

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 289 571**

51 Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2004 E 04798044 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **27.08.2014 EP 1694810**

54 Título: **Gránulos detergentes y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

19.12.2003 EP 03079123

24.06.2004 EP 04076847

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

16.12.2014

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BOEREFIJN, RENEE y

GOEDENDORP, PIETER LEENDERT

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 289 571 T5

DESCRIPCIÓN

Gránulos detergentes y procedimiento para su preparación

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones detergentes granuladas que comprenden un perfume encapsulado.

10 Antecedentes de la invención

Es conocida la incorporación de perfumes en composiciones detergentes granuladas, en la forma de las denominadas "microcápsulas". Una forma conocida de microcápsula consiste en microcápsulas de melamina-urea-formaldehído que tienen un núcleo de perfume. Los modernos gránulos de detergentes de densidad aparente elevada son convencionalmente preparados mediante mezcla mecánica y densificación del tensioactivo y otros componentes (que incluyen habitualmente un mejorador de la detergencia) en la forma del producto final o para preparar un adyuvante concentrado previamente granulado, al que pueden ser dosificados posteriormente uno o más de otros ingredientes. Sin embargo, para incorporar microcápsulas de perfume en el material que está siendo aglomerado de esta forma, se ha encontrado que se producen varios aspectos negativos, como la escasa capacidad de dispersión, con la posterior pérdida mecánica, residuos no deseables e ineficacia del producto (desde el punto de vista del suministro del perfume).

La adición en seco de las microcápsulas tiende a dar lugar a aglomerados sueltos de las cápsulas, que son seguidamente difíciles de dispersar por toda la composición sin usar fuerzas de cizallamiento significativas, que dan lugar a posteriores pérdidas apreciables de perfume.

Otra vía alternativa de dejar caer las microcápsulas en el resto de la composición en una cinta transportadora tiende también a dar lugar a la formación no deseable de agregados.

Este problema ha sido resuelto ahora incorporando el perfume encapsulado en una suspensión y pulverizando la suspensión sobre una composición en polvo (preferentemente previamente granulada) que comprende uno o más ingredientes convencionales de las composiciones detergentes. Esto da lugar a los denominados gránulos de detergentes "en capas" que comprenden un núcleo funcional del (o de los) ingrediente(s) detergente(s) convencional(es) y una capa externa que comprende el perfume encapsulado.

La denominada "formación de capas" de gránulos de detergentes es bien conocida en la técnica, habitualmente en el contexto de añadir un "agente formador de capas" (habitualmente, un aluminosilicato) en la etapa final del procedimiento de granulación mecánica de secado sin aspersion para detergentes, por ejemplo, como se describe en la publicación "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, 1987, pág., 411-413. Esto se hace habitualmente para mejorar las propiedades de flujo del producto y/o para regular la distribución del tamaño de los gránulos durante el procedimiento de aglomeración.

Los perfumes encapsulados son bien conocidos en la técnica, véanse, por ejemplo, los documentos WO 03/089109, WO 91/13143, EP 0397245, US 5188753, DD 295761, EP 14077753, EP 1407754 y EP 1388585. El uso de microcápsulas de perfume en revestimientos de lacas para aplicar a materiales de madera es conocido a partir del documento JP 6329953 A.

Definición de la invención

50 Un primer aspecto de la presente invención proporciona un producto detergente granulado que comprende gránulos revestidos que comprenden un núcleo funcional que comprende tensioactivos, en que los gránulos revestidos comprenden adicionalmente hasta 10% en peso de un revestimiento que comprende perfume encapsulado, como se especifica adicionalmente en la reivindicación 1.

55 Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un producto detergente granulado, en que el procedimiento comprende:

(i) proporcionar una composición detergente en polvo y/o granulada que comprende uno o más agentes detergentes seleccionados entre tensioactivos, materiales suavizantes y mejoradores de la detergencia;

60 (ii) preparar una suspensión que comprende agua y un perfume encapsulado;

(iii) pulverizar la composición detergente con dicha suspensión para formar gránulos revestidos.

65 El producto resultante de este procedimiento puede cumplir, por ejemplo, los requisitos del primer aspecto de la presente invención.

Para evitar cualquier confusión, debe apreciarse que la expresión “producto detergente granulado” abarca productos detergentes para la limpieza y/o acondicionado de una carga de lavandería. Consecuentemente, la expresión “agentes desensivos”, como se usa en el segundo aspecto de la invención, abarca también materiales suavizantes.

