, v es el número de valencia de M y es 3 o 4, z es de 0,5 a 1,6, preferiblemente de 0,5 a 1,5, cada Y se selecciona independientemente entre -OH, -OR<sup>2</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>2</sup>, -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> en donde R<sup>2</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>, o un heteroarilo de 5-12 miembros que comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S, R<sup>3</sup> es un H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub> o un heteroarilo de 5-12 miembros que comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S, n es de 0,7 a (v-1), y w es de 2 a 2000.

Los uno o más precursores pueden ser de la Fórmula (I) donde M es silicio. Puede ser que Y sea -OR<sup>2</sup>. Puede ser que n sea de 1 a 3. Puede ser preferible que Y sea -OR<sup>2</sup> y n sea de 1 a 3. Puede ser que n sea al menos 2, uno o más de Y sea -OR<sup>2</sup> y uno o más de Y sea -OH.

R<sup>2</sup> puede ser alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. R<sup>2</sup> puede ser arilo C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>. R<sup>2</sup> puede ser uno o más de entre alquilo C<sub>1</sub>, alquilo C<sub>2</sub>, alquilo C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>4</sub>, alquilo C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>7</sub> y alquilo C<sub>8</sub>. R<sup>2</sup> puede ser alquilo C<sub>1</sub>. R<sup>2</sup> puede ser alquilo C<sub>2</sub>. R<sup>2</sup> puede ser alquilo C<sub>3</sub>. R<sup>2</sup> puede ser alquilo C<sub>4</sub>.

Puede ser que z sea de 0,5 a 1,3, o de 0,5 a 1,1, de 0,5 a 0,9, o de 0,7 a 1,5, o de 0,9 a 1,3, o de 0,7 a 1,3.

Puede preferirse que M sea silicio, v sea 4, cada Y sea -OR<sup>2</sup>, n sea 2 y/o 3, y cada R<sup>2</sup> sea alquilo C<sub>2</sub>.

35 El precursor puede incluir polialcoxilano (PAOS). El precursor puede incluir polialcoxilano (PAOS) sintetizado mediante un proceso hidrolítico.

El precursor puede incluir alternativa o adicionalmente uno o más de un compuesto de Fórmula (II):



40 donde M es uno o más de silicio, titanio y aluminio, v es el número de valencia de M y es 3 o 4, z es de 0,5 a 1,6, preferiblemente de 0,5 a 1,5, cada Y se selecciona independientemente entre -OH, -OR<sup>2</sup>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>2</sup>, -N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, en donde R<sup>2</sup> se selecciona de un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>, o un heteroarilo de 5-12 miembros que comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S, R<sup>3</sup> es un H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub> o un heteroarilo de 5-12 miembros que comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S; n es de 0 a (v-1); cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en: un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>; un alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>; un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con un miembro (p. ej., uno o más) seleccionado del grupo que consiste en un halógeno, -OCF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -OH, -OCN, -NCO, alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrililoilo, -C(O)OH, -C(O)O-alquilo, -C(O)O-arilo, -C(O)O-heteroarilo y mezclas de los mismos; y un alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con un miembro seleccionado del grupo que consiste en un halógeno, -OCF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -OH, -OCN, -NCO, alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrililoilo, -C(O)OH, -C(O)O-alquilo, -C(O)O-arilo y -C(O)O-heteroarilo; y p es un número que es mayor que cero y es hasta pmáx, donde pmáx = 60/[9\*Mw(R<sup>1</sup>) + 8], donde Mw(R<sup>1</sup>) es el peso molecular del grupo R<sup>1</sup> y donde w es de 2 a 2000.

55 R<sup>1</sup> puede ser un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con uno a cuatro grupos seleccionados independientemente entre un halógeno, -OCF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -OH, -OCN, -NCO, alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrililoilo, CO<sub>2</sub>H (es decir, C(O)OH), -C(O)O-alquilo, -C(O)O-arilo, y -C(O)O-heteroarilo. R<sup>1</sup> puede ser un alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> sustituido con uno a cuatro grupos seleccionados independientemente entre un halógeno, -OCF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -CN, -NC, -OH, -OCN, -NCO, alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrililoilo, CO<sub>2</sub>H, -C(O)O-alquilo, -C(O)O-arilo y -C(O)O-heteroarilo.

60 Como se indicó anteriormente, para reducir o incluso eliminar el contenido orgánico en el primer componente de la cubierta, puede preferirse reducir, o incluso eliminar, la presencia de compuestos según la Fórmula (II), que tienen grupos R<sup>1</sup>. El precursor, la capa condensada, el primer componente de la cubierta y/o la cubierta pueden estar libres de compuestos según la Fórmula (II).

Los precursores de la Fórmula (I) y/o (II) pueden caracterizarse por una o más propiedades físicas, a saber, un peso molecular (Mw), un grado de ramificación (DB) y un índice de polidispersidad (PDI) de la distribución de pesos moleculares. Se cree que la selección de un Mw y/o DB particulares puede ser útil para obtener cápsulas que mantengan su integridad mecánica una vez dejadas secar sobre una superficie y que tengan una baja permeabilidad de la cubierta en matrices a base de tensioactivos. Los precursores de las Fórmulas (I) y (II) pueden caracterizarse por tener un DB entre 0 y 0,6, preferiblemente entre 0,1 y 0,5, más preferiblemente entre 0,19 y 0,4, y/o un Mw entre 600 Da y 100.000 Da, preferiblemente entre 700 Da y 60.000 Da, más preferiblemente entre 1000 Da y 30.000 Da. Las características proporcionan propiedades útiles de dicho precursor para obtener las cápsulas de la presente invención. Los precursores de la Fórmula (I) y/o (II) pueden tener un PDI entre 1 y 50.

La capa condensada que comprende óxidos metálicos/semimetálicos puede formarse a partir del producto de condensación de un precursor que comprende al menos un compuesto de Fórmula (I) y/o al menos un compuesto de Fórmula (II), opcionalmente en combinación con uno o más precursores monoméricos de óxidos metálicos/semimetálicos, en donde dichos óxidos metálicos/semimetálicos comprenden  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , preferiblemente  $\text{SiO}_2$ . Los precursores monoméricos de óxidos metálicos/semimetálicos pueden incluir compuestos de la Fórmula  $\text{M}(\text{Y})_{v-n}\text{R}_n$  en donde M, Y y R se definen como en la Fórmula (II), y n puede ser un número entero entre 0 y 3. El precursor monomérico de óxidos metálicos/semimetálicos puede ser preferiblemente de la forma donde M es silicio, en donde el compuesto tiene la Fórmula general  $\text{Si}(\text{Y})_{4-n}\text{R}_n$ , en donde Y y R se definen como para la Fórmula (II) y n puede ser un número entero entre 0 y 3. Los ejemplos de dichos monómeros son TEOS (tetraetoxiortosilicato), TMOS (tetrametoxiortosilicato), TBOS (tetrabutoxiortosilicato), trietoximetilsilano (TEMS), dietoxidimetilsilano (DEDMS), trimetiletetoxisilano (TMES) y tetraacetoxisilano (TacS). Estos no pretenden limitar el alcance de los monómeros que se pueden usar y sería evidente para el experto en la materia cuáles son los monómeros adecuados que se pueden usar en combinación en la presente descripción.

Los primeros componentes de la cubierta pueden incluir una capa de nanopartículas opcional. La capa de nanopartículas comprende nanopartículas. Las nanopartículas de la capa de nanopartículas pueden ser una o más de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  arcilla, plata, oro y cobre. Preferiblemente, la capa de nanopartículas puede incluir nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Las nanopartículas pueden tener un diámetro promedio de entre 1 nm y 500 nm, preferiblemente entre 50 nm y 400 nm.

El tamaño de poro de las cápsulas se puede ajustar variando la forma de las nanopartículas y/o usando una combinación de diferentes tamaños de nanopartículas. Por ejemplo, se pueden usar nanopartículas irregulares no esféricas, ya que pueden tener un mejor empaquetamiento al formar la capa de nanopartículas, lo que se cree que produce estructuras de cubierta más densas. Esto puede ser ventajoso cuando se requiere una permeabilidad limitada. Las nanopartículas utilizadas pueden tener formas más regulares, como esféricas. En la presente descripción, se puede usar cualquier forma de nanopartícula contemplada.

Las nanopartículas pueden estar sustancialmente exentas de modificaciones hidrófobas. Las nanopartículas pueden estar sustancialmente exentas de modificaciones de compuestos orgánicos. Las nanopartículas pueden incluir una modificación de un compuesto orgánico. Las nanopartículas pueden ser hidrófilas.

Las nanopartículas pueden incluir una modificación superficial tal como, pero sin limitarse a, grupos alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  lineales o ramificados, grupos amino superficiales, grupos metacrilato superficiales, halógenos superficiales o tioles superficiales. Estas modificaciones superficiales son tales que la superficie de la nanopartícula puede tener moléculas orgánicas unidas covalentemente sobre ella. Cuando se describe en este documento que se usan nanopartículas inorgánicas, se pretende incluir cualquiera o ninguna de las modificaciones superficiales mencionadas anteriormente sin que se mencionen explícitamente.

