

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 923**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2015** **PCT/GB2015/050364**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015** **WO15118357**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2015** **E 15703833 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** **EP 3105310**

54 Título: **Nueva partícula que contiene perácido**

30 Prioridad:

10.02.2014 GB 201402257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.03.2021

73 Titular/es:

SOCIETÀ CHIMICA BUSSI S.P.A. (100.0%)
Piazzale Elettrochimica 1
65022 Bussi Sul Tirino (PE), IT

72 Inventor/es:

FINDLAY, PAUL HUGH;
PEARS, DAVID ALAN;
DUNCALF, DAVID JOHN;
HUGHES, MELANIE JANE y
SCULLION, LISA ELIZABETH

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 809 923 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

Nueva partícula que contiene peróxido

- 5 La presente invención se refiere a partículas estables que contienen un peroxiácido orgánico, y a procedimientos para la preparación de las mismas. La presente invención se refiere, además, a composiciones que comprenden dichas partículas, y aplicaciones de las mismas, particularmente en el sector de los productos de limpieza para utilización doméstica e industrial.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los agentes blanqueantes se utilizan en una gran cantidad de aplicaciones de limpieza para dejar los materiales manchados sin colorear. Normalmente, los blanqueantes son agentes oxidantes que actúan mediante la oxidación de partes conjugadas o lábiles de una molécula de tinción particular. Estos blanqueantes se incluyen en muchas
15 formulaciones de limpieza y, normalmente, se utilizan junto con otros agentes de limpieza, tales como los surfactantes. Una utilización importante de estos compuestos está en aplicaciones de lavandería en las que puede ser necesario el blanqueo para eliminar manchas de manera eficaz, y en aplicaciones de lavado automático de vajillas (ADW, de *automatic dish washing*). Varios de estos blanqueantes son de naturaleza sólida, por ejemplo, sales metálicas de perborato o percarbonato, tales como el perborato de sodio o el percarbonato de sodio (SPC, de *sodium percarbonate*). Estos materiales se utilizan solamente en formulaciones sólidas en polvo, dado que pueden reaccionar rápidamente con otros componentes en formulaciones líquidas, tales como enzimas o fragancias, y pueden volverlos ineficaces, reduciendo de esta manera la eficiencia de blanqueo de la formulación general.

Las persales descritas anteriormente se utilizan normalmente junto con un activante de blanqueo, tal como la tetraacetiletilendiamina (TAED) o el noniloxibencenosulfonato de sodio (SNOBS, de *sodium nonyloxybenzene sulfonate*), que forman especies de perácidos tras la degradación. Estos perácidos pueden blanquear eficazmente las manchas a temperaturas más bajas que las persales. La utilización de estos activantes de blanqueo también tiene la ventaja de que la formulación de blanqueo puede blanquear manchas más hidrófobas; esto es particularmente cierto en el caso del SNOBS.

Existe una creciente demanda de los fabricantes y usuarios finales para preparar agentes blanqueantes estables y eficaces y acelerantes de agentes blanqueantes para su utilización en formulaciones hostiles, tales como formulaciones en polvo, en pastillas, dosis unitarias o líquidas. Un requisito clave en estos casos es la capacidad de proteger o estabilizar el material blanqueante frente a los componentes mutuamente reactivos en la formulación. En el caso de los detergentes para ropa o lavavajillas automáticos (ADW), normalmente, las formulaciones son altamente alcalinas y pueden contener especies oxidativamente lábiles, tales como surfactantes, enzimas o perfumes, todos los cuales se pueden descomponer o desnaturalizar mediante la acción de los blanqueantes. Los blanqueantes también pueden ser susceptibles al pH elevado de las formulaciones, especialmente en formulaciones líquidas, y particularmente en el caso de perácidos preformados, tales como el ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP). Se ha demostrado que el PAP posee una eficacia de blanqueo particularmente elevada en su utilización y puede blanquear manchas, incluidas las manchas hidrófobas, a temperaturas más bajas que para una combinación de SPC y TAED. Sin embargo, el PAP es sensible al pH elevado, particularmente en presencia de agua o humedad elevada, y puede descomponer y oxidar ingredientes sensibles en una formulación de lavandería, tales como surfactantes, enzimas o fragancias. Como tal, se han desarrollado varios procedimientos para aumentar la
45 estabilidad del PAP en aplicaciones de lavandería.

La Patente WO2012/066344 (Reckitt y Coleman) describe la preparación de partículas revestidas, teñidas, compuestas de PAP junto con un aglutinante celulósico o sacárido no reductor con un disgregante polimérico. Las partículas se preparan mediante extrusión/esferonización o granulación y se revisten con un tinte y un azúcar no reductor. Las partículas tienen aplicaciones en aplicaciones de lavado automático de vajillas en las que el revestimiento de azúcar no reductor elimina la decoloración del revestimiento teñido tras el almacenamiento a 40 °C y el 70 % de humedad relativa.

La Patente US2006/0172909 (Henkel) describe el revestimiento de un ácido percarboxílico preformado, en particular PAP, con un revestimiento de múltiples capas que comprende polímeros aniónicos y catiónicos alternos para proporcionar un material revestido capa por capa. Estas partículas revestidas muestran una mayor estabilidad en las formulaciones de detergente líquido en comparación con los análogos no revestidos correspondientes.

La Patente WO200042158 (Procter y Gamble) describe la preparación de un agente blanqueante o partículas precursoras del agente blanqueante que contienen un disgregante polimérico, para su utilización en formulaciones de lavandería. Las partículas se forman mediante varios procedimientos diferentes entre los que se incluyen granulación, secado por pulverización, extrusión y esferonización. Una parte crítica de la presente invención es la incorporación del disgregante que ayuda a la posterior disolución de la partícula en el medio de lavado final.

65 La Patente US5279757 (Hoechst) describe gránulos que contienen peroxiácidos, en particular PAP, y su utilización en aplicaciones de lavandería. Los gránulos se preparan mediante la granulación húmeda de PAP con ácidos

poliacrílicos lineales además de surfactantes aniónicos. A continuación, los gránulos se secan y se revisten con polímeros o copolímeros de ácido poliacrílico. Las partículas revestidas muestran una mayor estabilidad de almacenamiento en formatos en polvo.

5 La Patente US2007093402 (Henkel) describe la preparación de un núcleo de un ácido peroxycarboxílico, preferentemente, PAP y, como mínimo, revestir parcialmente el núcleo preparado. La formación del núcleo se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de alcohol polivinílico (PVOH) y opcionalmente un ácido mineral, orgánico o polimérico adicional.

10 La Patente WO2005090543 (Solvay) describe composiciones granulares de PAP que contienen soportes poliméricos o inorgánicos y, preferentemente, ácido bórico. Estos materiales muestran una estabilidad mejorada a temperatura y humedad relativa elevadas, así como velocidades de disolución rápidas.

15 La Patente EP0852259 describe composiciones granulares que comprenden PAP, un N-óxido de un surfactante de amina terciaria y un ácido orgánico con pKa inferior a 3,5 y soluble en agua, como máximo, al 1 % en peso a una temperatura de 20 °C.

20 La Patente WO2013/178290 describe una mezcla para su utilización como un agente blanqueante que comprende, como mínimo, un ácido ftalimidopercarboxílico y, como mínimo, un disacárido, una composición detergente que comprende dicha mezcla, y la utilización de, como mínimo, un disacárido para estabilizar un ácido ftalimidopercarboxílico en una composición detergente.

25 La Patente EP0816481 describe gránulos que incorporan monohidrato de ácido cítrico como agente de control exotérmico dentro de un núcleo que contiene perácido.

30 La presente invención busca dar a conocer nuevas formulaciones que contengan un agente blanqueante peroxiácido orgánico. Los ácidos percarboxílicos preformados, tales como el PAP, son ventajosos en comparación con otros agentes blanqueantes, tales como las persales en combinación con un activante de blanqueo, dado que son efectivos a temperaturas más bajas, normalmente entre 20 y 40 °C, no requieren la adición de una cantidad estequiométrica de un activante de blanqueo, pueden blanquear manchas hidrófobas y pueden proporcionar beneficios antimicrobianos. Sin embargo, es bien sabido que la falta de estabilidad a largo plazo del peroxiácido orgánico en formulaciones líquidas y altamente alcalinas es una desventaja importante en la utilización de este grupo de productos.

35 Un requisito clave para el blanqueo en aplicaciones de limpieza, tales como en productos de lavandería o ADW, es la capacidad de preparar partículas que contengan un peroxiácido orgánico que tenga estabilidad a largo plazo y que pueda soportar los entornos altamente alcalinos de los formatos de lavandería o ADW, sin descomponer otros ingredientes en la formulación, tales como enzimas, perfumes o surfactantes. Además, es importante que la partícula pueda disolverse eficazmente y liberar el componente blanqueante en el medio de limpieza.

40 El PAP también es de naturaleza relativamente pulverulenta y ciertas formas cristalinas muestran una baja disolución en su utilización. Por lo tanto, existe el requisito de obtener una composición estable, libre de polvo y fácil de disolver que contenga PAP que se pueda utilizar en formulaciones de blanqueo.

45 **CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION**

El solicitante de la presente invención ha descubierto que la incorporación de una combinación específica de componentes en una partícula orgánica que contiene peroxiácido puede aumentar la estabilidad de la partícula.

50 Más específicamente, el solicitante de la presente invención ha descubierto que los peroxiácidos orgánicos se pueden estabilizar formulando el material con una serie de agentes adecuados para mantener el pH del peroxiácido, y que pueden facilitar la formación de una partícula de peroxiácido asociada. Opcionalmente, estas partículas se pueden revestir posteriormente con un revestimiento sensible para ayudar aún más a su estabilización.

55 Según un primer aspecto de la presente invención, se da a conocer una partícula extruida que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico;
- (bi) como mínimo, un componente seleccionado entre:

60 almidón de patata, almidón de patata pregelatinizado, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz y almidón de maíz parcialmente pregelatinizado; o sacarosa, manitol, isomalt, xilitol, sorbitol, trehalosa y lactitol;

- (bii) como mínimo, un componente seleccionado entre:

65

un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado seleccionado entre polivinilpirrolidona, un alcohol polivinílico funcionalizado, un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado preparado a partir de uno o más de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, alcohol vinílico y acetato de vinilo; o

polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico y ácido poliacrílico reticulado;

(c) como mínimo, un agente reductor de pH seleccionado entre ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido toluenosulfónico, ácido ascórbico, ácido acético y ácido metanosulfónico; y

(d) como mínimo, un agente quelante seleccionado entre ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), **ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA)**, ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etanoldiglicínico (EDG), ácido 2,2',2'',2'''-(1,2-propanodinitrilo)tetraacético (PDTA), glucoheptonato, ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico, ácido nitroacético, ácido fosfórico y polímeros de ácido fosfórico, ácido aminopolifosfónico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), difosfonato de azacicloheptano (AHP), ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido poliaminofosfónico, ácido bis(hexametilentriaminopenta(metilenfosfónico)), la sal de sodio del ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP).

De manera ventajosa, las partículas reivindicadas en la presente invención exhiben una excelente estabilidad y se disuelven eficazmente para liberar el componente blanqueante en el medio de limpieza. Una ventaja adicional es la "procesabilidad" de las partículas, ya que se pueden fabricar de manera fácil y rentable. La mayor estabilidad, la facilidad de disolución y la capacidad de, opcionalmente, revestir adicionalmente las partículas da como resultado partículas robustas que son reproducibles y capaces de soportar pequeñas variaciones en la composición y pureza de las materias primas.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se da a conocer un detergente para la ropa, un producto de lavavajillas automático o una composición de limpieza que comprende una partícula según el primer aspecto de la presente invención.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos;
- (ii) cargas inorgánicas seleccionadas entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas; y
- (iii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un agente reductor de pH; y
- (d) como mínimo, un agente quelante.