5

Descripción detallada de la invención

Para evitar cualquier duda, el término “granulado” para los fines de la presente invención, significa un gránulo que comprende una pluralidad de ingredientes que tienen, por ejemplo, una estructura microcristalina compleja porosa que puede ser formada secando por aspersion un aglomerado de partículas individuales (cristalinas o amorfas) que pueden ser formadas secando por aspersion o por granulacion mecánica (normalmente mezcladura/densificación).

10

En el procedimiento de la presente invención, la suspensión es aplicada en una cantidad tal que el revestimiento sobre los gránulos constituya hasta un 10% en peso de esos gránulos. Sin embargo, preferentemente, las partículas revestidas constituyen hasta 5%, más preferentemente, 2,5% o 2%, todavía más preferentemente hasta 1% en peso o incluso hasta 0,75% o 0,5% en peso del revestimiento.

15

Es preferido también incorporar algún perfume no encapsulado en la suspensión, preferentemente en una cantidad de 0,0001% a 50%, más preferentemente de 25% a 50% en peso de la suspensión o, preferentemente, en una relación en peso de perfume sin encapsular a las cápsulas de perfume de 1:10 a 1:1, más preferentemente de 1:2 a 1:1.

20

Otras formas de incorporar perfume sin encapsular son combinar los gránulos revestidos con perfume o pulverizarlo sobre los gránulos acabados, de forma anterior o simultánea a la aplicación de la suspensión.

25

También preferentemente, es incluido un modificador de la viscosidad en la forma de un lubricante, como glicerol, en la suspensión, para facilitar el bombeo y atomización.

Preferentemente, el diámetro medio de partículas $d_{3,2}$ de los gránulos revestidos de detergente es de 100 μm a 2000 μm , preferentemente 180 μm a 1400 μm , más preferentemente de 500 μm a 710 μm .

30

El perfume encapsulado

Un cierto número de perfumes en capsulados adecuados para uso en composiciones detergentes están disponibles en el comercio. Un tipo preferido de esta cápsula está en la forma de microcápsulas de melamina-urea-formaldehído, disponibles en las empresas 3M Corporation o BASF.

35

El perfume encapsulado es preferentemente dispersado en la suspensión (que comprende agua) en una cantidad de 5% a 80%, más preferentemente de 40% a 80% en peso de la suspensión.

40

El aparato de granulacion

El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferentemente en un granulador mecánico, lo más preferentemente una máquina de cizallamiento bajo o moderado. Un mezclador/granulador de cizallamiento bajo o moderado tiene a menudo una acción de agitación y/o una acción de corte que se hacen funcionar independientemente una de otra. Los tipos preferidos de mezcladores/granuladores de cizallamiento bajo o moderado son mezcladores de las series Fukae® FS-G, la serie Diosna® V de la empresa Fierks & Sohne, Alemania; Pharma Matrix® de la empresa T.K. Fielder Ltd, Inglaterra. Otros mezcladores que son adecuados para uso en el procedimiento de la invención son la serie Fuji® VG-C de la empresa Fuji Sangyo Co., Japón; Roto® de la empresa Zanchetta & Co. srl, Italia y el granulador Schugi® Flexomix.

45

50

Otro posible granulador de bajo cizallamiento es uno del tipo de fluidización de gas, que comprende una zona de fluidización en la que el aglutinante líquido es pulverizado en el interior y sobre el agente neutralizante sólido. Sin embargo, puede ser usado también un mezclador/granulador de cubeta de bajo cizallamiento. Cuando el granulador de bajo cizallamiento es del tipo de fluidización de gas, puede ser preferible a veces usar una instalación del tipo provisto con un lecho de vibración. Este puede ser preferible si la carga de contenido de la suspensión va a ser baja y cuando se requiera un secado. Un calentamiento suave del aire de fluidización es preferido para evitar una liberación prematura del perfume.

55

Si el granulador de bajo cizallamiento es del tipo de fluidización de gas, entonces el aglutinante líquido puede ser pulverizado desde por encima y/o por debajo y/o en el interior del medio del material fluidizado.

60

Si se usa un granulador de fluidización de gas como el granulador de bajo cizallamiento, entonces se hace funcionar preferentemente a una velocidad superficial del aire de aproximadamente 0,1-2,0 ms^{-1} , bajo una presión relativa positiva o negativa y con una temperatura de entrada del aire que varía en el intervalo de -10° o 5°C hasta 80°C o, en algunos casos, hasta 200°C. Es normal una temperatura de funcionamiento dentro del lecho desde temperatura

65

ambiente hasta 60°C. Dependiendo del procedimiento, puede ser ventajoso variar la temperatura (hacia arriba y/o hacia abajo, durante al menos parte del procedimiento).