Las cápsulas de la presente descripción pueden definirse como comprendiendo una cubierta sustancialmente inorgánica que comprende un primer componente de cubierta y un segundo componente de cubierta. Por sustancialmente inorgánico se entiende que el primer componente de la cubierta puede comprender hasta un 10 % en peso, o hasta un 5 % en peso de contenido orgánico, preferiblemente hasta un 1 % en peso de contenido orgánico, como se define posteriormente en el cálculo del contenido orgánico. Puede preferirse que el primer componente de cubierta, el segundo componente de cubierta o ambos comprendan no más de aproximadamente el 5 % en peso, preferiblemente no más de aproximadamente el 2 % en peso, más preferiblemente aproximadamente el 0 % en peso, de contenido orgánico, en peso del primer componente o del componente de la cubierta, según sea el caso.

Si bien el primer componente de la cubierta es útil para construir un andamiaje o esqueleto mecánicamente robusto, también puede proporcionar una baja permeabilidad de la cubierta en productos líquidos que contienen tensioactivos, tales como detergentes para lavado de ropa, geles de ducha, limpiadores, etc. (véase Surfactants in Consumer Products, J. Falbe, Springer-Verlag). El segundo componente de la cubierta puede reducir en gran medida la permeabilidad de la cubierta, lo que mejora la impermeabilidad de la cápsula en matrices basadas en tensioactivos. Un segundo componente de la cubierta puede mejorar también en gran medida las propiedades mecánicas de la cápsula, tales como la fuerza de ruptura de la cápsula y la resistencia a la fractura. Sin pretender imponer ninguna

teoría, se cree que un segundo componente de la cubierta contribuye a la densificación de la cubierta completa al depositar un precursor en los poros que quedan en el primer componente de la cubierta. Un segundo componente de cubierta también añade una capa inorgánica adicional sobre la superficie de la cápsula. Estas permeabilidades de cubierta y propiedades mecánicas mejoradas proporcionadas por el 2º componente de cubierta solo se producen cuando se usan en combinación con el primer componente de cubierta tal como se define en esta invención.

Las cápsulas de la presente descripción pueden formarse mezclando primero un material hidrófobo con cualquiera de los precursores de la capa condensada tal como se definió anteriormente, formando así la fase oleosa, en donde la fase oleosa puede incluir un precursor a base de aceite y/o soluble en aceite. Dicha mezcla de material precursor/hidrófobo se usa entonces como fase dispersa o como fase continua junto con una fase acuosa, donde en el primer caso se forma una emulsión O/W (aceite en agua) y en el segundo se forma una emulsión W/O (agua en aceite) una vez que las dos fases se mezclan y homogeneizan mediante métodos conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, se forma una emulsión O/W. Las nanopartículas pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en la fase oleosa, independientemente del tipo de emulsión que se desee. La fase oleosa puede incluir un modificador de núcleo a base de aceite y/o un agente beneficioso a base de aceite y un precursor de la capa condensada. Los materiales de núcleo adecuados para su uso en la fase oleosa se describen anteriormente en este documento.

Una vez que se forma cualquiera de las emulsiones, se pueden llevar a cabo los siguientes pasos:

(a) las nanopartículas migran a la interfaz aceite/agua, formando así la capa de nanopartículas.

(b) El precursor de la capa condensada que comprende precursores de óxidos metálicos/semimetálicos comenzará a someterse a una reacción de hidrólisis/condensación con el agua en la interfaz aceite/agua, formando así la capa condensada rodeada por la capa de nanopartículas. Los precursores de la capa condensada pueden reaccionar además con las nanopartículas de la capa de nanopartículas.

El precursor que forma la capa condensada puede estar presente en una cantidad entre el 1 % en peso y el 50 % en peso, preferiblemente entre el 10 % en peso y el 40 % en peso en función del peso total de la fase oleosa.

La composición de la fase oleosa puede incluir cualquier compuesto tal como se define en la sección central anterior. La fase oleosa, antes de la emulsificación, puede incluir entre un 10 % en peso y aproximadamente un 99 % en peso de agente beneficioso.

En el método de fabricación de cápsulas según la presente descripción, la fase oleosa puede ser la fase dispersa, y la fase acuosa (o acuosa) continua puede incluir agua, un ácido o base y nanopartículas. La fase acuosa (o acuosa) puede tener un pH entre 1 y 11, preferiblemente entre 1 y 7 al menos en el momento de mezclar la fase oleosa y la fase acuosa. El ácido puede ser un ácido fuerte. El ácido fuerte puede incluir uno o más de HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr, HI, HClO<sub>4</sub> y HClO<sub>3</sub>, preferiblemente HCl. El ácido puede ser un ácido débil. El ácido débil puede ser ácido acético o HF. La concentración del ácido en la fase acuosa continua puede estar entre 10<sup>-7</sup>M y 5 M. La base puede ser una base mineral u orgánica, preferiblemente una base mineral. La base mineral puede ser un hidróxido, tal como hidróxido de sodio y amoníaco. Por ejemplo, la base mineral puede ser NaOH de aproximadamente 10<sup>-5</sup> M a 0,01 M, o de aproximadamente 10<sup>-5</sup> M a aproximadamente 1 M de amoníaco. La lista de ácidos y bases y sus intervalos de concentración ilustrados anteriormente no pretende limitar el alcance de la invención, y en la presente descripción se contemplan otros ácidos y bases adecuados que permiten el control del pH de la fase continua.

En el método de preparación de las cápsulas según la presente descripción, el pH puede variarse a lo largo del proceso mediante la adición de un ácido y/o una base. Por ejemplo, el método se puede iniciar con una fase acuosa a un pH ácido o neutro y, a continuación, se puede añadir una base durante el proceso para aumentar el pH. Alternativamente, el método se puede iniciar con una fase acuosa a un pH básico o neutro y, a continuación, se puede añadir un ácido durante el proceso para disminuir el pH. Además, el método se puede iniciar con una fase acuosa a un pH ácido o neutro y se puede añadir un ácido durante el proceso para reducir aún más el pH. Además, el método se puede iniciar con una fase acuosa a un pH básico o neutro y se puede añadir una base durante el proceso para aumentar aún más el pH. Se puede usar cualquier cambio de pH adecuado. Además, se puede usar cualquier combinación adecuada de ácidos y bases en cualquier momento del método para alcanzar un pH deseado. Se puede usar cualquiera de las nanopartículas descritas anteriormente en la fase acuosa. Las nanopartículas pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 10 % en peso basándose en el peso total de la fase acuosa.

El método puede incluir mezclar la fase oleosa y la fase acuosa en una proporción de fase oleosa a fase acuosa de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:1.

El segundo componente de cubierta se puede formar premezclando cápsulas que tienen el primer componente de cubierta con una solución precursora del segundo componente de cubierta. La solución precursora del segundo componente de la cubierta puede incluir un precursor del componente de la segunda cubierta soluble en agua o soluble en aceite. El precursor del segundo componente de cubierta puede ser uno o más de un compuesto de Fórmula (I) tal como se definió anteriormente, tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetrabutoxisilano (TBOS),

trietoximetilsilano (TEMS), dietoxidimetilsilano (DEDMS), trimetiletetoxisilano (TMES) y tetraacetoxisilano (TAcS). El precursor del segundo componente de cubierta también puede incluir uno o más monómeros de silano del tipo  $\text{Si}(\text{Y})_4\text{-nR}_n$  en donde Y es un grupo hidrolizable, R es un grupo no hidrolizable y n puede ser un número entero entre 0 y 3. Se proporcionan ejemplos de dichos monómeros anteriormente en este párrafo, y no se pretende que limiten el alcance de los monómeros que se pueden usar. El precursor del segundo componente de la cubierta puede incluir sales de silicato, titanato, aluminato, circonato y/o cincato. El precursor del segundo componente de la cubierta puede incluir sales de carbonato y calcio. El precursor del segundo componente de cubierta puede incluir sales de hierro, plata, cobre, níquel y/u oro. El precursor del segundo componente de la cubierta puede incluir alcóxidos de cinc, circonio, silicio, titanio y/o aluminio. El precursor del segundo componente de cubierta puede incluir una o más soluciones de sales de silicatos, tales como silicatos de sodio, soluciones de tetralcóxido de silicio, sal de sulfato de hierro y sal de nitrato de hierro, soluciones de alcóxidos de titanio, soluciones de trialcóxido de aluminio, soluciones de dialcóxido de cinc, soluciones de alcóxido de circonio, solución de sal de calcio, solución de sal de carbonato. Un segundo componente de cubierta que comprende  $\text{CaCO}_3$  se puede obtener a partir del uso combinado de sales de calcio y sales de carbonato. Un segundo componente de cubierta que comprende  $\text{CaCO}_3$  se puede obtener a partir de sales de calcio sin la adición de sales de carbonato, mediante la generación in situ de iones carbonato a partir del  $\text{CO}_2$ .