También se describe en la presente memoria descriptiva una composición que comprende una partícula, según la presente invención.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula, según la presente invención, en una composición de limpieza, una composición para el cuidado dental, una composición para teñir el cabello o decolorante, una composición antimicrobiana o una composición blanqueante.

También se describe en la presente memoria descriptiva un procedimiento para preparar una partícula, según la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (1) formar una mezcla de:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos;
- (ii) cargas inorgánicas seleccionadas entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas; y
- (iii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un agente reductor de pH; y
- (d) como mínimo, un agente quelante;

en un disolvente;

- (2) extraer la mezcla obtenida en la etapa (1);
- (3) procesar la mezcla extraída obtenida en la etapa (2) para formar partículas;
- (4) secar las partículas obtenidas en la etapa (3); y
- (5) revestir opcionalmente las partículas obtenidas en la etapa (4).

10 También se describe en la presente memoria descriptiva una masa que comprende una partícula, según la presente invención, y un disolvente, preferentemente, agua.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula obtenible u obtenida mediante el procedimiento de la presente invención.

15 También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (ii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) un agente reductor de pH; y
- (ii) un agente quelante.

30 También se describe en la presente memoria descriptiva un procedimiento para preparar una partícula, según la presente invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (1) formar una mezcla de:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (ii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) un agente reductor de pH; y
- (ii) un agente quelante;

en un disolvente;

- (2) extraer la mezcla obtenida en la etapa (1);
- (3) procesar la mezcla extraída obtenida en la etapa (2) para formar partículas;
- (4) secar las partículas obtenidas en la etapa (3); y
- (5) revestir opcionalmente las partículas obtenidas en la etapa (4).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención se refiere a partículas que contienen un peroxiácido orgánico activo (por ejemplo, PAP). Estas partículas se pueden revestir posteriormente para proporcionar una mayor protección al peroxiácido orgánico activo y se pueden utilizar en detergentes para la ropa y composiciones de limpieza, especialmente en detergentes para la ropa y composiciones de limpieza sólidos o líquidos. Además, también se pueden utilizar en composiciones para el cuidado dental, composiciones para teñir el cabello y decolorantes o composiciones antimicrobianas o blanqueantes para aplicaciones industriales. Las partículas o partículas revestidas se pueden mezclar con formatos líquidos o sólidos, utilizar como polvos, suspensiones, líquidos o pastillas comprimidas, o se pueden utilizar en formatos de dosis unitarias de uno o varios compartimentos, especialmente en aplicaciones de limpieza, tales como formulaciones de detergentes para la ropa o de lavavajillas automáticos (ADW). Preferentemente, las partículas de la presente invención son sin boro. Esto se debe a la ecotoxicología elevada de los materiales que contienen boro y dado que es deseable que la mayoría de los blanqueantes que contienen PAP tengan poco o ningún material que contenga boro dentro de una formulación. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "sin boro" se refiere a una partícula que sustancialmente no tiene boro presente en su composición y, preferentemente,

menos de, aproximadamente, 1.000 ppm (o el 0,1 % p/p), más preferentemente, menos de, aproximadamente, 500 ppm (o el 0,05 % p/p) en peso de la partícula. En una realización particularmente preferente, la partícula contiene menos de 100 ppm (o el 0,01 % p/p) de boro.

5 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "partícula" abarca el singular y el plural.

En una realización preferente, la partícula tiene un tamaño de partícula de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 10.000 μm . Las partículas pueden ser esféricas, esferoidales o de forma cilíndrica. Cuando las partículas son esféricas o esferoidales, sus diámetros promedio de partícula preferentes son de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 3.000 μm , más preferentemente de, aproximadamente, 100 a, aproximadamente, 2.000 μm . Cuando las partículas son de forma cilíndrica, preferentemente, tienen diámetros promedio de, aproximadamente, 100 μm a, aproximadamente, 2.000 μm . Preferentemente, los cilindros tienen una longitud de, aproximadamente, 0,5 a, aproximadamente, 5 cm.

15 En una realización particularmente preferente, la partícula es esferoidal.

Carga/aglutinante

20 Las partículas de la presente invención contienen, preferentemente, un componente que es un material de carga o aglutinante.

Un requisito clave para el material aglutinante es que, en la extrusión y esferonización basada en disolvente, en la que los materiales se mezclan con un disolvente y posteriormente se secan después de la formación de las partículas o el revestimiento, el material de carga o aglutinante se disuelve o se hincha en el disolvente. En el caso de que la extrusión se realice a través de una ruta térmica, es preferente que el aglutinante o la carga se puedan ablandar o fundir a las temperaturas de procesamiento utilizadas. Otro requisito para el aglutinante o la carga es que no contenga componentes o fragmentos que puedan acelerar la descomposición del compuesto activo (por ejemplo, PAP), tales como grupos amina, metales de transición o sales de los mismos, halógenos o aniones halógenos, bases de Bronsted o Lewis.

30 En una realización preferente, la carga es inerte a la acción del compuesto activo, o puede aumentar la estabilidad del activo, por ejemplo, disminuyendo el pH del entorno inmediato o revistiendo el material durante el procesamiento. Durante el procesamiento basado en disolvente del material, un disolvente utilizado común es el agua. Como tal, es preferente que la carga se hinche o se disuelva parcial o totalmente en agua y proporcione una unión mecánica efectiva de los componentes durante el procesamiento de la partícula. Esta capacidad de hincharse o disolverse parcial o totalmente en agua también es beneficiosa durante la etapa de extrusión, dado que el agua unida o la solución de carga pueden contribuir a la lubricación de la masa húmeda a través de las aberturas en un sistema extrusor. La masa húmeda extruida tendrá entonces las propiedades mecánicas necesarias para formar un extruido coherente que pueda mantenerse unido y pueda posteriormente conformarse o procesarse. La carga también puede ayudar en la disgregación y disolución final al hincharse o disolverse en la formulación acuosa y, de este modo, ayudar a la disolución final de la partícula que contiene PAP.

La carga está presente, preferentemente, en cantidades que varían de, aproximadamente, el 0 a, aproximadamente, el 40 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 40, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 20 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En otra realización preferente, la carga está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 5 a, aproximadamente, el 25 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 5 a, aproximadamente, el 15 % o, aproximadamente, el 5 a, aproximadamente, el 10 % en peso con respecto al peso total de la partícula.

50 La carga/aglutinante es una combinación de:

como mínimo, un componente seleccionado entre:

almidón de patata, almidón de patata pregelatinizado, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz y almidón de maíz parcialmente pregelatinizado; o sacarosa, manitol, isomalt, xilitol, sorbitol, trehalosa y lactitol

y

60 como mínimo, un componente seleccionado entre:

un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado seleccionado entre polivinilpirrolidona, un alcohol polivinílico funcionalizado, un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado preparado a partir de uno o más de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, alcohol vinílico y acetato de vinilo; o polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico y ácido poliacrílico reticulado;

También se describen en la presente memoria descriptiva las cargas/aglutinantes seleccionados entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos;
- (ii) cargas inorgánicas seleccionadas entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas; y
- (iii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados.

En una realización preferente, la carga es un sacárido. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "sacárido" se refiere al grupo que incluye azúcares, almidón y celulosa. Los sacáridos se dividen en los siguientes grupos químicos: monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "monosacárido" se refiere a los azúcares simples que son los componentes básicos de los carbohidratos. Un monosacárido no se puede reducir aún más por hidrólisis a otro azúcar simple. Entre los ejemplos de monosacáridos se incluyen glucosa (dextrosa), fructosa (levulosa) y galactosa.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "disacárido" se refiere a un carbohidrato formado cuando dos monosacáridos experimentan una reacción de condensación que implica la eliminación de una molécula pequeña, tal como el agua. Entre los ejemplos de disacáridos se incluyen sacarosa, lactosa y maltosa.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "oligosacárido" se refiere a un carbohidrato formado a partir de un pequeño número (normalmente de tres a nueve) de unidades de monosacárido.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "polisacárido" se refiere a moléculas de carbohidrato polimérico compuestas de largas cadenas de unidades de monosacárido unidas entre sí por enlaces glucosídicos, que en la hidrólisis dan los monosacáridos u oligosacáridos constituyentes. Los polisacáridos varían en estructura, de lineales a altamente ramificados. El término "polisacárido" se refiere normalmente a moléculas que contienen diez o más unidades de monosacárido, aunque también puede abarcar moléculas con menos de diez unidades de monosacárido. Cuando todos los monosacáridos en un polisacárido son del mismo tipo, el polisacárido se denomina *homopolisacárido* u *homoglucano*, pero cuando está presente más de un tipo de monosacárido se les denomina *heteropolisacáridos* o *heteroglucanos*.

Los polisacáridos tienen la fórmula general de $C_x(H_2O)_y$ en la que x es, normalmente, un número entre 200 y 2.500. Dado que las unidades que se repiten en la cadena principal del polímero son a menudo monosacáridos de seis carbonos, la fórmula general también se puede representar como $(C_6H_{10}O_5)_n$ en la que $40 \leq n \leq 3.000$. Entre los ejemplos de polisacáridos adecuados se incluyen almidón, celulosa, glucógeno, quitina, callosa o laminarina, crisolaminarina, xilano, arabinoxilano, manano, fucoidano y galactomanano.

En una realización preferente, la carga es un monosacárido, un disacárido o un polisacárido.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "derivado" se refiere a un sacárido o polisacárido modificado química o físicamente, por ejemplo, carboximetilcelulosa.

En una realización preferente, la carga es un polisacárido. Preferentemente, el polisacárido se selecciona entre: celulosa y derivados de la misma, fibras de celulosa, más preferentemente, celulosa microcristalina (tal como la gama Avicel® de FMC), metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o celulosas carboxifuncionales, tales como carboximetilcelulosa;

gomas naturales, preferentemente, guar, goma de garrofín, goma de zien y goma laca, goma arábica, carragenano, pectinas, quitosano o emcosoy; y almidones y almidones modificados, preferentemente, almidones pregelatinizados o variantes de los mismos.

En una realización particularmente preferente, la carga es un almidón. Los almidones son polímeros de glucosa en los que las unidades de glucopiranosas están unidas por enlaces alfa. Más preferentemente, la carga es un almidón seleccionado entre almidón de patata, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz y almidón de maíz parcialmente pregelatinizado.

En una realización particularmente preferente, la carga es almidón de patata, preferentemente, almidón de patata pregelatinizado.

En una realización preferente, la carga es un monosacárido.

En otra realización preferente, la carga es un disacárido.

En otra realización preferente, la carga es un trisacárido.

En otra realización preferente, la carga es un oligosacárido.

En una realización preferente, la carga es un azúcar no reductor seleccionado entre sacarosa, manitol, isomalt, xilitol, sorbitol, trehalosa y lactitol.

En una realización preferente, la carga es un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado, o una mezcla de los mismos, seleccionado entre polivinilpirrolidona, un alcohol polivinílico funcionalizado, un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado preparado a partir de uno o más de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, alcohol vinílico y acetato de vinilo; alcoholes polivinílicos funcionalizados, tales como acetales, por ejemplo, acetales de butilo, polímeros tales como Kolloidon® o Luvicross® de BASF, copolímeros acrílicos disponibles en el mercado, tales como Carbopol® (homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico reticulados con un polialqueniipoliéter) o Ultralez 10, 21, 30 o la gama Noveon® AA-1 de Lubrizol (polímero de ácido acrílico reticulado con divinilglicol), la gama Sokolan® de BASF (PAA) tales como CP5, CP10 y PA30.