Características de la composición

5 El núcleo de los gránulos del granulado preparados mediante un procedimiento según la presente invención contiene al menos un tensioactivo. Tal ingrediente puede ser adicionalmente incorporado en el revestimiento, a través de la suspensión.

10 Además, cualquier granulado según la presente invención puede ser incorporado en una composición detergente como una composición detergente en forma de partículas que comprende uno o más materiales posteriormente dosificados. Opcionalmente, cualquier granulado o composición detergente en forma de partículas según cualquier aspecto de la presente invención puede estar comprimido en forma de una pastilla mediante una técnica conocida como, por ejemplo, una pastilla que comprende también un disgregante. Esta pastilla constituye un aspecto adicional de la invención. Los formatos/tratamientos adecuados para pastillas son descritos, por ejemplo, en los documentos: 15 EP 1.371.729, EP 1.405.900, EP 1.382.268, EP 1.375.636, EP 1.405.901, EP 1.405.902, EP 1.418.224 y WO 03/104380.

20 Para evitar cualquier confusión, debe apreciarse que la expresión composición detergente en forma de partículas abarca composiciones detergentes en forma de partículas para la limpieza y/o acondicionado de una carga de lavandería. Consecuentemente, las composiciones detergentes en forma de partículas pueden incluir tensioactivos, mejoradores de la detergencia, materiales suavizantes y otros ingredientes como se describen con posterioridad.

Tensioactivos

25 Los tensioactivos adecuados son seleccionados entre uno o más tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, de iones híbridos y anfóteros. En general, los tensioactivos adecuados incluyen los generalmente descritos en la publicación "Surface Active Agents and Detergents" Vol. I de Schwartz y Perry. Si se desea, puede estar presente también un jabón derivado de ácidos grasos saturados o insaturados que tengan, por ejemplo, C₁₀ a C₁₈ átomos de 30 carbono.

El tensioactivo aniónico puede comprender realmente uno o más compuestos tensioactivos aniónicos diferentes. Los tensioactivos aniónicos preferidos son alquilbenceno-sulfonatos, particularmente los denominados alquilbenceno-sulfonatos lineales que tienen una longitud de la cadena alquílica de C₈-C₁₅. Es preferido que el nivel del alquilbenceno-sulfonato lineal sea de 0% en peso a 30% en peso, más preferentemente 1% en peso a 25% en peso, 35 lo más preferentemente de 2% en peso a 15% en peso.

Los granulados de la invención pueden contener de forma adicional o alternativa otros tensioactivos aniónicos en cantidades adicionales para los porcentajes anteriormente indicados. Los tensioactivos aniónicos adecuados son 40 bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen alquil-sulfatos primarios y secundarios, particularmente alquil-sulfatos primarios de C₈-C₁₅; alquil-éter-sulfatos; olefino-sulfonatos, alquil-xileno-sulfonatos; dialquil-sulfosuccinatos y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos. Son generalmente preferidas las sales de sodio.

Los granulados de la invención pueden contener también un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos que 45 pueden ser usados incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos de C₈-C₂₀ etoxilados con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C₁₀-C₁₅ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos y no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, 50 monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

Es preferido que el nivel de tensioactivo no iónico, si está presente, sea de 0% en peso a 30% en peso, preferentemente de 1% en peso a 25% en peso, lo más preferentemente de 2% en peso a 15% en peso.

Mejoradores de la detergencia

55 Los mejoradores de la detergencia pueden ser generalmente incorporados en cantidades de 10 a 70% en peso (base anhidra), preferentemente de 25 a 50% en peso. Los mejoradores de la detergencia preferidos son mejoradores de la detergencia de aluminosilicatos de metales alcalinos, preferentemente sodio.

60 El aluminosilicato de metal alcalino puede ser cristalino o amorfo o mezclas de los mismos, teniendo la fórmula general: 0,8-1,5 Na₂O·Al₂O₃·0,8-6 SiO₂.

Estos materiales contienen algo de agua y es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Pueden ser preparados materiales tanto amorfos como cristalinos fácilmente mediante una 65 reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía. Los

mejoradores de la detergencia de intercambio iónico de aluminosilicatos de sodio cristalinos adecuados están descritos, por ejemplo, en el documento GB 1.429.143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X disponibles en el comercio y bien conocidas, y sus mezclas.

5 La zeolita puede ser la zeolita 4A disponible en el comercio, actualmente usada de forma amplia en polvos de detergentes para lavandería. Sin embargo, según una realización preferida de la invención, el mejorador de la detergencia de zeolita incorporado en las composiciones de la invención es zeolita P de aluminio máximo (zeolita MAP) como se describe y reivindica en el documento EP 384070 A (Unilever). La zeolita MAP es definida como un aluminosilicato de metal alcalino del tipo zeolita P que tiene una relación de silicio a aluminio que no sobrepasa 1,33, preferentemente en el intervalo de 0,90 a 1,33 y, más preferentemente, en el intervalo de 0,9 a 1,20.