El precursor del segundo componente de la cubierta puede incluir cualquier combinación adecuada de cualquiera de los compuestos enumerados anteriormente.

La solución precursora del segundo componente de la cubierta se puede añadir gota a gota a las cápsulas que comprenden un primer componente de la cubierta. La solución precursora del segundo componente de la cubierta y las cápsulas se pueden mezclar entre sí entre 1 minuto y 24 horas. La solución precursora del segundo componente de la cubierta y las cápsulas se pueden mezclar entre sí a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, tales como de 20 °C a 100 °C.

La solución precursora del segundo componente de la cubierta puede incluir el precursor del segundo componente de la cubierta en una cantidad entre el 1 % en peso y el 50 % en peso basada en el peso total de la solución precursora del segundo componente de la cubierta

Las cápsulas con un primer componente de cubierta se pueden premezclar con la solución precursora del segundo componente de cubierta a un pH de entre 1 y 11. La solución precursora de la segunda cubierta puede contener un ácido y/o una base. El ácido puede ser un ácido fuerte. El ácido fuerte puede incluir uno o más de HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HBr, HI,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HClO}_3$ , preferiblemente HCl. En otras realizaciones, el ácido puede ser un ácido débil. En algunas realizaciones, dicho ácido débil puede ser ácido acético o HF. La concentración del ácido en la solución precursora del segundo componente de la cubierta puede estar entre  $10^{-7}$  M y 5 M. La base puede ser una base mineral u orgánica, preferiblemente una base mineral. La base mineral puede ser un hidróxido, tal como hidróxido de sodio y amoniaco. Por ejemplo, la base mineral puede ser NaOH de aproximadamente  $10^{-5}$  M a 0,01 M, o de aproximadamente  $10^{-5}$  M a aproximadamente 1 M de amoniaco. La lista de ácidos y bases ilustrados anteriormente no pretende limitar el alcance de la invención, y en la presente descripción se contemplan otros ácidos y bases adecuados que permiten el control del pH de la solución precursora del segundo componente de la cubierta.

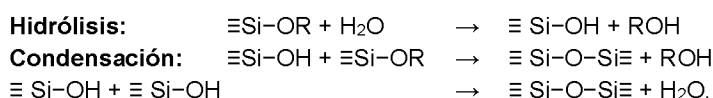
El proceso de formación de un segundo componente de cubierta puede incluir un cambio en el pH durante el proceso. Por ejemplo, el proceso de formación de un segundo componente de cubierta se puede iniciar a un pH ácido o neutro y, a continuación, se puede añadir una base durante el proceso para aumentar el pH. Alternativamente, el proceso de formación de un segundo componente de cubierta se puede iniciar a un pH básico o neutro y, a continuación, se puede añadir un ácido durante el proceso para disminuir el pH. Además, el proceso de formación de un segundo componente de cubierta se puede iniciar a un pH ácido o neutro y se puede añadir un ácido durante el proceso para reducir aún más el pH. Además, el proceso de formación de un segundo componente de cubierta se puede iniciar a un pH básico o neutro y se puede añadir una base durante el proceso para aumentar aún más el pH. Se puede usar cualquier cambio de pH adecuado. Además, se puede usar cualquier combinación adecuada de ácidos y bases en cualquier momento en la solución del precursor del segundo componente de la cubierta para lograr el pH deseado. El proceso de formación de un segundo componente de cubierta puede incluir mantener un pH estable durante el proceso con una desviación máxima de +/- 0,5 unidades de pH. Por ejemplo, se puede mantener el proceso de formación de un segundo componente de cubierta a un pH básico, ácido o neutro. Alternativamente, se puede mantener el proceso de formación de un segundo componente de cubierta en un intervalo de pH específico controlando el pH usando un ácido o una base. Se puede usar cualquier intervalo de pH adecuado. Además, se puede usar cualquier combinación adecuada de ácidos y bases en cualquier momento en la solución del precursor del segundo componente de la cubierta para mantener un pH estable en un intervalo deseable.

Ya sea para fabricar un núcleo a base de aceite o un núcleo acuoso, la emulsión se puede curar en condiciones para solidificar el precursor, formando así la cubierta que rodea el núcleo.

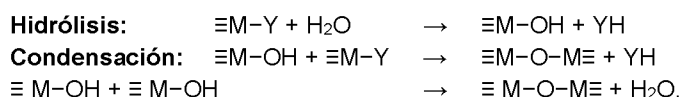
Se puede aumentar la temperatura de reacción para el curado para aumentar la velocidad a la que se obtienen las cápsulas solidificadas. El proceso de curado puede inducir la condensación del precursor. Se puede realizar el proceso de curado a temperatura ambiente o por encima de la temperatura ambiente. Se puede realizar el proceso de curado a temperaturas de 30 °C a 150 °C, preferiblemente de 50 °C a 120 °C, más preferiblemente de 80 °C a 100 °C. Se

puede realizar el proceso de curado durante cualquier período adecuado para permitir que la cubierta de la cápsula se fortalezca mediante la condensación del material precursor. Se puede realizar el proceso de curado durante un período de 1 minuto a 45 días, preferiblemente de 1 hora a 7 días, más preferiblemente de 1 hora a 24 horas. Las cápsulas se consideran curadas cuando ya no se colapsan. Se detalla a continuación la determinación del colapso de la cápsula. Durante la etapa de curado, se cree que se produce la hidrólisis de las fracciones Y (de la Fórmula (I) y/o (II)), seguida de la posterior condensación de un grupo -OH tanto con otro grupo -OH como con otra fracción de tipo Y (donde las 2 fracciones Y no son necesariamente las mismas). Las fracciones precursoras hidrolizadas se condensarán inicialmente con las fracciones superficiales de las nanopartículas (con la condición de que contengan dichas fracciones). A medida que avanza la formación de la cubierta, las fracciones precursoras reaccionarán con dicha cubierta preformada.

Se puede curar la emulsión de manera que el precursor de la cubierta experimente la condensación. Se puede curar la emulsión de manera que el precursor de la cubierta reaccione con las nanopartículas para someterse a condensación. A continuación se muestran ejemplos de las etapas de hidrólisis y condensación descritas en la presente descripción para cubiertas a base de sílice:



Por ejemplo, cuando se usa un precursor de la Fórmula (I) o (II), se describen a continuación las etapas de hidrólisis y condensación:



Las cápsulas se pueden proporcionar como una composición en suspensión (o simplemente “suspensión” en la presente descripción). El resultado de los métodos descritos en la presente descripción puede ser una suspensión que contenga las cápsulas. Se puede formular la suspensión en un producto, tal como un producto de consumo.

#### Método para fabricar el artículo de dosis unitaria soluble en agua

Los expertos en la materia conocerán las técnicas y métodos conocidos para fabricar la composición detergente líquida para lavado de ropa y el artículo de dosis unitaria soluble en agua.

#### Proceso de uso

Un aspecto adicional de la presente invención es un proceso de lavado de telas que comprende las etapas de diluir entre 200 y 3000 veces, preferiblemente entre 300 y 2000 veces, el artículo de dosis unitaria soluble en agua según la presente invención con agua para hacer una solución de lavado, poniendo en contacto los tejidos a tratar con la solución de lavado.

La solución de lavado puede comprender agua de cualquier dureza que varía, preferiblemente, entre 0 gpg a 40 gpg.

Preferiblemente, la solución de lavado comprende entre 0,01 y 100 ppm, preferiblemente entre 0,1 y 10 ppm del alcohol polivinílico, y entre 1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 10 y 100 ppm de las cápsulas. Las cápsulas y el alcohol polivinílico están preferiblemente en una relación de peso de 1:1 a 100:1, preferiblemente de 10:1 a 50:1 en la solución de lavado.

#### Métodos de ensayo

Se entiende que los métodos de ensayo que se describen en la sección Métodos de ensayo de la presente solicitud se pueden utilizar para determinar los valores respectivos de los parámetros de la materia sujeto reivindicada por el solicitante como se reivindica y se describe en la presente descripción.

#### Método para determinar el logP

Se calcula el valor del log del coeficiente de reparto octanol/agua (logP) para cada PRM en la mezcla de perfume que se está ensayando. Se calcula el logP de un PRM individual usando el modelo informático de consenso del logP, versión 14.02 (Linux) disponible de Advanced Chemistry Development Inc. (ACD/Labs) (Toronto, Canadá) para proporcionar el valor del logP adimensional. El modelo informático de consenso del logP de ACD/Labs es parte de la suite del modelo ACD/Labs.