En una realización altamente preferente, la carga se selecciona entre polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico y ácido poliacrílico reticulado.

También se describe en la presente memoria descriptiva una carga que comprende una mezcla de un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado, y un sacárido o polisacárido, o un derivado del mismo.

También se describe en la presente memoria descriptiva una carga que comprende una carga inorgánica seleccionada entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas.

También se describe en la presente memoria descriptiva una carga que comprende una mezcla de un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado, y una carga inorgánica seleccionada entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas.

Los óxidos metálicos pueden incluir óxidos de magnesio y aluminio. Entre las arcillas preferentes se incluyen bentonita, bentonitas funcionalizadas, laponita, montmorillonita, caolín y aluminosilicatos de magnesio sintéticos.

Agente quelante

Se sabe que la presencia de metales de transición puede acelerar la descomposición de peróxidos y perácidos. Por consiguiente, un agente quelante de metales, que es un compuesto que se sabe que quela o liga sales de metales de transición, se incluye en la partícula de la presente invención.

El agente quelante se selecciona entre ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etanoldiglicínico (EDG), ácido 2,2',2'',2'''-(1,2-propanodiidinitrilo)tetraacético (PDTA), glucoheptonato, ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico, ácido nitroacético, ácido fosfórico y polímeros de ácido fosfórico, ácido aminopolifosfónico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), difosfonato de azacicloheptano (AHP), ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido poliaminofosfónico, ácido bis(hexametilentriaminopenta(metilenfosfónico)), la sal de sodio de ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP).

En algunos casos, en los que el agente quelante es un agente ácido, también puede servir para reducir el pH de manera similar al agente reductor del pH. En estos casos, en los que el agente quelante es un agente ácido, la partícula puede contener una cantidad menor del agente reductor de pH. En una realización alternativa, en la que el agente quelante es un agente ácido, el reductor de pH puede estar ausente por completo, es decir, el agente quelante tiene una doble funcionalidad y también puede funcionar como un reductor de pH.

El agente quelante está presente, preferentemente, en cantidades que varían de, aproximadamente, el 0,01 a, aproximadamente, el 20 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 0,1 a, aproximadamente, el 10 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En una realización preferente, el agente quelante está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 0,5 a, aproximadamente, el 2,0 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 0,5 a, aproximadamente, el 1,0 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 0,6 a, aproximadamente, el 0,8 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En realizaciones de la presente invención en las que no está presente ningún agente reductor de pH, se pueden incluir mayores cantidades de agente quelante, por ejemplo, hasta, aproximadamente, el 5 % en peso con respecto al peso total de la partícula.

Agente modificador de pH

Para formar partículas robustas y estables a la formulación, la elección de aductos en la partícula es importante. Los peroxiácidos orgánicos, tales como el PAP, son más estables en un entorno ácido, preferentemente, con un pH de

menos de, aproximadamente, 6,5, y más preferentemente de, aproximadamente, 6 a, aproximadamente, 2. Por consiguiente, las partículas reivindicadas en la presente invención contienen, preferentemente, un agente modificador de pH que es un agente reductor de pH.

El agente reductor del pH se selecciona entre ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido toluenosulfónico, ácido ascórbico, ácido acético y ácido metanosulfónico. También se describen en la presente memoria descriptiva compuestos que pueden reaccionar posteriormente, tal como a través de hidrólisis, para dar fragmentos ácidos, tales como lactamas cíclicas o lactonas, tales como δ -gluconolactona.

Preferentemente, el agente reductor de pH es un agente acidificante que es capaz de bajar el pH para proporcionar un medio ácido. El pH mide cómo de ácida es una solución. Preferentemente, el agente reductor de pH tiene un pH en solución acuosa de menos de, aproximadamente, 7, más preferentemente, menos de, aproximadamente, 6.

En una realización preferente, el agente acidificante tiene un pKa de menos de, aproximadamente, 7, más preferentemente, un pKa de menos de, aproximadamente, 6. El pKa es la constante de disociación de un átomo de hidrógeno particular en una molécula y mide cómo de ácido es (o no) un átomo de hidrógeno dado en una molécula.

En una realización preferente, el agente reductor de pH es un ácido inorgánico, orgánico o polimérico.

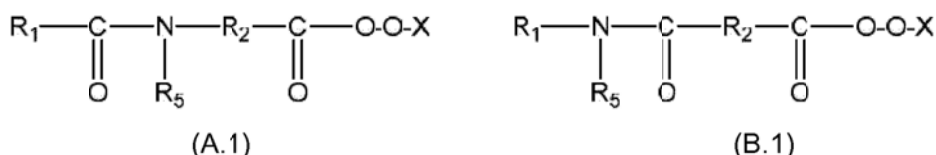
Debido a la naturaleza nociva de los ácidos borónicos, estos materiales se deben evitar, preferentemente, en la preparación de partículas que contienen peroxiácidos.

El agente reductor de pH está presente, preferentemente, en una cantidad que varía de, aproximadamente, el 0,1 a, aproximadamente, el 30 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 20 %, en peso con respecto al peso total de la partícula. En una realización preferente, el agente reductor de pH está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 10 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 6 %, de manera aún más preferente de, aproximadamente, el 2 a, aproximadamente, el 3 % en peso con respecto al peso total de la partícula.

Agente blanqueante

El agente blanqueante es el ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP).

También se describe en la presente memoria descriptiva un agente blanqueante que es un compuesto de fórmula (A.1) o (B.1):



en la que:

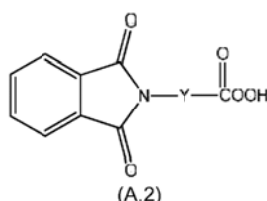
R₁ es un grupo alquilo C₁₋₁₆, alqueno C₂₋₁₆, cicloalquilo C₃₋₁₆, arilo C₆₋₁₂ o alquil-C₁₋₁₆-arilo C₆₋₁₂;

R₂ es un grupo alqueno C₁₋₁₆, cicloalqueno C₃₋₁₆ o arileno C₆₋₁₂;

R₅ es H, o un grupo alquilo C₁₋₁₆, alqueno C₂₋₁₆, cicloalquilo C₃₋₁₆, arilo C₆₋₁₂ o alquil-C₁₋₁₆-arilo C₆₋₁₂; o R₅ está unido a R₁ (preferentemente a través de un grupo carbonilo) para formar un grupo cíclico; y

X se selecciona entre H, un catión de metal alcalino, un catión de metal alcalinotérreo, un catión de amonio y un catión de alquilamonio.

También se describe en la presente memoria descriptiva un agente blanqueante que es un compuesto de fórmula (A.2), en el que Y es una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, sustituida o no sustituida que tiene de 1 a 8 carbonos



También se describe en la presente memoria descriptiva un agente blanqueante que se selecciona entre: ácidos diperoxisalcanodienoicos que tienen 6 o más átomos de carbono, preferentemente, ácido diperoxidodecanodioico (DPDA), ácido diperoxitetradecanodioico y ácido diperoxihexadecanodioico; ácido monoperazelaico y diperazelaico, ácido monoperbassílico y diperbrassílico, ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP), ácido nonanoilamidoperoxo-adípico (NAPAA) y ácido hexano sulfenoilperoxipropiónico.

En una realización preferente de la presente invención, el agente blanqueante está presente en una cantidad del 40 al 80 %, aún más preferentemente de, aproximadamente, el 45 al 80 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En otra realización preferente, la partícula comprende, como mínimo, el 45 %, preferentemente, como mínimo, el 50 %, aún más preferentemente, como mínimo, el 55 % en peso del agente blanqueante con respecto al peso total de la partícula.

En una realización particularmente preferente, el agente blanqueante es un agente blanqueante disponible en el mercado, tal como PAP, por ejemplo, los vendidos con los nombres comerciales Eureco WM1 o Eureco MG, disponibles de Solvay. Normalmente, el agente blanqueante (PAP) está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 70 % en peso en tales formulaciones disponibles en el mercado.

Por consiguiente, en otra realización preferente de la presente invención, el agente blanqueante disponible en el mercado, tal como Eureco WM1 o Eureco MG, está presente en una cantidad del 40 al 80 %, aún más preferentemente de, aproximadamente, el 45 al 80 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En otra realización preferente, la partícula comprende, como mínimo, el 70 %, preferentemente, como mínimo, el 75 %, aún más preferentemente, como mínimo, el 80 % en peso del agente blanqueante disponible en el mercado con respecto al peso total de la partícula.

Excipientes adicionales

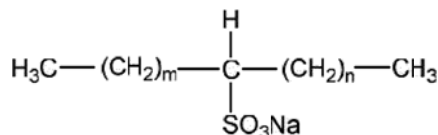
En una realización preferente, la partícula comprende además un surfactante, más preferentemente, un surfactante no oxidable.

Preferentemente, el surfactante no oxidable es un surfactante aniónico o no iónico. Los surfactantes también son un material importante dentro de la partícula que contiene el activo. Los surfactantes actúan lubricando los procedimientos mecánicos durante la formación de partículas, tales como la extrusión y la esferonización, y también ayudando a unir los componentes. Es importante que el surfactante no reaccione con el componente activo, por ejemplo, el PAP, y como tal, es preferente que el surfactante sea un surfactante no oxidable, dado que otros materiales pueden reducir el contenido activo del blanqueante durante el almacenamiento.

El surfactante o surfactantes, potencialmente en combinación con la carga, pueden ayudar también en la formación de un extruido coherente y mecánicamente estable que sea deformable y se pueda conformar posteriormente, tal como por medio de esferonización. El surfactante puede ayudar también en la disolución de la partícula formada y puede ayudar en la disolución de la partícula final al aumentar la propensión a la difusión del agua y la ruptura de la partícula en la solución de lavado final.

Entre los surfactantes adecuados se incluyen especies no oxidables que incluyen, sin que constituyan limitación, surfactantes no iónicos y aniónicos que incluyen surfactantes no iónicos, tales como alquil C₆ a C₁₈ etoxilatos primarios lineales o ramificados, tales como la gama Unithox[®] de Baker Hughes. Es particularmente preferente utilizar surfactantes aniónicos tales como sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido de sulfatos, sulfonatos, fosfonatos, sarcosinatos o carboxilatos primarios o sustituidos de alquilo o arilo lineales o ramificados. Los sulfatos aniónicos son particularmente preferentes y entre los ejemplos preferentes se incluyen alquilsulfatos primarios y secundarios lineales y ramificados, alquiletoxisulfatos, sulfatos de oleoilglicerol graso y sulfatos de alquilfenoléter de óxido de etileno.

En una realización preferente, el surfactante es un alquilsulfato, preferentemente, un alquil C₁₀ a C₁₈ sulfato primario lineal o ramificado, más preferentemente, un alquil C₁₁ a C₁₄ sulfato lineal o ramificado. También se pueden utilizar surfactantes de sulfonato aniónico, tales como las sales mencionadas anteriormente de alquil C₅ a C₂₀ bencenosulfonatos lineales o ramificados y, en particular, alquil C₉ a C₁₄ bencenosulfonatos lineales o ramificados. Entre los ejemplos preferentes se incluyen alquilbencenosulfonato lineal (LAS), sulfatos de laureth de sodio y myreth sodio. También se pueden utilizar surfactantes aniónicos comerciales, tales como la gama Hostapur[®] de Clariant, tales como SAS 30, 60 o 93. Hostapur SAS es un alquilsulfonato secundario que tiene la estructura que se muestra a continuación:



en la que m y n = 11-14.