Es especialmente preferida la zeolita MAP que tiene una relación de silicio a aluminio que no sobrepasa 1,07, más preferentemente de forma aproximada 1,00. La capacidad de unión a calcio de la zeolita MAP es generalmente de al menos 150 mg de CaO por g de material anhidro.

15 Los mejoradores de la detergencia orgánicos que pueden estar presentes incluyen polímeros de policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros acrílicos/maleicos y fosfinatos acrílicos; policarboxilatos monómeros como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y tri-succinatos de glicerol, carboximetiloxi-succinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, hidroetilmino-diacetatos, alquil- y alquenil-malonatos y succinatos; y sales de ácidos grasos sulfonados. Esta lista no está previsto que sea exhaustiva.

Los mejoradores de la detergencia orgánicos especialmente preferidos son citratos, adecuadamente usados en cantidades de 5 a 30% en peso, preferentemente de 10 a 25% en peso; y polímeros acrílicos, más especialmente copolímeros acrílicos/maleicos, adecuadamente usados en cantidades de 0,5 a 15% en peso, preferentemente de 1 a 10% en peso.

Los mejoradores de la detergencia tanto inorgánicos como orgánicos, están presentes preferentemente en forma de sal de metal alcalino, especialmente la sal de sodio.

30 Materiales suavizantes

El agente detergente puede comprender también materiales suavizantes. La expresión material suavizante es usada en la presente memoria descriptiva por motivos de conveniencia para referirse a materiales que proporcionan ventajas suavizantes y/o acondicionadoras a las telas en el ciclo de lavado de una máquina lavadora doméstica o automática o en un procedimiento de lavado manual.

40 Cuando las composiciones detergentes en forma de partículas según la invención comprenden un material suavizante, las composiciones comprenden preferentemente de 10 a 95% en peso de material suavizante (ingrediente activo), basado en el peso total de la composición, más preferentemente 15 a 75% en peso, lo más preferentemente 20 a 50% en peso, por ejemplo, 22 a 45% en peso.

45 El material suavizante comprende preferentemente al menos un material suavizante catiónico como un material suavizante de telas de amonio cuaternario. Preferentemente, el material suavizante de telas de amonio cuaternario tiene dos grupos alquilo o alquenilo C_{12-28} conectados al grupo de cabeza de nitrógeno, preferentemente a través de al menos un enlace de éster. Es más preferido que el material de amonio cuaternario tenga dos enlaces éster presentes.

Preferentemente, la longitud media de cadena del grupo alquilo o alquenilo es al menos C_{14} , más preferentemente al menos C_{16} . Lo más preferentemente, al menos la mitad de las cadenas tienen una longitud de C_{18} .

50 Generalmente es preferido que las cadenas de alquilo o alquenilo sean predominantemente lineales.

Los materiales especialmente preferidos son di-alquenil-ésteres de metil-sulfato de trietanolamónio y cloruro de N,N-di(seboiloxietil)-N,N-dimetilamónio. Ejemplos comerciales incluyen tetranil-AHT-1 (éster oleico dihidrogenado de metilsulfato de trietanolamónio, 80% activo), AT-1 (éster dioleico de metilsulfato de trietanolamónio, 90% activo), L5/90 (éster de palma de metilsulfato de trietanolamónio, 90% activo), todos de la empresa Kao®. Otros materiales insaturados de amonio cuaternario incluyen Rewoquat® WE15 (productos de reacción de ácidos grasos insaturados de C_{10} - C_{20} y C_{16} - C_{18} con dimetilsulfato de trietanolamina cuaternizado, 90% activo) de la empresa Witco® Corporation.

60 Otros materiales preferidos incluyen propano-cloruro de 1,2-bis[seboiloxi]-3-trimetilamónio y propano-cloruro de 1,2-bis[oleiloxi]-3-trimetilamónio, cuyo método de preparación se describe, por ejemplo, en el documento US 4137180 (Lever Brothers), cuyo contenido se incorpora a la presente memoria descriptiva. Preferentemente, estos materiales comprenden también pequeñas cantidades del correspondiente monoéster, como describe en el documento US 4137180.