Medición del espesor medio de la cubierta

La cubierta de la cápsula, que incluye el primer componente de la cubierta y el segundo componente de la cubierta, cuando está presente, se mide en nanómetros en veinte cápsulas de suministro que contienen agentes beneficiosos, haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido con haz de iones enfocado (FIB-SEM; FEI Helios Nanolab 650) o equivalente. Las muestras se preparan diluyendo un pequeño volumen de la dispersión líquida de la cápsula (20 µl) con agua destilada (1:10). A continuación, la suspensión se deposita sobre un trozo de aluminio limpio con etanol y se transfiere a un recubridor de carbono (Leica EM ACE600 o equivalente). Las muestras se dejan secar al vacío en el recubridor (nivel de vacío: 10<sup>-5</sup> mbar). A continuación, se depositan rápidamente 25-50 nm de carbono sobre la muestra para depositar una capa conductora de carbono sobre la superficie. A continuación, los trozos de aluminio se transfieren al FIB-SEM para preparar las secciones transversales de las cápsulas. Las secciones transversales se preparan mediante fresado iónico con una corriente de emisión de 2,5 nA a un voltaje de aceleración de 30 kV utilizando el patrón de limpieza de secciones transversales. Las imágenes se adquieren a 5,0 kV y 100 pA en modo de inmersión (tiempo de permanencia de aproximadamente 10 µs) con un aumento de aproximadamente 10.000.

Se adquieren imágenes de la cubierta fracturada en una vista en sección transversal a partir de 20 cápsulas de suministro de agente beneficioso seleccionadas de manera aleatoria, sin sesgos por su tamaño, a fin de crear una muestra representativa de la distribución de los tamaños de cápsulas presentes. El espesor de la cubierta de cada una de las 20 cápsulas se mide utilizando el software de microscopio calibrado en 3 ubicaciones aleatorias diferentes, trazando una línea de medición perpendicular a la tangente de la superficie exterior de la cubierta de la cápsula. Las 60 mediciones de espesor independientes se registran y se utilizan para calcular el espesor medio.

Media y coeficiente de variación del diámetro de la cápsula ponderado por volumen

La distribución del tamaño de las cápsulas se determina mediante la detección óptica de partículas individuales (SPOS), también denominada recuento óptico de partículas (OPC), utilizando el instrumento AccuSizer 780 AD o equivalente y el software adjunto CW788 versión 1.82 (Particle Sizing Systems, Santa Bárbara, California, EE. UU.), o equivalente. El instrumento está configurado con las siguientes condiciones y selecciones: Caudal = 1 ml/s; Umbral de tamaño inferior = 0,50 µm; Número de modelo del sensor = LE400-05SE o equivalente; Dilución automática = Activada; Tiempo de adquisición 60 s; Número de canales = 512; Volumen de fluido del recipiente = 50 ml; Coincidencia máxima = 9200. La medición se inicia poniendo el sensor en un estado frío enjuagándolo con agua hasta que los recuentos de fondo sean inferiores a 100. Se introduce una muestra de cápsulas de suministro en suspensión y se ajusta la densidad de las cápsulas con agua desionizada según sea necesario mediante autodilución para obtener un recuento de cápsulas de como máximo 9200 por ml. Durante un período de tiempo de 60 segundos se analiza la suspensión. El intervalo de tamaño usado fue de 1 µm a 493,3 µm.

Distribución de volúmenes:

$$CoV_v(\%) = \frac{\sigma_v}{\mu_v} * 100$$

$$\sigma_v = \sqrt{\sum_{i=1}^{493,3 \text{ um}} (x_{i,v} * (d_i - \mu_v)^2) / 0,5}$$

$$\mu_v = \frac{\sum_{i=1}^{493,3 \text{ um}} (x_{i,v} * d_i^3)}{\sum_{i=1}^{493,3 \text{ um}} x_{i,v}}$$

donde:

CoV<sub>v</sub> — Coeficiente de variación de la distribución de tamaños ponderados por volumen

σ<sub>v</sub> — Desviación estándar de la distribución de tamaños ponderada por volumen

μ<sub>v</sub> — media de la distribución de tamaños ponderada por volumen

d<sub>i</sub> — diámetro en la fracción i

x<sub>i,v</sub> — frecuencia en la fracción i (correspondiente al diámetro i) de la distribución de tamaños ponderada por volumen

$$x_{i,v} = \frac{x_{i,n} * d_i^3}{\sum_{i=1}^{493,3 \text{ um}} (x_{i,n} * d_i^3)}$$

## ES 3 003 111 T3

### Evaluación de la relación volumétrica entre núcleo y cubierta

Los valores de la relación volumétrica entre núcleo y cubierta se determinan de la siguiente manera, que se basa en el espesor medio de la cubierta medido mediante el método de prueba del espesor de la cubierta. La relación volumétrica entre el núcleo y la cubierta de las cápsulas donde se midió su espesor medio de la cubierta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Núcleo}}{\text{Cubierta}} = \frac{\left(1 - \frac{2 * \text{Espesor}}{D_{\text{cáps}}}\right)^3}{\left(1 - \left(1 - \frac{2 * \text{Espesor}}{D_{\text{cáps}}}\right)^3\right)}$$

en donde el espesor es el espesor medio de la cubierta de una población de cápsulas medido mediante FIBSEM y la  $D_{\text{cáps}}$  es el diámetro medio ponderado en volumen de la población de cápsulas medido mediante el recuento óptico de partículas.

Esta relación se puede traducir a valores de relación fraccionaria entre núcleo y cubierta calculando el porcentaje de peso del núcleo mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Núcleo} = \left( \frac{\frac{\text{Núcleo}}{\text{Cubierta}}}{1 + \frac{\text{Núcleo}}{\text{Cubierta}}} \right) * 100$$

y se puede calcular el porcentaje de cubierta basándose en la siguiente ecuación:

$$\% \text{Cubierta} = 100 - \% \text{Núcleo}$$

### Método del grado de ramificación

El grado de ramificación de los precursores se determinó de la siguiente manera: El grado de ramificación se mide usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ( $^{29}\text{Si}$ ).

### Preparación de muestras

Cada muestra se diluye hasta una solución al 25 % utilizando benceno deuterado (benceno- $\text{D}_6$  "100 %" (D, 99,96 % disponible en los Cambridge Isotope Laboratories Inc., Tewksbury, MA, o equivalente). Se añade acetilacetato de cromo (III) 0,015 M (99,99 % de pureza, disponible en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO o equivalente) como reactivo de relajación paramagnético. Si se utilizan tubos de RMN de vidrio (Wilmed-LabGlass, Vineland, NJ o equivalentes) para el análisis, también se debe preparar una muestra en blanco llenando un tubo de RMN con el mismo tipo de disolvente deuterado utilizado para disolver las muestras. Se debe usar el mismo tubo de vidrio para analizar el blanco y la muestra.

### Análisis de la muestra

El grado de ramificación se determina usando un instrumento de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) Bruker de 400 MHz, o equivalente. Se utiliza un método estándar de silicio ( $^{29}\text{Si}$ ) (p. ej., de Bruker) con parámetros predeterminados con un mínimo de 1000 escaneos y un tiempo de relajación de 30 segundos.

### Procesamiento de muestras

Las muestras se almacenan y procesan utilizando el software del sistema adecuado para la espectroscopía de RMN, como MestReNova versión 12.0.4-22023 (disponible en Mestrelab Research) o equivalente. Se aplican el ajuste de fase y la corrección de fondo. Hay una señal grande y amplia que se extiende de -70 a -136 ppm, que es el resultado del uso de tubos de RMN de vidrio, así como del vidrio presente en la carcasa de la sonda. Esta señal se suprime restando los espectros de la muestra en blanco de los espectros de la muestra sintetizada, siempre que se usen el mismo tubo y los mismos parámetros del método para analizar el blanco y la muestra. Para tener en cuenta aún más cualquier ligera diferencia en la recopilación de datos, los tubos, etc., debe integrarse un área fuera del área de picos de interés y normalizarse a un valor constante. Por ejemplo, integre de -117 a -115 ppm y establezca el valor de integración en 4 para todos los blancos y muestras.

Los espectros resultantes producen un máximo de cinco áreas de pico principales. El primer pico (Q0) corresponde al TAOS sin reaccionar. El segundo conjunto de picos (Q1) corresponde a los grupos terminales. El siguiente conjunto de picos (Q2) corresponde a grupos lineales. El siguiente conjunto de picos anchos (Q3) son unidades semidendríticas. El último conjunto de picos anchos (Q4) son unidades dendríticas. Cuando se analizan PAOS y PBOS, cada grupo se encuentra dentro de un rango de ppm definido. Los intervalos representativos se describen en la siguiente tabla:

## ES 3 003 111 T3

Grupo ID	Cantidad de oxígeno puente por silicio	Intervalo de ppm
Q0	0	-80 a -84
Q1	1	-88 a -91
Q2	2	-93 a -98
Q3	3	-100 a -106
Q4	4	-108 a -115

El polimetoxisilano tiene un desplazamiento químico diferente para Q0 y Q1, una señal superpuesta para Q2 y un Q3 y Q4 sin cambios, como se indica en la siguiente tabla:

Grupo ID	Cantidad de oxígeno puente por silicio	Intervalo de ppm
Q0	0	-78 a -80
Q1	1	-85 a -88
Q2	2	-91 a -96
Q3	3	-100 a -106
Q4	4	-108 a -115

5 Los intervalos de ppm indicados en las tablas anteriores pueden no aplicarse a todos los monómeros. Otros monómeros pueden provocar cambios químicos alterados, sin embargo, la asignación adecuada de Q0-Q4 no debería verse afectada.