El grupo sulfonato se distribuye sobre la cadena de carbono de tal manera que, principalmente, son los átomos de carbono secundarios los que están sustituidos.

En una realización preferente, el surfactante se selecciona entre secalquil C₁₄ a C₁₇ sulfonato sódico y un alquil C₆ a C₁₈ etoxilato primario lineal o ramificado.

En una realización preferente, el surfactante no oxidable se selecciona entre alcanosulfonatos secundarios, alcanos etoxilados, aromáticos etoxilados, ácidos grasos, preferentemente, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico y jabones metálicos de los mismos.

Preferentemente, el surfactante está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 0 a, aproximadamente, el 30 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 30 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 20 % en peso con respecto al peso total de la partícula. En una realización preferente, el surfactante está presente en una cantidad de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 12 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 2 a, aproximadamente, el 10 %, aún más preferentemente de, aproximadamente, el 3 a, aproximadamente, el 8 % en peso con respecto al peso seco total de la partícula.

En una realización preferente, la partícula comprende además un colorante o un pigmento. La partícula se puede colorear para una mejora estética y esto se puede conseguir mediante la incorporación de un tinte o pigmento coloreado en el núcleo de la partícula, o en el revestimiento.

Los pigmentos son particularmente preferentes ya que son menos susceptibles al blanqueo por el agente PAP activo. Además, estos materiales son más adecuados para su utilización en formulaciones de lavandería, dado que proporcionan menos manchas a los tejidos. Los pigmentos pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y se pueden utilizar en su forma cristalina nativa o revestidos o absorbidos con un material inerte o sobre el mismo.

Realizaciones preferentes

En una realización preferente, la partícula de la presente invención está en forma de una partícula esferonizada.

En otra realización preferente, la partícula de la presente invención está en forma de un extruido que, posteriormente, se divide o se corta en segmentos más pequeños, por ejemplo, que se asemejan a los fideos picados.

Más detalles de la preparación se exponen a continuación.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (ii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un agente reductor de pH; y
- (d) como mínimo, un agente quelante.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (ii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

- (c) como mínimo, un agente reductor de pH;
- (d) como mínimo, un agente quelante; y
- (e) como mínimo, un surfactante no oxidable.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b) como mínimo, un componente seleccionado entre sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (c) como mínimo, un agente reductor de pH;
- (d) como mínimo, un agente quelante; y

(e) opcionalmente, como mínimo, un surfactante no oxidable.

También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que comprende:

- 5 (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
- (b)(i) como mínimo, un componente seleccionado entre sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (b)(ii) como mínimo, un componente seleccionado entre polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;
- (c) como mínimo, un agente reductor de pH; y
- 10 (d) como mínimo, un agente quelante.

Realizaciones altamente preferentes de la presente invención se exponen en los ejemplos no limitantes adjuntos. Ejemplos particularmente preferentes son las formulaciones S11-S15.

15 **Composiciones y aplicaciones de las mismas.**

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un detergente para la ropa, un producto de lavavajillas automático o una composición de limpieza que comprende una partícula, según el primer aspecto de la presente invención.

20 En una realización particularmente preferente, la composición es un sólido.

En otra realización particularmente preferente, la composición es un líquido.

25 También se describe en la presente memoria descriptiva la utilización de una partícula, tal como se ha descrito anteriormente, en una composición de limpieza, una composición para el cuidado dental, una composición para teñir el cabello o decolorante, una composición antimicrobiana o una composición blanqueante.

Masa

30 También se describe en la presente memoria descriptiva una masa que comprende una partícula, tal como se ha descrito anteriormente, y un disolvente, preferentemente, un disolvente acuoso, más preferentemente, agua. Por lo tanto, la masa puede ser una masa acuosa. Preferentemente, la masa acuosa comprende una cantidad residual de agua, más preferentemente, el 5 % o menos p/p, aún más preferentemente, el 4 % o menos p/p después del procesamiento.

35 **Procedimiento para preparar partículas.**

También se describe en la presente memoria descriptiva un procedimiento para preparar una partícula, tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 40 (1) formar una mezcla de:
 - (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
 - (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:
 - 45 (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos;
 - (ii) cargas inorgánicas seleccionadas entre el grupo que consiste en talcos, micas, zeolitas, silicatos, óxidos metálicos y arcillas; y
 - (iii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;
 - 50 (c) como mínimo, un agente reductor de pH; y
 - (d) como mínimo, un agente quelante;
- en un disolvente;
- 55 (2) extruir la mezcla obtenida en la etapa (1);
- (3) procesar la mezcla extruida obtenida en la etapa (2) para formar partículas;
- (4) secar las partículas obtenidas en la etapa (3); y
- (5) revestir opcionalmente las partículas obtenidas en la etapa (4).

60 También se describe en la presente memoria descriptiva un procedimiento para preparar una partícula, tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- (1) formar una mezcla de:
 - 65 (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende un peroxiácido orgánico;
 - (b) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) sacáridos y polisacáridos, y derivados de los mismos; y
- (ii) polímeros y copolímeros lineales, ramificados y reticulados;

5 (c) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- (i) un agente reductor de pH; y
- (ii) un agente quelante;

10 en un disolvente;

- (2) extruir la mezcla obtenida en la etapa (1);
- (3) procesar la mezcla extruida obtenida en la etapa (2) para formar partículas;
- (4) secar las partículas obtenidas en la etapa (3); y
- 15 (5) revestir opcionalmente las partículas obtenidas en la etapa (4).

El disolvente puede ser un disolvente acuoso, preferentemente, agua.

20 Las partículas se pueden preparar mediante diversas técnicas de aglomeración entre las que se incluyen; secado por pulverización, granulación húmeda o por pulverización, extrusión y marumerización o esferonización. Los procedimientos preferentes son aquellos que pueden producir una partícula compacta y en los que se pueden añadir otros agentes para aumentar la estabilidad o disolución de la partícula final. Es particularmente preferente la extrusión de una masa fundida, pasta o suspensión de los ingredientes. En este caso, los ingredientes se mezclan previamente y se calientan para ablandar la mezcla o se añade un disolvente inerte y la masa plastificada se extruye a través de una hilera circular o conformada, con calentamiento en el caso de la mezcla fundida.

25 Después de la extrusión, los "fideos" extruidos se pueden procesar adicionalmente, por ejemplo, cortándolos para formar "fideos o agujas picadas" para proporcionar partículas cilíndricas en las que la hilera es circular o "fideos" formados en los que la hilera no es circular. Las partículas formadas se pueden enfriar o secar posteriormente para proporcionar partículas coherentes.

30 La etapa (3) puede comprender una etapa de esferonización o una etapa de corte manual, con una cuchilla de corte mecánica montada después de la placa de extrusión o mediante un procedimiento de corte separado accionado mecánicamente.

35 El procedimiento puede comprender romper un extruido preformado para formar una partícula esferonizada. La esferonización, o marumerización, es un procedimiento mediante el cual un extruido cilíndrico preformado, formado a partir de una pasta deformable, fundida o asociada al disolvente o hinchada, se convierte en una partícula esférica o esferoidal por la acción de un disco dentado de rotación rápida colocado en la parte inferior de un recipiente conformado. Las partículas extruidas se rompen en el disco giratorio y, mediante una combinación de enrollamiento y engrosamiento, forman partículas esféricas o esferoidales uniformes proporcionales al diámetro original del material extruido cilíndrico. Los esferoides tienen la ventaja de ser uniformes en la distribución de forma y tamaño y normalmente se enfrían o secan después de la preparación para proporcionar partículas o núcleos coherentes. Además, los esferoides tienen la ventaja de poseer una envoltura de mayor densidad alrededor de la formulación que puede proporcionar protección mecánica o química adicional a los activos.

40 En un procedimiento típico, el PAP y otros ingredientes se mezclan en un mezclador de polvo/líquido convencional, tal como un mezclador Loedige KM a escala industrial o un mezclador de alimentos convencional, tal como un Kenwood FPP220 Multipro Compact a escala de laboratorio. En el caso del procedimiento basado en disolvente, es preferente que esta mezcla tenga lugar a temperatura ambiente con la adición de agua para humedecer la masa y formar una masa deformable. La extrusión de la masa húmeda se puede realizar en cualquier geometría de extrusora convencional tal como axial, radial o de tipo cúpula o una combinación de estas; ejemplos de extrusoras serían una Fuji Paudal QJ-1000 para una escala industrial o una Caleva 250 para su utilización en un laboratorio. Es preferente que el diámetro del orificio en las extrusoras esté en el intervalo de, aproximadamente, 0,1 a, aproximadamente, 5 mm, y más preferentemente de, aproximadamente, 0,5 a, aproximadamente, 3 mm.

55 La formación de partículas también se puede realizar cortando o picando el material extruido, por ejemplo, mediante la utilización de una cuchilla de corte giratoria ajustada al extremo de la placa de orificios o enrollando o moldeando los fideos extruidos.

60 La etapa (3) puede comprender un procedimiento de moldeo en húmedo.

Los disolventes se utilizan en la ruta húmeda para preparar partículas en la que se utilizan para hinchar o disolver los aglutinantes o cargas y proporcionar plasticidad a la masa durante la formación de partículas, tal como mediante extrusión. Los disolventes preferentes no son reactivos con el PAP activo y no son inflamables ni tóxicos. Un disolvente particularmente preferente es el agua. Los disolventes deben estar presentes en niveles de,

aproximadamente, el 0 a, aproximadamente, el 40 %, más preferentemente de, aproximadamente, el 5 a, aproximadamente, el 25 %.

- 5 Cuando las partículas se han formado mediante un procedimiento húmedo, utilizando normalmente agua como disolvente, las partículas se pueden secar mediante un procedimiento de secado en lecho fluido, tal como la utilización de un secador Glatt de lecho fluidizado Mini Glatt.

Por lo tanto, el procedimiento completo de formación de partículas se puede considerar como:

- 10 1. Mezcla de los ingredientes en combinación con una cantidad de agua para formar una masa húmeda.
2. Extrusión de la masa húmeda para formar "fideos".
3. Conformación de los fideos, ya sea mediante corte o esferonización o un procedimiento similar de enrollamiento o moldeo.
15 4. Secado de los fideos o partículas conformados, tal como mediante un secador de lecho fluido.
5. Revestimiento opcional de los núcleos formados.

La etapa (5) puede comprender revestir las partículas con un material de revestimiento en un secador de lecho fluido.

- 20 También se describe en la presente memoria descriptiva una partícula que se puede obtener mediante el procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente.

Revestimientos

- 25 En una realización preferente, la partícula comprende, como mínimo, una capa de revestimiento.

En una realización preferente, la capa de revestimiento comprende un revestimiento inorgánico, preferentemente, seleccionado entre sulfato de sodio, citrato monosódico, difosfato de sodio y sulfato de magnesio.

- 30 En una realización preferente, la capa de revestimiento comprende un polímero seleccionado entre alcohol polivinílico, polivinilbutiral (PVB), una poliolefina y un copolímero de injerto anfifílico, y mezclas de dos o más de los mismos. En una realización altamente preferente, la capa de revestimiento comprende un alcohol polivinílico, tal como Molwio[®] (Kuraray Chemical Co; diversos grados disponibles). En una realización altamente preferente, la capa de revestimiento comprende PVOH funcionalizado, por ejemplo, PVOH butirado (Molwio[®] butirado).
35 Preferentemente, la capa de revestimiento comprende PVOH funcionalizado con el 1-30 % de butiraldehído, más preferentemente, el 5-20 % de butiraldehído.