Cuando la composición detergente va a ser usada como un acondicionador sólido del aclarado, la composición puede ser como se describe en el documento WO 03/083027. Otros ejemplos de acondicionadores sólidos del aclarado adecuados se describen en los documentos EP-A-0.234.082, EP-A-0.111.074, EP-A-0.111.074, WO 92/18593, EP-B1-0.568.297, US-A-5.259.964, EP-A-0.107.479 (Unilever), EP-A-0.267.999 (Unilever), JP-A-06.306.769, JP-A-62.057.639 (Lion), JP-A-02.182.972, US-A-4.814.095, GB-A-2.348.435.

Otra clase de materiales suavizantes son las arcillas suavizantes de telas. En particular, las que cooperan con los materiales suavizantes grasos orgánicos para proporcionar una suavidad aumentada de la carga de lavandería. Estas arcillas incluyen las arcillas que contienen montmorillonita que tienen propiedades de hinchamiento (en agua) y que son de estructura esmectítica. La mejor de las arcillas esmectíticas para ser usada en la presente invención es la bentonita y la mejor de las bentonitas son las que tienen una capacidad sustancial de hinchamiento en agua, como las bentonitas de sodio y potasio. Estas bentonitas de hinchamiento son también conocidas como bentonitas occidentales o de Wyoming, que son esencialmente bentonita de sodio. Otras bentonitas, como la bentonita de calcio, normalmente no son de hinchamiento y habitualmente son por sí mismas inaceptables como agentes suavizantes de telas.

Sin embargo, se ha encontrado que estas bentonitas que no son de hinchamiento exhiben una suavidad de telas incluso mejor en combinación con materiales suavizantes grasos orgánicos de lo que lo hacen las bentonitas de hinchamiento, siempre que esté presente en la composición suavizante una fuente de metal alcalino u otro ion solubilizante, como sodio (puede proceder de hidróxido de sodio, añadido a la composición, o de sales de sodio, como mejoradores de la detergencia y materiales de carga, que pueden ser componentes funcionales de la composición). Entre las bentonitas preferidas están las de sodio y potasio, que normalmente son de hinchamiento, y de calcio y magnesio, que normalmente no son de hinchamiento. De estas es preferido utilizar bentonitas de calcio (con la presencia de una fuente de sodio) y de sodio. Las bentonitas empleadas pueden ser producidas en los Estados Unidos de América, como la bentonita de Wyoming, pero pueden ser obtenidas también de Europa incluidas Italia y España, como bentonita de calcio, que pueden ser convertidas en bentonita de sodio mediante tratamiento con carbonato de sodio, o ser empleadas como bentonita de calcio. También, otras arcillas esmectíticas que contienen montmorillonita de propiedades como las de las bentonitas descritas, pueden sustituir en su totalidad o en parte a las bentonitas descritas en la presente memoria descriptiva y se obtendrán resultados similares de suavidad de las telas.

Las bentonitas hinchables y las arcillas análogamente utilizables tienen tamaños de partículas finales en un intervalo micrométrico, por ejemplo, de 0,01 a 20 micrómetros y con tamaños de partículas reales en el intervalo de los tamices nº 100 a 400, preferentemente tamices 140 a 325, de las series de tamices de EE.UU. La bentonita y otras arcillas hinchables adecuadas pueden ser aglomeradas también hasta tamaños de partículas mayores, como de tamices 60 a 120, pero estos aglomerados no son preferidos salvo que incluyan también materiales suavizantes de telas orgánicos (en cualesquiera productos en forma de partículas).

Para los fines de proporcionar una bentonita tratada de acuerdo con la invención, el material de partida inicial de bentonita se selecciona para que tenga propiedades relativamente bajas de gelificación e hinchamiento. Específicamente, la bentonita del material de partida se selecciona para que tenga las siguientes propiedades iniciales: (a) un contenido de montmorillonita de al menos 85%; y (b) cuando la bentonita es activada con iones de sodio, secada y triturada hasta partículas, las partículas trituradas no se hinchan más de aproximadamente 2,5 veces durante un período de 24 horas cuando son añadidas a agua desionizada a temperatura ambiente. Las partículas trituradas de bentonita para los fines de determinar el hinchamiento en la presente invención son al menos un 90% iguales o menores a aproximadamente 75 micrómetros de diámetro.