10 Con MestReNova, cada grupo de picos se integra y el grado de ramificación se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de ramificación} = (1/4) * \frac{3*Q3 + 4*Q4}{Q1 + Q2 + Q3 + Q4}$$

Método de determinación del peso molecular y del índice de polidispersidad

15 El peso molecular (peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (Mw)) y el índice de polidispersidad (Mw/Mn) de los precursores de la capa condensada descritos en la presente descripción se determinan usando cromatografía de exclusión por tamaño con detección del índice de refracción. Mn es el peso molecular promedio en número.

### 20 Preparación de muestras

Las muestras se pesan y a continuación se diluyen con el disolvente utilizado en el sistema de instrumentos hasta una concentración objetivo de 10 mg/ml. Por ejemplo, pese 50 mg de polialcoxisilano en un matraz volumétrico de 5 ml, disuelva y diluya hasta obtener el volumen con tolueno. Una vez que la muestra se ha disuelto en el disolvente, se pasa a través de un filtro de nailon de 0,45 µm y se carga en el muestreador automático del instrumento.

### Análisis de la muestra

30 Para el análisis de polímeros se utiliza un sistema de HPLC con muestreador automático (p. ej., el módulo de separación HPLC Waters 2695, Waters Corporation, Milford MA o equivalente) conectado a un detector de índice de refracción (p. ej., el detector de índice de refracción Wyatt 2414, Santa Bárbara, CA, o equivalente). La separación se realiza en tres columnas, cada una de 7,8 mm de diámetro interno x 300 mm de longitud, empaquetadas con medios de poliestireno-divinilbenceno de 5 µm, conectadas en serie, que tienen puntos de corte de peso molecular de 1, 10 y 60 kDa, respectivamente. Las columnas adecuadas son las columnas TSKgel G1000HHR, G2000HHR y G3000HHR (disponibles en TOSOH Bioscience, King of Prussia, PA) o equivalentes. Para proteger las columnas analíticas se utiliza una columna protectora de poliestireno-divinilbenceno de 5 µm y 6 mm de diámetro interno x 40 mm de longitud (p. ej., TSKgel Guardcolumn HHR-L, TOSOH Bioscience o equivalente). El tolueno (calidad HPLC o equivalente) se bombea isocráticamente a 1,0 ml/min, manteniéndose tanto la columna como el detector a 25 °C. Se inyectan 100 µl de la muestra preparada para su análisis. Los datos de la muestra se almacenan y procesan mediante un software con capacidad de cálculo de GPC (p. ej., el software ASTRA versión 6.1.7.17, disponible en Wyatt Technologies, Santa Bárbara, CA o equivalente).

45 El sistema se calibra utilizando diez o más patrones de poliestireno de dispersión estrecha (p. ej., Standard ReadyCal Set (p. ej., Sigma Aldrich, PN 76552 o equivalente)) que tienen pesos moleculares conocidos, que oscilan entre aproximadamente 0,250 y 70 kDa, y utilizando un ajuste de tercer orden para la curva de Mp frente al tiempo de retención.

## ES 3 003 111 T3

Utilizando el software del sistema, calcule e informe el peso molecular promedio en peso (Mw) y el índice de polidispersidad (Mw/Mn).

### 5 Método de cálculo del contenido orgánico en el primer componente de la cubierta

10 Tal como se usa en la presente descripción, la definición de resto orgánico en la cubierta inorgánica de las cápsulas según la presente descripción es: cualquier resto X que no pueda escindir-se de un precursor metálico que porta un metal M (donde M pertenece al grupo de metales y semimetales, y X pertenece al grupo de no metales) mediante la hidrólisis del enlace M-X que une dicho resto al precursor inorgánico del metal o semimetal M y en condiciones de reacción específicas, se considerará orgánico. Se establece como condiciones de reacción un grado mínimo de hidrólisis del 1 % cuando se expone a agua destilada de pH neutro durante 24 h sin agitación.

15 Este método permite calcular un contenido orgánico teórico suponiendo la conversión total de todos los grupos hidrolizables. Como tal, permite evaluar un porcentaje teórico de materia orgánica para cualquier mezcla de silanos y el resultado solo es indicativo de esta mezcla precursora en sí misma, no del contenido orgánico real en el primer componente de la cubierta. Por lo tanto, cuando se describe un determinado porcentaje de contenido orgánico para el primer componente de cubierta en cualquier parte de este documento, debe entenderse que contiene cualquier mezcla de precursores no hidrolizados o prepolimerizados que, según los cálculos siguientes, den un contenido orgánico teórico por debajo del número descrito.

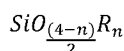
Ejemplo para silano (pero no limitado al anterior; consulte la fórmula genérica al final de esta sección):

25 Considere una mezcla de silanos, con una fracción molar  $Y_i$  para cada uno, y donde  $i$  es un número de identificación para cada silano. Dicha mezcla se puede representar de la siguiente manera:



30 cuando XR es un grupo hidrolizable en las condiciones mencionadas en la definición anterior,  $\text{R}_n$  es no hidrolizable en las condiciones mencionadas anteriormente y  $n_i = 0, 1, 2$  o  $3$ .

Dicha mezcla de silanos dará lugar a una cubierta con la siguiente Fórmula general:



35 A continuación, se puede calcular el porcentaje en peso de fracciones orgánicas tal como se definió anteriormente de la siguiente manera:

- 40 1) Descubra la fracción molar de cada precursor (incluidas las nanopartículas)
- 2) Determine la Fórmula general para cada precursor (incluidas las nanopartículas)
- 3) Calcule la Fórmula general de la mezcla de precursores y nanopartículas basándose en fracciones molares
- 45 4) Transforme en silano reaccionado (todos los grupos hidrolizables en grupos de oxígeno)
- 5) Calcule la relación de peso entre las fracciones orgánicas y la masa total (suponiendo 1 mol de Si como marco)

Ejemplo:

50

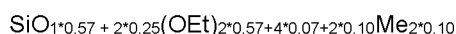
Materia prima	Fórmula	Mw (g/mol)	peso (g)	cantidad (mmol)	Fracción molar
AY de la muestra	$\text{SiO}(\text{OEt})_2$	134	1	7,46	0,57
TEOS	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	208	0,2	0,96	0,07
DEDMS	$\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}_2$	148,27	0,2	1,35	0,10
SiO <sub>2</sub> NP	$\text{SiO}_2$	60	0,2	3,33	0,25

Para calcular la Fórmula general de la mezcla, se debe multiplicar el índice de cada átomo en las Fórmulas individuales por sus respectivas fracciones molares. A continuación, para la mezcla, se tomará una suma de los índices fraccionados cuando se produzcan índices similares (normalmente para los grupos etoxi).

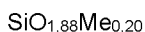
55

Nota: La suma de todas las fracciones de Si siempre será igual a 1 en la Fórmula general de la mezcla, en virtud del método de cálculo (la suma de todas las fracciones molares del Si da como resultado 1).

## ES 3 003 111 T3



5 Para transformar la Fórmula sin reaccionar en una Fórmula reaccionada, simplemente divida el índice de TODOS los grupos hidrolizables por 2 y, a continuación, agréguelos (con cualquier grupo de oxígeno preexistente, si corresponde) para obtener el silano completamente reaccionado.



10 En este caso, el resultado esperado es  $\text{SiO}_{1,9} \text{Me}_{0,2}$ , ya que la suma de todos los índices debe seguir la siguiente Fórmula:

$$A + B/2 = 2,$$

15 donde A es el índice de átomos de oxígeno y B es la suma de todos los índices no hidrolizables. Se produce un pequeño error al redondear al alza durante los cálculos y debe corregirse. El índice del átomo de oxígeno se reajusta entonces para satisfacer esta Fórmula.

20 Por lo tanto, la Fórmula final es  $\text{SiO}_{1,9} \text{Me}_{0,2}$ , y la relación en peso de materia orgánica se calcula a continuación:

$$\text{Relación de peso} = (0,20 \cdot 15) / (28 + 1,9 \cdot 16 + 0,20 \cdot 15) = 4,9 \%$$

### Caso general:

25 Las Fórmulas anteriores se pueden generalizar considerando la valencia del metal o semimetal M, dando así las siguientes Fórmulas modificadas:



30 y utilizando un método similar pero teniendo en cuenta la valencia V para el metal respectivo.