En una realización preferente, la capa de revestimiento comprende un polímero, una cera o una mezcla de los mismos, más preferentemente, un polímero sensible al pH o un polímero basado en siloxano.

- 40 Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "polímero sensible" se refiere a un polímero que conserva su integridad estructural dentro del formato del producto (formulación), pero que responde a un desencadenante particular, por ejemplo, un cambio en el pH, la temperatura, la concentración iónica o similares. Preferentemente, el polímero sensible es un polímero sensible al pH.

- 45 Entre los polímeros sensibles adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, aquellos basados en poli(etilenglicol), un polímero débilmente básico o débilmente ácido tal como un copolímero o ácido (met)acrílico o (met)acrilato de dimetilaminoetilo o alcohol polivinílico mencionado anteriormente, y que cambian en su forma física, por ejemplo, su solubilidad de hidrofilia o hidrofobicidad en respuesta a un estímulo desencadenante que puede asumir la forma de un cambio en el pH, la temperatura, la fuerza iónica o la dilución. A modo de ejemplo, los polímeros adecuados sensibles al pH para la capa de revestimiento se describen en la Patente WO 2012/140438 (Revolym[®]er Limited). Los polímeros sensibles a la fuerza iónica adecuados para la capa de revestimiento se describen en la Patente WO 2012/140442 (Revolym[®]er Limited). Otros polímeros adecuados para la capa de revestimiento se describen en la Patente WO 2011/051681 (Revolym[®]er Limited).

- 55 En una realización preferente, el revestimiento comprende un polímero anfifílico, más preferentemente, un copolímero de injerto anfifílico. Los copolímeros de injerto anfifílicos adecuados se describen en las Patentes WO 2009/068569, WO 2009/050203 y WO 2009/068570, todas a nombre de Revolym[®]er. Se exponen a continuación más detalles sobre los polímeros anfifílicos.

- 60 En una realización preferente, el revestimiento puede comprender opcionalmente otros materiales y/o capas que cumplen funciones tales como la provisión de una o más capas de imprimación o una o más cargas u otro u otros materiales que proporcionan una función particular, no necesariamente relacionada con proporcionar una respuesta al estímulo o estímulos. Por ejemplo, pueden ser necesarias capas adicionales para proporcionar un efecto adhesivo entre las capas o con la capa central o simplemente pueden ser aglutinantes, cargas, materiales coloreados o
65 materiales de imprimación.

En una realización preferente, la capa adicional es una capa de imprimación, una capa de carga, un agente antiaglomerante o un mejorador de flujo incorporado como una capa o una capa promotora de adhesión, o una combinación de las mismas.

Por ejemplo, capas opcionales adicionales pueden comprender materiales cuya función es proporcionar una capa o capas de imprimación para proporcionar una mayor compatibilidad y/o adhesión entre capas químicamente diferentes. Las capas de imprimación se pueden aplicar a cualquier nivel dentro de las capas y se pueden aplicar directamente al núcleo de las partículas o dentro de este. Pueden estar presentes capas opcionales adicionales tales como materiales de carga o agentes antiaglomerantes/antiadhesivos que pueden ser de naturaleza química inorgánica u orgánica y pueden estar presentes en una capacidad funcionalmente neutra (por ejemplo, que no responde a estímulos externos) para ajustar, como ejemplos no limitativos, la densidad o la proporción correcta de componentes dentro de la partícula de material compuesto.

Ceras

En una realización preferente, el revestimiento comprende una mezcla de una cera o sustancia de tipo cera y un copolímero anfifílico. Ejemplos adecuados de estas mezclas se describen en la Patente GB1304667.7 (que se publicó como Patente WO 2014/140550; Revolymer). El término "cera o sustancia de tipo cera" se refiere a un material que está compuesto principalmente de grupos hidrocarbonados, tales como un polímero formado a partir de la polimerización de alfa-olefinas, pero también se puede referir a una cera natural que puede contener diversos tipos de funcionalidades químicas, dependiendo de la fuente y los procedimientos naturales involucrados en su producción. Debe observarse que, aunque las ceras naturales contienen diversas funcionalidades químicas, en general, el grado de funcionalización no es suficiente para hacer que la cera responda de la manera que se describe en la presente memoria descriptiva con respecto al polímero anfifílico.

En esencia, la cera o sustancia de tipo cera es un material impermeable. Este material se puede describir, preferentemente, como una cera, es decir, un material que tiene cierta plasticidad a temperaturas ambiente normales y un punto de fusión superior a, aproximadamente, 30 °C. Se puede utilizar una sola cera o se puede utilizar una mezcla de dos o más ceras diferentes en el material compuesto.

Las ceras son compuestos orgánicos que, de manera característica, consisten en cadenas largas de alquilo. La cera puede ser una cera natural o una cera sintética. Las ceras naturales son, normalmente, ésteres de ácidos grasos y alcoholes de cadena larga. Los terpenos y sus derivados también se pueden describir como ceras naturales. Las ceras sintéticas son, normalmente, hidrocarburos de cadena larga que carecen de grupos funcionales.

En una realización preferente, la cera es una cera de petróleo. Entre las ceras de petróleo se incluyen, sin que constituyan limitación, las siguientes: ceras parafínicas (producidas a partir de hidrocarburos alcano de cadena larga) ceras microcristalinas (por ejemplo, con estructura cristalina muy fina) y vaselina. Por ejemplo, la familia de ceras microcristalinas Bareco Baker Hughes son ceras microcristalinas derivadas del petróleo que consisten en mezclas complejas de hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos y nafténicos.

Las ceras parafínicas representan una fracción significativa de petróleo y se refinan mediante destilación al vacío. Las ceras parafínicas son, normalmente, mezclas de n-alcanos e iso-alcanos saturados, naftenos y compuestos aromáticos sustituidos con alquilo y nafteno. El grado de ramificación tiene una influencia importante en las propiedades.

Entre otras ceras sintéticas se incluyen, sin que constituyan limitación, ceras de polietileno (basadas en polietileno) ceras Fischer-Tropsch, ceras modificadas químicamente (por ejemplo, esterificadas o saponificadas) ceras de amida sustituidas y α -olefinas polimerizadas. Algunas ceras se obtienen craqueando polietileno a 400 °C. Los productos tienen la fórmula $(CH_2)_nH_2$, en la que n varía entre, aproximadamente, 50 y 100. Además, las ceras sintéticas pueden contener funcionalización química, tal como la cera carboxilada VYBAR C6112 producida por Baker Hughes a partir de la cual es posible producir otra funcionalización adicional, tal como pegilación, mediante reacción con un alcohol monohídrico, dihídrico o polihídrico adecuado o alcóxilado también es posible, por ejemplo, sililación, siliconización y similares.

Entre los ejemplos de materiales de origen natural adecuados se incluyen cera de abejas, cera de candelilla, cera de carnauba, cera parafínica, cera de ozokerita, cera de ceresina, cera montánica. Las ceras sintéticas también están disponibles y entre los ejemplos en esta clase se incluyen ceras microcristalinas, tales como la gama Bareco® de ceras microcristalinas; la gama VYBAR® de polímeros altamente ramificados derivados de la polimerización de alfa olefinas; la gama de polímeros PETROLITE® y la gama de polietilenos POLYWAX®.

En una realización altamente preferente, la cera o material de tipo cera se selecciona entre la gama VYBAR® (Baker Hughes) de polímeros altamente ramificados derivados de la polimerización de alfa olefinas y puede ser un único producto elegido de la gama o una mezcla de dos o más productos en la gama. Particularmente preferente es la cera sintética altamente ramificada VYBAR 260®.

También son adecuadas para su utilización en la presente invención las mezclas de dos o más ceras naturales, o dos o más ceras sintéticas, o mezclas de una o más ceras naturales y una o más ceras sintéticas o mezclas de ceras sintéticas químicamente funcionalizadas con otras ceras sintéticas o naturales. Como apreciarán los expertos en la materia, estas mezclas se pueden utilizar para combinar las propiedades de las dos conjuntamente, por ejemplo, permitiendo que el punto de fusión de la mezcla se ajuste finamente. También es posible que la cera o el material de tipo cera se forme mediante la mezcla de dos o más materiales diferentes que puedan no ser ellos mismos individualmente de tipo cera. Se puede concebir que una serie de mezclas pueden ser adecuadas para este propósito, tales como aceites que se han espesado mediante la adición de jabones metálicos, arcillas y aditivos de polímeros diseñados para endurecer aceites y grasas, tales como geles de sílice, polipropilenos y polietilenos. Como apreciarán los expertos en la materia, la mayoría de las ceras de origen natural son, en sí mismas, normalmente, mezclas complejas de diferentes especies químicas principalmente hidrófobas. Debe apreciarse que la lista anterior no es exhaustiva, sino meramente ilustrativa de la gama de ceras naturales y sintéticas disponibles para el formulador. Para los fines de la presente invención, se puede elegir un material particular con la intención de proporcionar una capa de barrera adecuada para la partícula central y que tenga las características químicas y físicas necesarias tales como solubilidad, temperatura de fusión, propiedades de barrera (es decir, una barrera para especies reactivas, agua y otros ingredientes de formulación), propiedades cristalinas y/o amorfas y dureza que permitan la aplicación a la partícula central y que proporcionen una barrera efectiva.

Polímero anfífilico

Tal como se ha descrito anteriormente, en una realización preferente, el revestimiento comprende una mezcla de, como mínimo, una cera o sustancia de tipo cera y, como mínimo, un polímero anfífilico. Los polímeros anfífilicos adecuados se describen en las Patentes WO 2009/068569, WO 2009/050203 y WO 2009/068570, todas a nombre de Revolymmer.

El propósito del polímero anfífilico mezclado con la cera o material de tipo cera es proporcionar un lugar de debilidad cuando la mezcla se encuentra en un entorno desencadenante, es decir, cuando el entorno externo es tal que la funcionalidad química presente en el polímero anfífilico responderá al entorno y se disolverá o dispersará, causando de este modo la desestabilización de la propia mezcla, lo que, cuando está presente como revestimiento, conduce a la liberación del material del núcleo.

Por lo tanto, el polímero anfífilico debe ser un material que se pueda mezclar con la cera o material de tipo cera para producir un revestimiento de fase única o un revestimiento de fase múltiple o un sólido disperso dentro de la cera o material de tipo cera y debe contener funcionalidades químicas que responderán a un entorno externo para producir una respuesta en su química.

En una realización preferente, el polímero anfífilico es un copolímero anfífilico.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "copolímero" se refiere a un sistema polimérico en el que dos o más monómeros diferentes se polimerizan juntos.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "copolímero anfífilico" se refiere a un copolímero en el que hay partes hidrófilas e hidrófobas claramente definibles.

En una realización preferente de la presente invención, el polímero de injerto es un polímero hidrófilo soluble en agua que puede actuar como el lugar de debilidad en el revestimiento. Por ejemplo, puede ser, preferentemente, un poli(etilenglicol)/poli(óxido de propileno), alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliestirenosulfonato, ácido poliacrilamidometilpropilsulfónico o moléculas similares. Los injertos, tales como el poli(etileno/propilenglicol) también son preferentes, dado que aumentan la capacidad del sistema para reaccionar a los cambios en la fuerza iónica.

El revestimiento de la presente invención puede contener uno o más copolímeros anfífilicos. En una realización, el revestimiento de la presente invención comprende entre, aproximadamente, uno y, aproximadamente, cuatro copolímeros anfífilicos, por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro copolímeros, preferentemente, uno o dos copolímeros, de la manera más preferente, un copolímero.