Una descripción detallada del procedimiento para tratar bentonita de acuerdo con la presente invención se describe en el documento WO 00/03959, presentado a nombre de Colin Stewart Minchem, Ltd., cuya descripción se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Un componente principal que puede ser usado en combinación con la arcilla suavizante de telas es un suavizante graso orgánico. El suavizante orgánico puede ser de cadenas grasas aniónico, catiónico o no iónico (de C₁₀-C₂₂, preferentemente C₁₂-C₁₈). Los suavizantes aniónicos incluyen jabones de ácidos grasos. Los suavizantes orgánicos preferidos son los iónicos como ésteres grasos, ésteres grasos etoxilados, alcoholes grasos y polímeros de polioles. El suavizante orgánico es lo más preferentemente un éster de ácido graso superior de un compuesto de pentaeritritol, término que es usado en esta memoria descriptiva para describir ésteres de ácidos grasos superiores y pentaeritritol, ésteres de ácidos grasos superiores y oligómeros de pentaeritritol, ésteres de ácidos grasos superiores y derivados de óxido de alquileo inferior de pentaeritritol y ésteres de ácidos grasos superiores y derivados de óxido del alquileo inferior de oligómeros de pentaeritritol.

El compuesto de pentaeritritol, abreviado como PEC en la presente memoria descriptiva, cuya descripción y abreviatura pueden ser aplicadas a cualquiera o a la totalidad de pentaeritritol, sus oligómeros y sus derivados alcoxilados, como tales, o más preferentemente y más habitualmente los ésteres, como puede estar indicado por el contexto.

Los oligómeros de pentaeritritol son preferentemente los de dos a cinco restos de pentaeritritol, más preferentemente 2 ó 3, estando unidos conjuntamente estos restos a través de enlaces de éter. Sus derivados de óxido de alquileo inferior son preferentemente monómeros de óxido de etileno u óxido de propileno, dímeros o polímeros que terminan en grupos hidroxilo y están unidos al pentaeritritol o el oligómero de pentaeritritol a través de enlaces de éter. Preferentemente, habrá uno a diez restos de óxido de alquileo en cada una de estas cadenas de óxido de alquileo, más preferentemente 2 a 6, y habrá de uno a diez de estos grupos en un PEC, dependiendo del oligómero. Al menos uno de los grupos OH del PEC y, preferentemente, al menos dos, por ejemplo, 1 ó 2 a 4, están esterificados por medio de un ácido graso superior u otro ácido alifático superior, que puede tener un número impar de átomos de carbono.

Los ésteres de ácidos grasos superiores de los compuestos de pentaeritritol son preferentemente ésteres parciales y, más preferentemente, habrá al menos dos grupos hidroxilo en el mismo después de la esterificación (en el pentaeritritol, oligómero o grupos alcoxialcano). Frecuentemente, el número de estos grupos hidroxilo es dos o aproximadamente dos pero a veces puede ser uno, como en el triestearato de pentaeritritol. Los ácidos alifáticos o grasos superiores que pueden ser empleados como ácidos de esterificación son los de contenido de átomos de carbono en el intervalo de 8 a 24, preferentemente 12 a 22 y, más preferentemente, 12 a 18, por ejemplo, los ácidos láurico, mirístico, palmítico, oleico, esteárico y behénico. Estos pueden ser mezclas de estos ácidos grasos, obtenidos a partir de fuentes naturales, como aceite de sebo o de coco o a partir de estos materiales naturales al aire que han sido hidrogenados. Pueden ser empleados también ácidos sintéticos de número impar o par de átomos de carbono. Entre los ácidos grasos son preferidos a menudo los ácidos láurico y esteárico, y esta preferencia puede depender del compuesto de pentaeritritol que esté siendo esterificado.

Ejemplos de composiciones detergentes adecuadas que contienen arcilla incluyen las descritas en los documentos US-A-6.291.421 y US-A-6.670.320.

Otros ingredientes opcionales

Los granulados según cualquier aspecto de la presente invención pueden contener también uno o más de otros agentes como blanqueadores y/o sistemas de blanqueo, enzimas, colorantes, agentes contra la transferencia de colorantes, fijadores de colorantes, agentes de contraste, antiespumantes, etc. Estos pueden ser incorporados en el núcleo, pero opcionalmente pueden ser introducidos de forma adicional o alternativa a través de la suspensión que va a ser incorporada en el núcleo.

Por tanto, los granulados según la invención pueden contener también adecuadamente un sistema de blanqueo. Las composiciones para el lavado de telas pueden contener deseablemente compuestos blanqueadores de peroxígeno, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, capaces de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa.

Los compuestos blanqueadores de peroxígeno adecuados incluyen peróxidos orgánicos como peróxido de urea y persales inorgánicas como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persulfatos y persulfatos de metales alcalinos. Las persales inorgánicas preferidas son monohidrato y tetrahidrato de perborato de sodio y percarbonato de sodio.

Es especialmente preferido el percarbonato de sodio que tiene un revestimiento protector contra la desestabilización por la humedad. Un percarbonato de sodio que tiene un revestimiento protector que comprende metaborato de sodio y silicato de sodio es descrito en el documento GB 2.123.044 B (Kao).