35 No debe entenderse que las dimensiones y los valores descritos en la presente descripción estén estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En vez de eso, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada una de tales dimensiones signifique tanto el valor mencionado como un intervalo funcionalmente equivalente en torno a ese valor. Por ejemplo, se pretende que una dimensión descrita como “40 mm” signifique “aproximadamente 40 mm”.

### Ejemplos

40 Se evaluó el impacto de la presencia frente a la ausencia de una película soluble en agua de alcohol polivinílico sobre el rendimiento (en nmol/l) del espacio libre del perfume en telas húmedas sobre telas de algodón y poliéster para determinar una composición detergente líquida para lavado de ropa, adecuada para su uso en artículos de dosis unitaria solubles en agua, que comprendía cápsulas de perfume a base de cubierta de sílice según la invención, y se comparó con el impacto de la misma composición detergente líquida para lavado de ropa, pero que comprendía de forma variable cápsulas de perfume a base de cubierta de poliacrilato fuera del alcance de la invención, siguiendo el método de ensayo descrito en la presente descripción.

50 Materiales de partida:

### Composición detergente líquida

55 Se prepararon las composiciones detergentes líquidas que tenían las formulaciones proporcionadas en la Tabla 1 a escala de laboratorio mediante la mezcla normal de los materiales de partida individuales a temperatura ambiente en un proceso por lotes. El ejemplo inventivo 1 comprende cápsulas de perfume basadas en una cubierta de sílice según la invención, mientras que el ejemplo comparativo 1 comprende cápsulas de perfume basadas en una cubierta de poliacrilato fuera del alcance de la invención.

60 Tabla 1: Composición detergente líquida

Ingredientes (Todos los niveles son en porcentaje en peso de la composición).	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo comparativo 1
HLAS	26,5	26,5
C12- C14 AE3S	7,7	7,7
Ácido graso C12-18	8,9	8,9

## ES 3 003 111 T3

Alcohol C12-14 etoxilado 7 EO	1,5	1,5
Ácido cítrico	0,7	0,7
Enzima proteasa	0,05	0,05
Enzima amilasa	0,01	0,01
Poliamina de ion híbrido (1)	1,5	1,5
Polietilenimina etoxilada (PEI 600 EO20)	1,5	1,5
HEDP	0,7	0,7
Agente abrillantador (FWA 49)	0,3	0,3
Supresor de las jabonaduras de silicona	0,3	0,3
1,2-propanodiol	13,4	13,4
Glicerina	4,9	4,9
MEA	8,0	8,0
K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	0,1
MgCl <sub>2</sub>	0,13	0,13
Aceite de ricino hidrogenado	0,15	0,15
Cápsulas de perfume a base de cubierta de sílice (2) (3)	1,8	-
Cápsulas de perfume a base de cubierta de poliacrilato (2) (3)	-	1,8
Agua y componentes minoritarios	Añadir hasta 100	Añadir hasta 100
(1) Lutensit Z96: Hexametildiamina sulfatada cuaternizada etoxilada de ion híbrido, de BASF		
(2) detalles: consulte la sección de cápsulas de perfumes a continuación		
(3) como % de perfume encapsulado		

### Cápsulas de perfume

5 Los dos tipos de cápsulas de perfume añadidas a las respectivas composiciones detergentes líquidas de la Tabla 1 se sintetizaron de acuerdo con las rutas de síntesis que se describen a continuación.

### Cápsulas de perfume a base de cubierta de sílice

10 La fase oleosa se prepara mezclando y homogeneizando (o incluso disolviendo si todos los compuestos son miscibles) un precursor no hidrolítico con una composición de perfume (una parte del precursor no hidrolítico por dos partes de la composición de perfume). La fase acuosa se prepara añadiendo Aerosil 300 al 1,25 % en peso (disponible de Evonik) en una solución acuosa de HCl 0,1 M, dispersada en un baño de ultrasonidos durante al menos 30 minutos.

15 Una vez que cada fase se prepara por separado, se combinan (una parte de la fase oleosa por cuatro partes de agua) y la fase oleosa se dispersa en la fase acuosa con la herramienta de mezcla IKA ultraturrax S25N-10G a 13400 RPM por 1 minuto. Una vez que se completa la etapa de emulsificación, la emulsión resultante se cura con el siguiente perfil de temperatura: 4 h a 22 °C, 16 h a 50 °C y 96 h a 70 °C. Para depositar un segundo componente de la cubierta, las cápsulas reciben un tratamiento posterior con una solución del segundo componente de la cubierta: la suspensión se diluye 2 veces en HCl 0,1 M y se trata con una adición controlada (40 µl por minuto, 0,16 ml por g de suspensión) de una solución acuosa de silicato de sodio al 10 % en peso, usando un reactor agitador magnético suspendido a 250 RPM, a 22 °C. El pH se mantiene constante a pH 7 usando un HCl 1 M (solución acuosa). Una vez finalizada la infusión de la solución del segundo componente de la cubierta, las cápsulas se centrifugan durante 10 minutos a 2500 RPM y se vuelven a dispersar en agua desionizada. Las cápsulas resultantes comprenden un primer componente de cubierta a base de sílice y un segundo componente de cubierta. Según la presente descripción, el tamaño medio es de 29,22 µm y el CoV del 38 %.

25

### Síntesis de precursores no hidrolíticos

30 Se añaden 1000 g de tetraetoxisilano (TEOS, disponible de Sigma Aldrich) a un matraz de fondo redondo limpio y seco equipado con una barra de agitación y un aparato de destilación en atmósfera de nitrógeno. Se añaden 490 ml de anhídrido acético (disponible de Sigma Aldrich) y 5,8 g de Tetraquis(trimetilsiloxi)titanio (disponible de Gelest) y los contenidos del matraz se agitan durante 28 horas a 135 °C. Durante este tiempo, el acetato de etilo generado por la reacción de los grupos etoxisilano con anhídrido acético se separa mediante destilación. El matraz de reacción se enfría a temperatura ambiente y se coloca en un evaporador rotatorio (Buchi Rotovapor R110), que se usa junto con un baño de agua y una bomba de vacío (Welch 1402 DuoSeal) para eliminar cualquier disolvente y los compuestos volátiles restantes. El polietoxisilano (PEOS) generado es un líquido viscoso amarillo con las siguientes especificaciones que se encuentran en la Tabla 2. Se puede variar la relación de TEOS a anhídrido acético para controlar los parámetros presentados en la Tabla 2.

35

Tabla 2.

Parámetros de PEOS	Resultados
Grado de ramificación (DB)	0,26
Peso molecular (Mw)	1,2
Índice de polidispersidad (PDI)	3,9

#### Cápsulas de perfume a base de cubierta de poliacrilato

5 Se preparó una población de cápsulas de perfume que comprendían una cubierta de poliacrilato, que encapsulaba la misma composición de perfume que las cápsulas de perfume a base de cubierta de sílice anteriores, de acuerdo con los encapsulados preparados según los procesos descritos en la publicación US-2011/0268802.

#### 10 Síntesis de PEOS no hidrolítica:

Se añadieron 1000 g de TEOS (disponible de Sigma Aldrich) a un matraz de fondo redondo limpio y seco equipado con una barra de agitación y un aparato de destilación en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron 564 g de anhídrido acético (disponible de Sigma Aldrich) y 5,9 g de Tetraquis(silóxido de trimetilo) titanio (disponible de Gelest, Sigma Aldrich) y se calentó el contenido del matraz a 135 °C con agitación. La temperatura de reacción se mantuvo a 135 °C con agitación vigorosa durante 30 horas, durante las cuales el éster orgánico generado por la reacción de los grupos alcoxisilano con anhídrido acético se separó por destilación junto con los ésteres orgánicos adicionales generados por la condensación de grupos acetato de sililo con otros grupos de alcoxisilano que se produjeron cuando se generó el polietoxisilano (PEOS). El matraz de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se colocó en un evaporador rotatorio (Buchi Rotovapor R110), usado junto con un baño de agua y una bomba de vacío (Welch 1402 DuoSeal) para eliminar cualquier disolvente restante. El grado de ramificación (DB), el peso molecular (Mw) y el índice de polidispersidad (PDI) del polímero PEOS sintetizado fueron respectivamente de 0,42, 2,99 y 2,70.

#### 25 Síntesis de cápsulas:

Se prepararon cinco lotes siguiendo el procedimiento siguiente, y tras la etapa de curado, los 5 lotes se combinaron para producir una suspensión combinada:

30 Se preparó la fase oleosa mezclando y homogeneizando (o incluso disolviendo si todos los compuestos son miscibles) 3 g del precursor de PEOS sintetizado anteriormente con 2 g de un agente beneficioso y/o un modificador del núcleo, en este caso un aceite de fragancia. Se prepararon 100 g de fase acuosa mezclando 0,5 g de NaCl, 3,5 g de sílice pirógena Aerosil 300 de Evonik y 96 g de agua desionizada. La sílice pirolizada se dispersó en la fase acuosa con un IKA ultra-turrax (S25N) a 20.000 RPM durante 15 minutos.