En una realización preferente de la presente invención, el copolímero anfífilico tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo (o hidrófobo) (HLB) medido mediante el procedimiento de Griffin de menos de o igual a 15, aproximadamente, preferentemente, menos de o igual a 10, aproximadamente, más preferentemente, entre 1, aproximadamente, y 10, aproximadamente, aún más preferentemente entre 2, aproximadamente, y 9, aproximadamente, por ejemplo, entre 3, aproximadamente, y 8, aproximadamente. Los valores del procedimiento de Griffin se calculan mediante: equilibrio hidrófilo-lipófilo = $20 \times$ masa molecular de la parte hidrófila/masa molecular de la molécula completa.

La masa molecular de las partes hidrófilas e hidrófobas del polímero se puede estimar a partir de las cantidades de los monómeros relevantes introducidos como materia prima en la fabricación del copolímero anfífilico y basándose en una comprensión de la cinética de la reacción. La composición del producto final se puede verificar comparando

las intensidades relevantes de las señales de cada bloque o parte utilizando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H . Alternativamente, se pueden utilizar otras técnicas espectroscópicas cuantitativas como la espectroscopía infrarroja o la espectroscopía ultravioleta visible para confirmar la estructura, siempre que las diferentes partes proporcionen contribuciones claramente identificables y medibles en los espectros resultantes. Se puede utilizar cromatografía de permeación en gel (GPC) para medir el peso molecular de los materiales resultantes.

Tal como se describe en la presente memoria descriptiva, están disponibles en el mercado una gama de copolímeros anfífilos que se han modificado sintéticamente para producir un material que responde a un cambio en el medio ambiente o los medios químicos. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, los "polímeros anfífilos" son aquellos que tienen uno o más dominios hidrófilos bien definidos y uno o más dominios hidrófobos. Preferentemente, el polímero anfífilo es un copolímero.

Puede ser adecuada una amplia gama de copolímeros anfífilos para su utilización en la presente invención, siempre que contengan dominios hidrófobos que sean suficientes para garantizar una compatibilidad suficiente con la cera o el material de tipo cera, de manera que los encapsulados sean estables en un producto formulado. Cualquier copolímero anfífilo utilizado en la presente invención debe tener una funcionalidad hidrófila suficiente de modo que el polímero anfífilo responda a los cambios en el entorno de la formulación. Como es bien sabido en la técnica, las estructuras se dividen, en general, en varias formas de arquitectura diferentes entre las que se incluyen copolímeros de bloques, copolímeros de injerto, polímeros altamente ramificados y de cadena extendida o reticulados. Un experto en la materia de la química de polímeros estaría familiarizado con estas formas, junto con los procedimientos para su preparación.

Muchos polímeros diferentes son adecuados para su utilización en el revestimiento de la partícula de la presente invención, siempre que cumplan los requisitos clave de un polímero anfífilo, es decir, que comprendan un bloque hidrófobo que tenga compatibilidad con la cera o material de tipo cera, y un bloque hidrófilo capaz de adaptar la capacidad de respuesta a los cambios en el entorno.

A modo de ejemplo, los polímeros que comprenden unidades o partes de polietilenglicol (por ejemplo, bloques o injertos) son particularmente adecuados para su utilización como polímeros anfífilos en el contexto de la presente invención, debido a su naturaleza sensible a la fuerza iónica y a la actividad del agua. Preferentemente, las partes hidrófilas pueden basarse en un poli(óxido de alquileo), tal como óxido de polietileno o un copolímero del mismo. De manera similar, los grupos preferentes incluyen poliglicidol, alcohol polivinílico, polietilenimina, poliestirenosulfonato o ácido poliacrílico. Del mismo modo, los polímeros que comprenden unidades o partes de alcohol polivinílico también responden a cambios en la fuerza iónica y a la actividad del agua.

Las unidades o partes hidrófobas particularmente útiles son aquellos polímeros basados en monómeros hidrófobos tales como olefinas (por ejemplo, etileno, propileno), dienos (por ejemplo, butadieno o isopreno) y monómeros etilénicamente insaturados, tales como isobutileno u octadeceno. También se pueden utilizar monómeros aromáticos, tales como el estireno y el alfa-metilestireno. En una realización preferente, la parte hidrófoba puede contener un monómero basado en ácido, diácido o anhídrido, tal como anhídrido maleico. Son preferentes los grupos ácido y anhídrido, dado que sirven como punto de unión y pueden aumentar potencialmente la capacidad de respuesta del sistema.

A continuación, se proporcionan varios ejemplos de copolímeros anfífilos adecuados que tienen utilidad en la presente invención.

Los copolímeros de bloques anfífilos se pueden fabricar mediante una variedad de procedimientos, entre los que se incluyen la polimerización por adición secuencial de dos o más monómeros de manera lineal, normalmente utilizando una técnica de polimerización viva o controlada. Alternativamente, se pueden producir mediante la propagación y polimerización de una cadena polimérica a partir de un polímero existente, o haciendo reaccionar químicamente bloques bien definidos conjuntamente utilizando química de acoplamiento o clic. Está disponible en el mercado una amplia variedad de estos materiales y tiene utilidad en la presente invención. Muchos materiales comerciales de copolímeros de bloques anfífilos se producen mediante la etoxilación de un bloque de hidrocarburo funcionalizado con alcohol preformado. Este bloque o dominio hidrófobo se puede fabricar, por ejemplo, mediante la polimerización de un monómero hidrófobo, síntesis química o procesamiento de materias primas petroquímicas o naturales, por ejemplo, mediante el aislamiento de alcoholes grasos naturales. La polimerización del óxido de etileno se inicia posteriormente en el alcohol y se propaga para formar un bloque de polietileno.

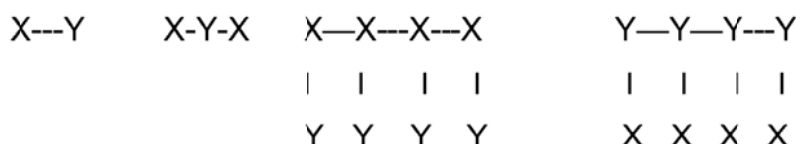
En una realización altamente preferente, el polímero anfífilo es un copolímero de bloques de etileno y óxido de etileno. En una realización altamente preferente, el polímero anfífilo se selecciona entre la gama de copolímeros de bloques de etileno y óxido de etileno conocidos como Unithox[®] (Baker Hughes) y puede ser un producto único en esta gama o una mezcla de dos o más.

Se entiende que los polímeros Unithox[®] se fabrican mediante la polimerización de óxido de etileno (es decir, etoxilación) a partir de una cera de polietileno funcionalizada con alcohol (que también se puede describir como un alcohol de hidrocarburo saturado de cadena larga). La relación de PE a PEO en estos materiales tiene un efecto

profundo sobre sus propiedades de solución acuosa y, en particular, su valor de HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo), que es un cálculo mediante el cual un material anfifílico particular puede clasificarse en términos de su hidrofilia o hidrofobia. Es importante destacar que es posible identificar ciertas proporciones de PE:PEO dentro de la gama de Unithox[®] que, cuando se reviste como una capa sobre una partícula central, mostrarán buenas propiedades de impermeabilización cuando tales partículas se suspendan en un medio con bajo contenido de agua. 'Bajo contenido de agua' se refiere a un medio líquido que tiene, aproximadamente, menos del 20 % de agua, tal como el que se encuentra a menudo en dosis líquidas unitarias y productos de lavandería en gel que pueden envasarse en sobres poliméricos solubles. Tal como se ha mencionado anteriormente, estas partículas revestidas con Unithox[®] son impermeables cuando se exponen a un medio líquido de bajo contenido de agua. Sin embargo, el solicitante de la presente invención ha descubierto que, al diluirlo en agua, tal como en la utilización de aplicaciones, por ejemplo, en un lavado de ropa, el revestimiento Unithox[®] se disolverá/dispersará y, por lo tanto, liberará el contenido del núcleo activo. El solicitante de la presente invención ha descubierto que, sorprendentemente, Unithox[®] se comporta de manera sensible a la dilución/fuerza iónica. El solicitante de la presente invención también ha descubierto que la combinación de otros materiales hidrófobos, tales como los descritos en la presente memoria descriptiva como cera o material de tipo cera, con Unithox[®] proporciona un revestimiento que tiene una excelente estabilidad, es decir, el núcleo activo, cuando se reviste con una mezcla adecuada de cera o material de tipo cera y Unithox[®] es estable por períodos prolongados en, por ejemplo, productos de lavandería comerciales comunes durante períodos de tiempo significativos y, particularmente, productos que tienen bajo contenido de agua (es decir, por debajo de, aproximadamente, el 20 % de agua). Dichas partículas revestidas, por ejemplo, con una mezcla adecuada de material impermeable (por ejemplo, cera o material de tipo cera) en combinación con Unithox[®] proporcionan una excelente estabilidad de las partículas del núcleo activo (la "carga útil") pero, debido a la naturaleza sensible del Unithox[®], liberarán el activo en la aplicación y lo harán en un período de tiempo lo suficientemente corto como para ser adecuadas para su utilización en aplicaciones domésticas e industriales normales.

Tal como se ha mencionado anteriormente, Unithox[®] son copolímeros de bloques de óxido de etileno producidos comercialmente con un bloque de base hidrófoba (por ejemplo, polietileno). Se apreciará que será posible formar una estructura similar haciendo reaccionar un material de polietileno funcionalizado con un injerto de PEO (PEG) funcionalizado adecuadamente. Por ejemplo, Baker Petrolite suministra la gama de materiales Unid[®] que incorporan la funcionalidad del ácido carboxílico en una cera polimérica basada en polietileno y la gama CERAMER[®], un material polimérico basado en polietileno que incorpora la funcionalidad anhídrido maleico. Estos potencialmente pueden reaccionar con un PEG funcionalizado con un monoalcohol o con un alcohol difuncional dando como resultado la síntesis de copolímeros de bloques anfifílicos AB o ABA, respectivamente.

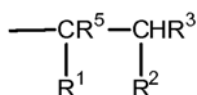
Los copolímeros de injerto anfifílicos se pueden fabricar mediante diversos procedimientos diferentes, por ejemplo, una cadena principal preformada se puede hacer reaccionar con injertos preformados (a veces llamado el procedimiento de "injerto a"). Alternativamente, la polimerización se puede iniciar desde una cadena principal funcionalizada adecuadamente de modo que los injertos se generen *in situ* (enfoque de "injerto desde"). Finalmente, un polímero u oligómero con un grupo polimerizable (un macromonomero) se puede polimerizar para producir un copolímero de injerto en el que las cadenas de polímeros originales penden de la cadena principal (el enfoque de "injerto a través de" o macromonomero). Los copolímeros de injerto anfifílicos adecuados para su utilización en la presente invención contienen, normalmente, una funcionalidad química adecuada incorporada en la cadena principal del polímero, o que pende de la misma, o injertada, o presente en una disposición aleatoria, o como bloques, o pueden estar sujetos a la funcionalización posterior a la producción. En esencia, el material debe incluir un hidrófilo (X) y también un hidrófobo (Y) en las proporciones correctas para proporcionar las propiedades de disolución requeridas. Tales construcciones de X e Y que se muestran en el siguiente esquema 1 se describirán en términos de diversas arquitecturas no limitantes y comunes disponibles.