El compuesto blanqueador de peroxígeno está presente adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 35% en peso, preferentemente de 0,5 a 25% en peso. El compuesto blanqueador de peroxígeno puede ser usado conjuntamente con un activador del blanqueo (precursor del blanqueo) para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. El precursor de blanqueo está presente adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 8% en peso, preferentemente de 0,5 a 5% en peso.

Los precursores del blanqueo preferidos son precursores de ácidos peroxicarboxílicos, más especialmente precursores de ácido peracético y precursores de ácido pernonanoico. Los precursores del blanqueo especialmente preferidos adecuados para ser usados en la presente invención son N,N,N',N'-tetraacetil-etilendiamina (TAED) y nonanoiloxibenceno-sulfonato de sodio (SNOBS). Los nuevos precursores del blanqueo de amonio cuaternario y fosfónico descritos en los documentos US 4.751.015 y US 4.818.426 (Lever Brothers Company) y EP 402.971 A (Unilever), y los precursores del blanqueo catiónicos descritos en los documentos EP 284.292 A y EP 303.520 A (Kao) son también de interés.

El sistema de blanqueo puede ser complementado o sustituido con un peroxiácido. Ejemplos de estos perácidos pueden ser encontrados en los documentos US 4.686.063 y US 5.397.501 (Unilever). Un ejemplo preferido es la clase imido-peroxicarboxílica de perácidos descritos en los documentos EP-A-325.288, EP-A-349.940, DE 382.3172 y EP 325.289. Un ejemplo particularmente preferido es el ácido ftalimido-peroxi-caproico (PAP). Estos perácidos están presente adecuadamente en un 0,1-12%, preferentemente 0,5- 10%.

Puede estar presente también un estabilizador del blanqueo (secuestrante de metales de transición). Los estabilizadores de blanqueo adecuados incluyen etilendiamino-tetraacetato (EDTA), polifosfonatos como Dequest (marca registrada) y los estabilizadores que no son de fosfatos como EDDS (ácido etileno-diamino-disuccínico).
 5 Estos estabilizadores de blanqueo son útiles también para la supresión de manchas, especialmente en productos que contienen niveles bajos de especies blanqueadoras o ninguna especie blanqueadora.

Un sistema de blanqueo especialmente preferido comprende un compuesto de blanqueo de peróxígeno (preferentemente percarbonato de sodio opcionalmente junto con un activador de blanqueo) y un catalizador de
 10 blanqueo de metales de transición como se describe y reivindica en los documentos EP 458.397 A, EP 458.398 A y EP 509.787 A (Unilever).

Los granulados según la invención pueden contener también una o más enzima(s). Las enzimas adecuadas incluyen las proteasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasas y lipasas utilizables para ser incorporadas en
 15 composiciones detergentes. Las enzimas proteolíticas preferidas (proteasas) son materiales de proteínas catalíticamente activas que degradan o alteran los tipos de proteínas de las manchas, cuando están presentes en las manchas de telas, en una reacción de hidrólisis. Pueden ser de cualquier origen adecuado, como de origen animal, bacteriano o de levaduras.

Las enzimas proteolíticas o proteasas de diversas calidades y orígenes y que tienen actividad en diversos intervalos del pH de 4-12 están disponibles y pueden ser usadas en la presente invención. Ejemplos de enzimas proteolíticas
 20 adecuadas son las subtilisinas que son obtenidas de cepas particulares de *B. Subtilis*, *B. licheniformis*, como las subtilisinas disponibles en el comercio Maxatase (marca registrada) suministrada por la empresa Genencor International N.V., Delft, Holanda y Alcalase (marca registrada) suministrada por la empresa Novozymes Industri A/S
 25 Copenhage, Dinamarca.

Es particularmente adecuada una proteasa obtenida a partir de una cepa de *Bacillus* que tiene una actividad máxima en el intervalo del pH de 8-12 y que está disponible en el comercio, por ejemplo, a partir de la empresa Novozymes
 30 Industri A/S bajo las marcas registradas Esperase (marca registrada) y Savinase (marca registrada). La preparación de estas enzimas y otras análogas es descrita en el documento GB 1.243.785. Otras proteasas comerciales son Kazusase (marca registrada que se puede obtener de la empresa Showa-Denko de Japón), Optimase (marca registrada de la empresa Miles Kali-Chemie, Hannover, Alemania) y Superase (marca registrada que puede ser obtenida de la empresa Pfizer de EE.UU.).

Las enzimas de detergencia son comúnmente empleadas en forma granular en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,0% en peso. Sin embargo, puede ser usada cualquier forma física adecuada de enzima.