35 Una vez que se preparó cada fase por separado, se dispersaron 5 g de la fase oleosa en 16 g de la fase acuosa con un mezclador IKA Ultra-Turrax (S25N-10g) a 25.000 RPM durante 5 minutos para alcanzar el diámetro medio deseado de las gotas de aceite. Después, el pH se llevó a 1 usando HCl 0,1 M añadido gota a gota. Una vez que se completó la etapa de emulsificación, la emulsión resultante se dejó reposar sin agitación durante 4 horas a temperatura ambiente, y a continuación 16 horas a 90 °C hasta que se produjo un curado suficiente para que las cápsulas no colapsaran. Los cinco lotes se combinaron tras la etapa de curado, para obtener una suspensión de cápsulas combinada.

45 Para depositar un segundo componente de cubierta, la suspensión de cápsulas combinada recibió un tratamiento posterior con una solución del segundo componente de cubierta. 50 g de la suspensión combinada se diluyeron con 50 g de HCl 0,1 M (solución acuosa). El pH se ajustó a 7 usando NaOH (solución acuosa) 1 M añadido gota a gota. A continuación, la suspensión diluida se trató con una adición controlada (40 µl por minuto) de la solución precursora del segundo componente de la cubierta (20 ml de un 15 % en peso de silicato de sodio (solución acuosa)), usando un reactor agitador magnético suspendido a 300 RPM, a temperatura ambiente. El pH se mantuvo constante a pH 7 mediante la infusión continua de soluciones de HCl (solución acuosa) 1,6 M y NaOH (solución acuosa) 1 M. A continuación, las cápsulas se centrifugaron durante 10 minutos a 2500 RPM. Se descartó el sobrenadante y las cápsulas se volvieron a dispersar en agua desionizada.

55 Para comprobar si las cápsulas colapsan, se diluyó la suspensión 10 veces en agua desionizada. Las gotas de la dilución posterior se añadieron a un microportaobjetos para microscopía y se dejaron secar durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, las cápsulas secas se observaron bajo un microscopio óptico mediante transmisión de luz para evaluar si las cápsulas habían conservado su forma esférica (sin el uso de un portaobjetos). Las cápsulas sobrevivieron al secado y no colapsaron. El diámetro medio ponderado en volumen de las cápsulas medidas fue de 5,3 µm con un CoV del 46,2 %. El porcentaje de contenido orgánico en la cubierta fue del 0 %.

Película de alcohol polivinílico

5 El alcohol polivinílico utilizado fue una mezcla de homopolímero de alcohol polivinílico y copolímero de alcohol polivinílico aniónico, tal como se recibió de la empresa MonoSol y se usó en las cápsulas 3 en 1 Ariel, disponibles comercialmente en el Reino Unido en julio de 2020.

Método de ensayo del rendimiento del espacio libre de un perfume para tela húmeda:

10 Se ensayaron las composiciones de los ejemplos inventivo y comparativo de la Tabla 1 para determinar el rendimiento del espacio libre del perfume para tela húmeda, tanto en presencia como en ausencia de la película a base de alcohol polivinílico. Los tejidos lavados se analizaron en la fase húmeda con un GCMS para obtener un espacio libre de tejido húmedo (WFHS) para las materias primas de perfume individuales.

Preparación de muestras de tela

15 El método de tratamiento de una tela incluye el uso de una lavadora comercial, tal como una Miele Honeycomb Care W1724, u otra máquina similar que utilice los ajustes estándar de la máquina (programa de ciclo corto de algodón a 40 °C, 1200 RPM durante 1 hora y 14 minutos con agua con una dureza de 2,5 mmol/l). La composición de la tela en la lavadora consiste en telas de ensayo de algodón con rizo y poliéster y una carga de lastre estándar que consiste en una mezcla de polialgodón y algodón, con un total de 3 kilogramos. Los tratamientos de polímero de alcohol polivinílico soluble en agua y detergente se aplican al tambor de la máquina en el nivel designado: 22,6 g de composición detergente, con y sin la película de alcohol polivinílico soluble en agua, dosificándose la película de alcohol polivinílico soluble en agua (0,03 g) como un artículo de dosis unitaria de 3 compartimentos vacíos parecido a la Figura 1, por ejemplo, parecido al diseño del artículo de dosis unitaria disponible comercialmente en el Reino Unido en julio de 2020)

Análisis del espacio libre

30 Los trazadores de telas húmedas se sometieron inmediatamente después del ciclo de lavado a un análisis del espacio libre del perfume. Se analizaron 6 réplicas de cada tipo de trazador por ensayo de lavado mediante GC/MS rápida del espacio libre. Se transfirieron alícuotas de 4x4 cm de los trazadores de tela a viales de espacio libre de 25 ml. Las muestras de tela se equilibraron durante 10 minutos a 65 °C. Se tomó una muestra del espacio libre por encima de los tejidos mediante un abordaje con SPME (50/30 µm de DVB/Carboxen/PDMS) durante 5 minutos. La fibra SPME se desorbió posteriormente en línea térmicamente al GC. Los analitos se analizaron mediante GC/MS rápida en modo de barrido completo. Se utilizó la extracción de iones de las masas específicas de las materias primas de perfume para calcular la respuesta de espacio libre total (expresada en nmol/l) por encima de las piezas ensayadas.

Resultados de los ensayos

40 La Tabla 3 resume la respuesta del espacio libre total del perfume sobre los trazadores de algodón de rizo húmedo, así como el efecto de pérdida/ganancia de espacio libre variable único tras la adición de alcohol polivinílico, para las cápsulas con cubierta de sílice según la invención y las cápsulas con cubierta de poliacrilato fuera del alcance de la invención. La Tabla 4 resume la respuesta del espacio libre total sobre los trazadores de telas de poliéster húmedas, así como el efecto de pérdida/ganancia de espacio libre variable único tras la adición de alcohol polivinílico, para las cápsulas con cubierta de sílice según la invención y las cápsulas con cubierta de poliacrilato fuera del alcance de la invención.

50 Los datos muestran claramente el impacto positivo de la película de alcohol polivinílico en el espacio libre de perfume sobre el trazador de la tela de algodón con rizo cuando se combina con cápsulas de cubierta de sílice (+56 % de espacio libre total), mientras que muestran un impacto negativo de la película de alcohol polivinílico cuando se combina con cápsulas de cubierta de poliacrilato (-16 % de espacio libre total). En los trazadores de telas de poliéster, se ha observado un impacto neutro de la película de alcohol polivinílico cuando se combina con cápsulas de cubierta de sílice (+1 % de espacio libre total), mientras que nuevamente se observa un impacto negativo de la película de alcohol polivinílico cuando se combina con cápsulas de cubierta de poliacrilato (-23 % de espacio libre total). Como resultado neto, si bien las cápsulas de perfume a base de sílice según la invención tienen un rendimiento intrínsecamente inferior en vista del espacio libre del perfume en fase húmeda en comparación con las cápsulas de perfume a base de poliacrilato, debido al sorprendente impacto sinérgico opuesto en el espacio libre del perfume en fase húmeda con alcohol polivinílico, esta brecha de rendimiento intrínseca en el espacio libre del perfume en fase húmeda se ha reducido significativamente al formular estas cápsulas de perfume según la invención dentro de una película de alcohol polivinílico soluble en agua que comprende un artículo de dosis unitaria (-27 % frente a -61 % en algodón, -8 % frente al -31 % en poliéster).

## ES 3 003 111 T3

Tabla 3. Espacio libre total de la tela húmeda (en nmol/l) sobre la tela de algodón.

Ejemplos	Descripción	HS total (nmol/l)	Impacto de la película de PVA	Impacto del tipo de cápsula
Comparativo 1	Cubierta de sílice	116,4	SÍLICE REF	-61 %
Invencción 1	Cubierta de sílice + película de PVA	181,1	+56 %	-27 %
Comparativo 2	Cubierta de poliacrilato (PAC)	295,3	PAC REF	REF sin PVA
Comparativo 3	Cubierta de poliacrilato + película de PVA	248,6	-16 %	REF con PVA

Tabla 4. Espacio libre total de la tela húmeda (en nmol/l) sobre la tela de poliéster.