Esquema 1: copolímero de injerto anfifílico

En una realización de la presente invención, el copolímero anfifílico es un copolímero de injerto que comprende una cadena principal carbono-carbono hidrófoba de cadena lineal o ramificada que tiene, como mínimo, una cadena lateral hidrófila unida a la misma.

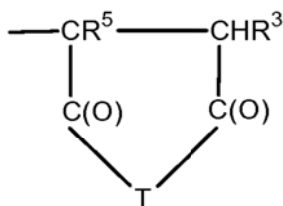
En una realización preferente de la presente invención, las cadenas laterales hidrófilas del copolímero de injerto son, cada una independientemente, de la fórmula (I),



(I)

en la que R^1 y R^2 son, cada uno independientemente, H, $-\text{C}(\text{O})\text{WR}^4$ o $-\text{C}(\text{O})\text{Q}$;
siempre que, como mínimo, uno de R^1 y R^2 sea el grupo $-\text{C}(\text{O})\text{Q}$;

- 5 o R^1 y R^2 forman conjuntamente una estructura cíclica junto con los átomos de carbono a los que están unidos, de fórmula (II)



(II)

- 10 en la que:

R^3 y R^5 son, cada uno independientemente, H o alquilo;
W es O o NR^4 ;

- 15 Q es un grupo de fórmula $-\text{X}^1\text{---Y---X}^2\text{---P}$;

T es un grupo de fórmula $-\text{N---Y---X}^2\text{---P}$;

X^1 es O, S o NR^4 ;

X^2 es O, S, $(\text{CH}_2)_p$ o NR^4 ;

p es de 0 a 6;

cada R^4 es, independientemente, H o alquilo;

- 20 P es H u otra cadena principal; e

Y es un grupo polimérico hidrófilo.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "alquilo" abarca un grupo alquilo lineal o ramificado de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 20 átomos de carbono, preferentemente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 10 átomos de carbono, más preferentemente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 5 átomos de carbono. Por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo n-propilo, un grupo butilo, un grupo terc-butilo o un grupo pentilo.

- 30 En una realización preferente de la presente invención, el grupo polimérico hidrófilo Y es un poli(óxido de alquilen), poliglicidol, alcohol polivinílico, polietilenimina, poliestirenosulfonato, ácido poliacrilamidometilpropilsulfónico o ácido poliacrílico. Más preferentemente, el grupo polimérico hidrófilo Y es un poli(óxido de alquilen), tal como óxido de polietileno o un copolímero del mismo.

- 35 En una realización preferente adicional de la presente invención, el grupo polimérico hidrófilo Y tiene la fórmula $-(\text{Alq}^1\text{---O})_b\text{---}(\text{Alq}^2\text{---O})_c\text{---}$, en la que Alq^1 y Alq^2 son cada uno independientemente un grupo alquilen que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y b y c son cada uno independientemente un número entero de 1 a 125; con la condición de que la suma b + c tenga un valor en el intervalo de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 250, más preferentemente de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 120.

- 40 En una realización preferente adicional de la presente invención, el copolímero de injerto tiene de 1 a 5.000, preferentemente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 300, y más preferentemente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 150, grupos hidrófilos colgantes unidos al mismo. Por ejemplo, el copolímero de injerto puede tener entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 10, entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 5, o entre, aproximadamente, 2 y, aproximadamente, 8 grupos hidrófilos colgantes unidos al mismo.

- 45 En una realización alternativa de la presente invención, el copolímero anfifílico es un copolímero de injerto que comprende una cadena principal de carbono-carbono de cadena lineal o ramificada hidrófila que tiene, como mínimo, una cadena lateral hidrófoba unida a la misma.

- 50 Cuando el copolímero anfifílico es un copolímero de injerto, cada cadena lateral del polímero de injerto tiene, preferentemente, un peso molecular de, aproximadamente, 800 a, aproximadamente, 10.000. Por ejemplo, cada cadena lateral tiene, preferentemente, un peso molecular entre, aproximadamente, 1.000 y, aproximadamente,

7.500, entre, aproximadamente, 2.500 y, aproximadamente, 5.000 o entre, aproximadamente, 6.000 y, aproximadamente, 9.000.

En otra realización preferente de la presente invención, el copolímero anfifílico es un copolímero de bloques que comprende bloques hidrófilos y bloques hidrófobos en una cadena principal carbono-carbono de cadena lineal o ramificada.

En una realización preferente de la presente invención, la cadena principal carbono-carbono de cadena lineal o ramificada tiene, como mínimo, una cadena lateral unida a la misma. La cadena o cadenas laterales pueden ser hidrófobas o hidrófilas. Entre los ejemplos de cadenas laterales adecuadas se incluyen las descritas anteriormente con referencia a los copolímeros de injerto anfifílicos. Preferentemente, el copolímero de bloques tiene una cadena principal carbono-carbono de cadena lineal que comprende bloques hidrófilos y bloques hidrófobos. En una realización preferente adicional, la cantidad en peso de polímero hidrófilo en la composición final está entre, aproximadamente, el 5 y, aproximadamente, el 60 %.

Un copolímero de injerto se produce, normalmente, mediante la reacción de injertos hidrófilos con un único sitio reactivo en la cadena principal carbono-carbono, es decir, la reacción utiliza injertos monofuncionales. Para crear un copolímero reticulado o de cadena extendida, es necesario incorporar un injerto hidrófilo que tenga dos sitios que reaccionarán con la cadena principal carbono-carbono, es decir, se utiliza un injerto hidrófilo difuncional que pueda actuar como un agente de reticulación.

Preferentemente, los copolímeros reticulados o de cadena extendida comprenden una cadena principal de carbono-carbono lineal o ramificada y un injerto difuncional o una mezcla de injertos monofuncionales y difuncionales. Más preferentemente, los copolímeros reticulados o de cadena extendida comprenden una cadena principal carbono-carbono funcionalizada con anhídrido maleico o un derivado del mismo (tal como se describe en la presente memoria descriptiva) y un óxido de alquileo tal como los descritos en la fórmula (II). De la manera más preferente, los copolímeros reticulados o de cadena extendida comprenden una cadena principal de carbono-carbono derivada de poliisopreno o polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico o un derivado del mismo, y comprenden además injertos hidrófilos, que son preferentemente óxido de polietileno o un copolímero del mismo.

En una realización preferente de la presente invención, la cadena principal polimérica carbono-carbono se deriva de un homopolímero de un monómero de hidrocarburo polimerizable etilénicamente insaturado o de un copolímero de dos o más monómeros de hidrocarburo polimerizables etilénicamente insaturados.

Más preferentemente, la cadena principal polimérica carbono-carbono se deriva de un monómero de hidrocarburo polimerizable etilénicamente insaturado que contiene 4 o 5 átomos de carbono.

En una realización altamente preferente de la presente invención, la cadena principal polimérica carbono-carbono se deriva de isobutileno, 1,3-butadieno, isopreno u octadeceno, o una mezcla de los mismos.

En una realización preferente de la presente invención, el copolímero comprende una cadena principal carbono-carbono (por ejemplo, poliisopreno o polibutadieno) sobre la cual se han injertado grupos anhídrido maleico o ácido/éster de anhídrido maleico. Preferentemente, la cadena principal carbono-carbono comprende de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 50 % en peso del grupo anhídrido maleico. Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término grupo anhídrido maleico (MA) abarca anhídrido maleico, ácido maleico y sales del mismo y ésteres de ácido maleico y sales y mezclas de los mismos.

La química de acoplamiento del grupo anhídrido maleico proporciona un procedimiento conveniente para unir los injertos a la cadena principal del copolímero. Sin embargo, el experto en la materia apreciaría que otros grupos funcionales serían igualmente efectivos a este respecto. A modo de ejemplo, la reacción de otro grupo acilo (por ejemplo, un ácido carboxílico o cloruro de acilo adecuado) con un polímero funcionalizado con hidroxilo será adecuada para formar un enlace éster entre el injerto y la cadena principal. También se conocen en la técnica diversas estrategias para realizar reacciones de acoplamiento, o química clic, y se pueden utilizar funcionalizando la cadena principal con grupos adecuados, posiblemente en presencia de un catalizador adecuado. Por ejemplo, se podría utilizar la reacción de un grupo alquilo o cloruro de bencilo en la cadena principal con un grupo hidroxilo (es decir, un acoplamiento de Williamson), o la reacción de un hidruro de silicio con un grupo alilo (una reacción de hidrosilización).

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "arilo" abarca cualquier grupo funcional o sustituyente derivado de un anillo aromático o un anillo heteroaromático, preferentemente, un anillo aromático C6 a C20, por ejemplo, fenilo, bencilo, toliilo o naftilo.

Preferentemente, la cadena principal carbono-carbono comprende de, aproximadamente, el 1 a, aproximadamente, el 50 % en peso de anhídrido maleico.

En una realización preferente, la cadena principal del polímero anfífilico tiene un peso molecular de, aproximadamente, 1.000 a, aproximadamente, 10.000.

En otra realización preferente de la presente invención, la cadena principal carbono-carbono es un copolímero de:

- (i) anhídrido maleico, ácido maleico o sus sales o éster de ácido maleico o sus sales o una mezcla de los mismos; y
- (ii) uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados.

De este modo, monómero del grupo MA, por lo tanto, está presente en la cadena principal real en lugar de estar colgante de la misma.

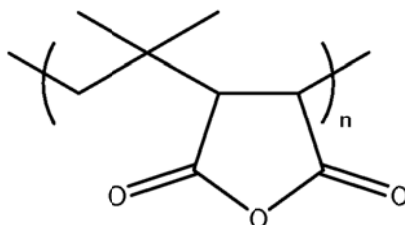
Están disponibles en el mercado varios de estos materiales, de la manera más normal obtenidos mediante polimerización por radicales de una mezcla de un grupo anhídrido maleico y uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados. Se prevé que se utilizará cualquier número de monómeros, aunque de la manera más normal se utilizará una mezcla de un grupo anhídrido maleico y otro monómero (para producir un bipolímero) u otros dos polímeros (para producir un terpolímero). Preferentemente, el monómero del grupo anhídrido maleico es anhídrido maleico.

Preferentemente, el otro monómero es etileno, isobutileno, 1,3-butadieno, isopreno, un alqueno terminal C10-C20, tal como octadeceno, estireno, o una mezcla de los mismos. De la manera más preferente, el otro monómero es isobutileno u octadeceno.

El porcentaje de los monómeros y, de este modo, la funcionalidad en el polímero resultante se puede alterar para proporcionar un ajuste óptimo a la aplicación. Una ventaja de las cadenas principales preparadas mediante dicho procedimiento es que ofrecen el potencial de mayores cargas de anhídrido maleico potencialmente disponibles para la reacción con injertos funcionalizados con hidroxilo, amina o sulfuro (por ejemplo, PEO, MPEO o etoxilatos de alquilo funcionalizados con amina, tales como ciertas Jeffaminas).

En una realización de la presente invención, la cadena principal es un copolímero alterno preparado mezclando y polimerizando posteriormente cantidades equimolares de un grupo MA y otro monómero.

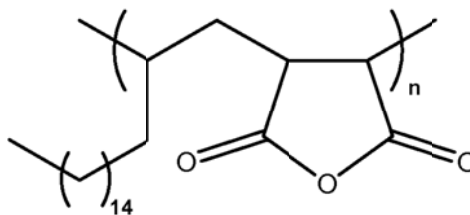
Un copolímero de cadena principal particularmente preferente es poli(isobutileno-*alt*-anhídrido maleico) (PIB-*alt*-MA):



en el que n está entre 5 y 4.000, más preferentemente, entre 10 y 1.200.