Los granulados de la invención pueden contener también un metal alcalino, preferentemente carbonato de sodio, con el fin de aumentar la detergencia y la facilidad de tratamiento. El carbonato de sodio puede estar presente
 40 adecuadamente en cantidades que varían en el intervalo de 1 a 60% en peso, preferentemente, de 2 a 40% en peso. Sin embargo, las composiciones que contienen poco o nada de carbonato de sodio están también dentro del alcance de la invención.

Los gránulos de la presente invención tienen adecuadamente una densidad aparente baja en el intervalo de 400 a
 45 900 g/l, o 500 a 800 g/l, por ejemplo, en las proximidades de 650 g/l.

La composición puede comprender también un material de carga en forma de partículas posteriormente dosificado, que comprende adecuadamente una sal inorgánica, por ejemplo, sulfato de sodio y cloruro de sodio. El material de
 50 carga puede estar presente a un nivel de 5 a 60% en peso de la composición.

Una composición detergente completamente formulada que incorpore los gránulos producidos según la invención puede comprender, por ejemplo, el componente detergente activo y el mejorador de la detergencia y, opcionalmente,
 55 uno o más de un ayudante de flujo, un material de carga y otros ingredientes menores como un colorante, perfume, agente de contraste, blanqueadores y enzimas.

La invención se ilustrará seguidamente por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

60 Un depósito es alimentado con un polvo de detergente que tiene la formulación proporcionada en la tabla siguiente, sobre el cual se aplica una suspensión de cápsulas de perfume pulverizando con una boquilla.

Sistema de pulverización: pistola pulverizadora Eminent E13.

65 Especificaciones de boquilla: boquilla 20 HTE.

ES 2 289 571 T5

Mezclador: mezclador estándar de hormigón.

Tiempo de mezclado: 15 minutos.

5 Tamaño de la tanda: 20 kg.

Velocidad de pulverización: $0,8 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Concentración de cápsulas en la suspensión: 50% en peso (el resto: agua).

10

Ingrediente	Cantidad (%p)
LAS de sodio	11,1
Ni 7EO	8,6
Jabón	2,5
Zeolita A24	26,4
Sokalan CP5 (poliacrilato)	2,1
Carbonato de sodio	17,6
Silicato de Na	2,0
SCMC	0,3
Sulfato de Na	22,3
Humedad	7,1
Total	100

Opcionalmente, son posteriormente dosificados un antiespumante, blanqueador, (combinación de TAED/percarbonato) y enzimas proteolíticas + lipolíticas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto detergente granulado, que comprende gránulos revestidos que comprende un núcleo funcional que comprende tensioactivo, comprendiendo adicionalmente los gránulos revestidos hasta 10% en peso de un revestimiento que comprende perfume encapsulado en forma de microcápsulas de melamina-urea-formaldehído.
2. Un producto detergente granulado según la reivindicación 1, en el que el revestimiento comprende hasta 5%, más preferentemente hasta 2%, todavía más preferentemente hasta 1% en peso del revestimiento.
- 10 3. Un producto detergente granulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento comprende adicionalmente perfume sin encapsular.
- 15 4. Una composición detergente en forma de partículas, que comprende un producto detergente granulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, de 0% en peso a 30% en peso de un tensioactivo de alquilbenceno-sulfonato lineal y de 10 a 70% en peso de un mejorador de la detergencia, en peso del producto detergente total.
- 20 5. Una composición detergente en forma de partículas, que comprende un producto detergente granulado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y de 10 a 95% en peso de un material suavizante en peso de la composición detergente total.
6. Un procedimiento para preparar un producto detergente granulado, procedimiento que comprende:
- 25 (i) proporcionar una composición detergente en polvo y/o granulada que comprende uno o más agentes detergentes seleccionados entre tensioactivos, materiales suavizantes y mejoradores de la detergencia;
- (ii) preparar una suspensión que comprende agua y un perfume encapsulado;
- (iii) pulverizar la composición detergente con dicha suspensión para formar gránulos revestidos.
- 30 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que la suspensión comprende adicionalmente perfume sin encapsular.
- 35 8. Un procedimiento según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la suspensión comprende adicionalmente un modificador de la viscosidad.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la suspensión es pulverizada sobre la composición detergente en un mezclador de bajo cizallamiento o un mezclador de cizallamiento moderado.
- 40 10. Un procedimiento para preparar una composición detergente, procedimiento que comprende preparar gránulos revestidos mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, y mezclar los gránulos revestidos con uno o más de otros ingredientes sólidos.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que los gránulos revestidos son gránulos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.