5

Ejemplos	Descripción	HS total (nmol/l)	Impacto de la película de PVA	Impacto del tipo de cápsula
Comparativo 1	Cubierta de sílice	86,9	REF	-31 %
Invencción 1	Cubierta de sílice + PVA	88,2	+1 %	-8 %
Comparativo 2	Cubierta de poliacrilato	125,2	REF	REF sin PVA
Comparativo 3	Cubierta de poliacrilato + PVA	96,0	-23 %	REF con PVA

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua, en donde el artículo de dosis unitaria soluble en agua comprende una película de alcohol polivinílico soluble en agua y una composición detergente para lavado de ropa, en donde la película soluble en agua encierra la composición detergente para lavado de ropa, en donde la composición detergente para lavado de ropa comprende cápsulas, en donde las cápsulas tienen un núcleo y una cubierta y en donde la cubierta rodea el núcleo;

en donde el núcleo comprende un material hidrófobo, preferiblemente en donde el material hidrófobo comprende al menos una materia prima de perfume;  
 en donde la cubierta comprende entre 90 % y 100 %, preferiblemente entre 95 % y 100 %, más preferiblemente entre 99 % y 100 % en peso de la cubierta de un material inorgánico.

2. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según la reivindicación 1, en donde el material inorgánico de la cubierta comprende un material seleccionado de óxido metálico, óxidos semimetálicos, metales, minerales o las mezclas de los mismos, preferiblemente materiales seleccionados entre SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, arcilla, oro, plata, hierro, níquel, cobre o una mezcla de los mismos, más preferiblemente seleccionados entre SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> o las mezclas de los mismos, con máxima preferencia SiO<sub>2</sub>.

3. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cubierta comprende (a) un primer componente de cubierta que comprende una capa condensada y una capa de nanopartículas, donde la capa condensada comprende un producto de condensación de un precursor, y donde la capa de nanopartículas comprende nanopartículas inorgánicas, y donde la capa condensada se dispone entre el núcleo y la capa de nanopartículas, y (b) un segundo componente de cubierta que rodea el primer componente de cubierta, donde el segundo componente de cubierta rodea la capa de nanopartículas.

4. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las cápsulas se caracterizan por uno o más de los siguientes:

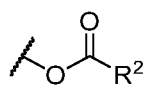
- (a) un diámetro medio de cápsula ponderado en volumen de 10 μm a 200 μm, preferiblemente de 10 μm a 190 μm;
- (b) un espesor promedio de la cubierta de 170 nm a 1000 nm;
- (c) una relación volumétrica entre núcleo y cubierta de aproximadamente 50:50 a 99:1, preferiblemente de 60:40 a 99:1, más preferiblemente de 70:30 a 98:2, aún más preferiblemente de 80:20 a 96:4;
- (d) el primer componente de cubierta comprende no más del 5 % en peso, preferiblemente no más del 2 % en peso, más preferiblemente el 0 % en peso, de contenido orgánico, en peso del primer componente de cubierta; o
- (e) una mezcla de los mismos.

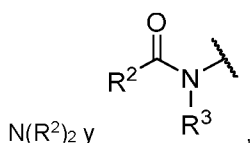
5. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según la reivindicación 3, en donde el precursor comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en la Fórmula (I), la Fórmula (II) o una mezcla de las mismas,

en donde la Fórmula (I) es (M<sup>v</sup>O<sub>z</sub>Y<sub>n</sub>)<sub>w</sub>,  
 en donde la Fórmula (II) es (M<sup>v</sup>O<sub>z</sub>Y<sub>n</sub>R<sup>1p</sup>)<sub>w</sub>,

en donde para la Fórmula (I), la Fórmula (II) o la mezcla de las mismas:

cada M se selecciona independientemente del grupo que consiste en silicio, titanio, y aluminio,  
 v es el número de valencia de M y es 3 o 4,  
 z es de 0,5 a 1,6,

cada Y se selecciona independientemente entre -OH, -OR<sup>2</sup>, halógeno, , -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>2</sup>,



- en donde  $R^2$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , un alquileo  $C_1$  a  $C_{20}$ , un arilo  $C_6$  a  $C_{22}$  o un heteroarilo de 5-12 miembros, en donde el heteroarilo comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S;
- 5 en donde  $R^3$  es H, alquilo  $C_1$  a  $C_{20}$ , alquileo  $C_1$  a  $C_{20}$ , arilo  $C_6$  a  $C_{22}$  o heteroarilo de 5-12 miembros, en donde el heteroarilo comprende de 1 a 3 heteroátomos del anillo seleccionados entre O, N y S; w es de 2 a 2000;
- en donde para la Fórmula (I), n es de 0,7 a (v-1); y  
 en donde para la Fórmula (II), n es de 0 a (v-1);
- 10 cada  $R^1$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en: un alquilo  $C_1$  a  $C_{30}$ ; un alquileo  $C_1$  a  $C_{30}$ ; un alquilo  $C_1$  a  $C_{30}$  sustituido con un miembro seleccionado del grupo que consiste en un halógeno,  $-OCF_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-OH$ ,  $-OCN$ ,  $-NCO$ , alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrilóilo,  $-CO_2H$ ,  $-C(O)$ -alquilo,  $-C(O)O$ -arilo y  $-C(O)O$ -heteroarilo; y un alquileo  $C_1$  a  $C_{30}$  sustituido con un miembro seleccionado del grupo que consiste en un halógeno,  $-OCF_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-OH$ ,  $-OCN$ ,  $-NCO$ , alcoxi, epoxi, amino, mercapto, acrilóilo,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)O$ -alquilo,  $-C(O)O$ -arilo y  $-C(O)O$ -heteroarilo; y
- 15 p es un número que es mayor que cero y llega hasta pmáx,  
 en donde  $pmáx = 60 / [9 * Mw(R^1) + 8]$ ,  
 en donde  $Mw(R^1)$  es el peso molecular del grupo  $R^1$ .
- 20 6. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según la reivindicación 5, en donde el precursor comprende;
- a.al menos un compuesto según la Fórmula (I), preferiblemente en donde el precursor esté exento de compuestos según la Fórmula (II); o
- 25 b.al menos un compuesto según la Fórmula (II).
7. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según las reivindicaciones 5 y 6 en donde uno de los compuestos de la Fórmula (I), la Fórmula (II) o ambas se caracteriza por uno o más de los siguientes:
- 30 (a)un peso molecular promedio en peso (Mw) equivalente de poliestireno, tal como se define en la presente descripción, de aproximadamente 700 Da a aproximadamente 30.000 Da;
- (b)un grado de ramificación tal como se define en la presente descripción de 0,2 a 0,6;
- (c)un índice de polidispersidad del peso molecular tal como se define en la presente descripción de 1 a 20; o
- 35 (d)una mezcla de los mismos.
8. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según las reivindicaciones 5 a 7, en donde para la Fórmula (I), la Fórmula (II) o ambas, M es silicio.
9. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según las reivindicaciones 5 a 8, en donde para la Fórmula (I), la Fórmula (II) o ambas, Y es OR, en donde R se selecciona entre un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, preferiblemente un grupo etilo.
- 40 10. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en donde las nanopartículas inorgánicas del primer componente de la cubierta comprenden al menos una de las nanopartículas metálicas, nanopartículas minerales, nanopartículas de óxido metálico o nanopartículas de óxido semimetálico o una mezcla de las mismas,
- 45 preferiblemente en donde las nanopartículas inorgánicas comprenden uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CaCO_3$ , arcilla, plata, oro, cobre o una mezcla de los mismos,
- 50 más preferiblemente en donde las nanopartículas inorgánicas comprenden uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ , arcilla o una mezcla de los mismos.
11. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en donde el segundo componente inorgánico de la cubierta comprende al menos uno de  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , hierro, plata, níquel, oro, cobre, arcilla o una mezcla de los mismos, preferiblemente al menos uno de  $SiO_2$  o  $CaCO_3$  o una mezcla de los mismos, más preferiblemente  $SiO_2$ .
- 55 12. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente para lavado de ropa comprende las cápsulas en una cantidad de 0,05 % a 20 %, preferiblemente de 0,05 % a 10 %, más preferiblemente de 0,1 % a 5 %, con máxima preferencia de 0,2 % a 3 % en peso de la composición detergente para lavado de ropa.
- 60 13. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente para lavado de ropa es una composición detergente líquida para lavado de ropa
- 65

## ES 3 003 111 T3

que comprende entre 1 % y 20 %, preferiblemente entre 5 % y 15 % en peso de agua de la composición detergente líquida para lavado de ropa.

- 5 14. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente para lavado de ropa comprende un perfume no encapsulado.
- 10 15. Un artículo de dosis unitaria soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película soluble en agua comprende un homopolímero de alcohol polivinílico o un copolímero de alcohol polivinílico, preferiblemente un copolímero de alcohol polivinílico aniónico, o una mezcla de homopolímeros de alcohol polivinílico y/o copolímeros de alcohol polivinílico, preferiblemente copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos, más preferiblemente, la película soluble en agua comprende un copolímero de alcohol polivinílico aniónico, aún más preferiblemente seleccionado de copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos sulfonados y carboxilados, especialmente copolímeros de alcohol polivinílico aniónicos carboxilados, con máxima preferencia, la película soluble en agua comprende una mezcla de un homopolímero de alcohol polivinílico y un copolímero de alcohol polivinílico aniónico carboxilado.
- 15

Figura 1