Este polímero está disponible en el mercado de Sigma-Aldrich y Kuraray Co. Ltd; Kuraray suministra el material con el nombre comercial ISOBAM.

Un copolímero de cadena principal preferente adicional es poli(anhídrido maleico-*alt*-1-octadeceno) (C18-*alt*-MA) (disponible de Chevron Philips Chemical Company LLC).



en el que n está entre 5 y 500, más preferentemente, entre 10 y 150.

Chevron Philips fabrica una gama de materiales (tanto de viscosidad elevada como de baja viscosidad) en su gama de resinas de polianhídrido PA18 que son las cadenas principales preferentes en la presente invención. PA18 es una resina sólida de polianhídrido lineal derivada de 1-octadeceno y anhídrido maleico en una relación molar 1:1.

Los expertos en la materia apreciarán que una serie de otras cadenas principales, en las que se incluye anhídrido maleico en la cadena principal ya sea injertando el anhídrido maleico como un aducto, o copolimerizando anhídrido maleico con uno o más de otros monómeros, son útiles en la presente invención.

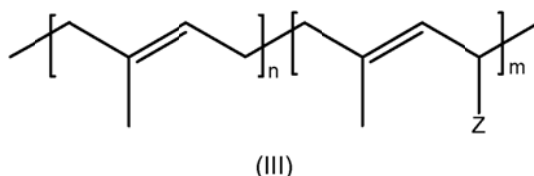
Una gama de polímeros de polibutadieno funcionalizados con anhídrido maleico son comercializados bajo la marca Ricon por Sartomer (por ejemplo, Ricon 130MA8) y Lithene por Synthomer (por ejemplo, N4-5000-5MA). Una cadena principal particularmente preferente es Lithene N4-5000-5MA. Una cadena principal particularmente preferente adicional es Lithene N4-5000-15MA. Kraton (por ejemplo, Kraton FG) y Lyondell (por ejemplo, la serie Plexar 1000) también fabrican varias cadenas principales útiles en la que el anhídrido maleico se injerta en polímeros o copolímeros de monómeros como etileno, propileno, butileno, estireno y/o acetato de vinilo.

El poli(estireno-*alt*-anhídrido maleico) está disponible de varios proveedores, incluido Sartomer con el nombre comercial de SMA. El poli(etileno-*alt*-anhídrido maleico) está disponible de varios proveedores, incluido Vertellus, bajo el nombre comercial de ZeMac. El poli(metilviniléter-*alt*-anhídrido maleico) está disponible de International Specialty Products con el nombre comercial de Gantrez. Los materiales de poli(etileno-co-acrilato de butilo-co-anhídrido maleico) se pueden obtener de Arkema y se venden bajo el nombre comercial de Lotader (por ejemplo, grados 2210, 3210, 4210 y 3410). Los copolímeros en los que el acrilato de butilo se reemplaza por otros acrilatos de alquilo (incluidos el acrilato de metilo [grados 3430, 4404 y 4503] y el acrilato de etilo [grados 6200, 8200, 3300, TX 8030, 7500, 5500, 4700 y 4720] también están disponibles y también se venden en la gama Lotader. Varios materiales de Orevac (grados 9309, 9314, 9307 Y, 9318, 9304, 9305) son terpolímeros de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico adecuados.

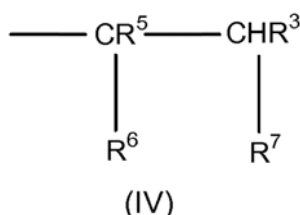
En muchos casos, además de un material funcionalizado con anhídrido maleico, o en lugar del mismo, se ofrece un derivado de una forma diácida, monoéster o sal. Tal como resultará obvio para los expertos en la materia, muchos de estos también son adecuados en la presente invención.

De forma similar, los precursores de cadenas laterales adecuados son los que se analizan a continuación, tales como monometoxi poli(óxido de etileno) (MPEO), alcohol polivinílico y ácido poliacrílico. Estos se pueden comprar, por ejemplo, de la compañía Sigma-Aldrich. Las polietileniminas adecuadas están disponibles de BASF con el nombre comercial de Lupasol.

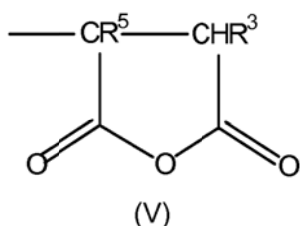
En una realización preferente, el copolímero anfífilo se prepara haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (III),



en la que Z es un grupo de la fórmula (IV),



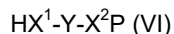
en la que R^3 y R^5 son cada uno independientemente H o alquilo, y R^6 y R^7 son cada uno independientemente H o un grupo acilo, siempre que, como mínimo, uno de R^6 y R^7 sea un grupo acilo, o R^6 y R^7 están unidos para formar, conjuntamente con los átomos de carbono a los que están unidos, un grupo de fórmula (V),



en la que n y m son cada uno independientemente un número entero de 1 a 20.000. Preferentemente, m es de 1 a 1.000, más preferentemente, de 1 a 100 y aún más preferentemente, de 10 a 50. Preferentemente, n es de 1 a

5.000, más preferentemente, de 5 a 2.000 y aún más preferentemente, de 10 a 1.000. Preferentemente, m es de 1 a 100 y n es de 5 a 2.000.

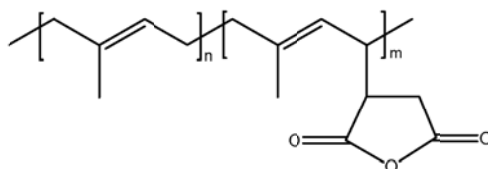
con un precursor de cadena lateral de fórmula (VI)



en la que:

X^1 es O, S o NR^4 ;
 X^2 es O, S, $(\text{CH}_2)_p$ o NR^4 ;
 p es de 0 a 6;
 cada R^4 es independientemente H o alquilo;
 P es H u otra cadena principal; y
 Y es un grupo polimérico hidrófilo.

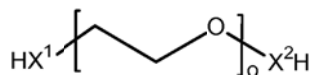
En una realización preferente, el copolímero anfifílico se prepara haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (IIIa),



(IIIa)

en la que n y m son tal como se han definido anteriormente, con un precursor de cadena lateral de fórmula (VI) tal como se ha definido anteriormente.

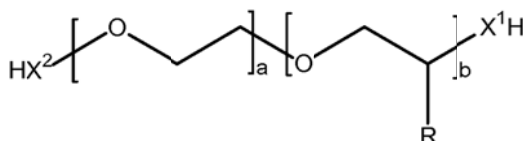
En una realización preferente, el precursor de la cadena lateral es de fórmula (VIa)



(VIa)

en la que X^1 es O NH y X^2 es $(\text{CH}_2)_p$ y o es un número entero de 5 a 250, preferentemente, de 10 a 100.

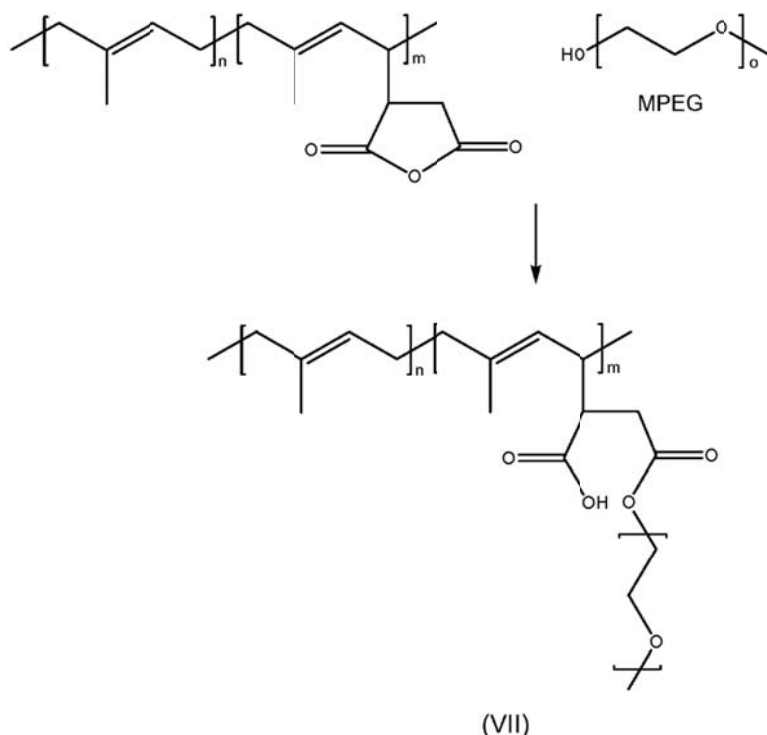
En otra realización preferente, el precursor de la cadena lateral es de fórmula (VIb)



(VIb)

en la que R es H o alquilo, X^1 es O NH y X^2 es $(\text{CH}_2)_p$ y la suma de a y b es un número entero de 5 a 600, preferentemente, de 10 a 100.

En una realización particularmente preferente de la presente invención, el copolímero se prepara injertando un polímero hidrófilo monofuncional, tal como poli(etilenglicol)/poli(óxido de etileno) sobre los residuos de anhídrido maleico en la cadena principal de carbono-carbono para formar un copolímero anfifílico de fórmula (VII)



en la que cada uno de m y n es independientemente un número entero de 1 a 20.000. Preferentemente, m es de 1 a 1.000, más preferentemente, de 1 a 100 y aún más preferentemente, de 10 a 50. Preferentemente, n es de 1 a 5.000, más preferentemente, de 5 a 2.000 y, aún más preferentemente, de 10 a 1.000. Preferentemente, m es de 1 a 100 y n es de 5 a 2.000. Preferentemente, o es un número entero de 5 a 600, preferentemente, de 10 a 100.

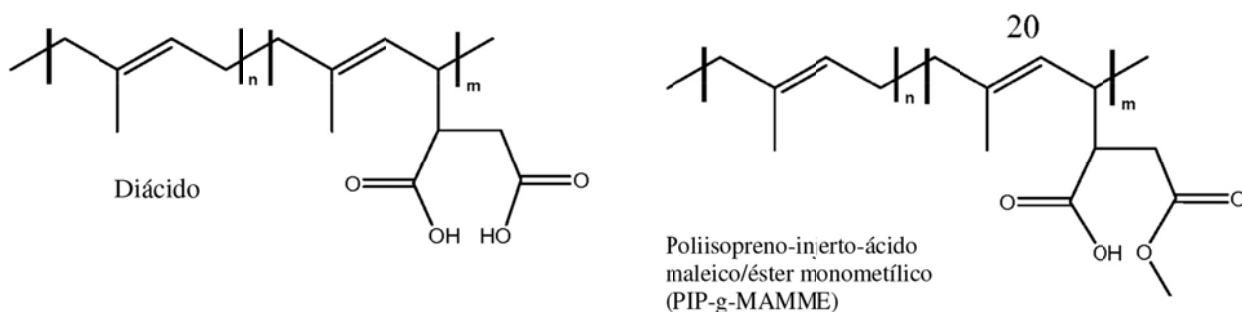
El ejemplo anterior muestra un PEO funcionalizado con alcohol que reacciona con el anhídrido maleico en una cadena principal de PIP-g-MA. Las cadenas principales de PIP-g-MA adecuadas están disponibles en el mercado (por ejemplo, grado LIR-403 de Kuraray, que tiene, aproximadamente, 3,5 unidades de MA por cadena).

Se pueden encontrar más detalles sobre la funcionalización del poliisopreno con anhídrido maleico en las Patentes WO 06/016179, WO 08/104546, WO 08/104547, WO 09/68569 y WO 09/68570.

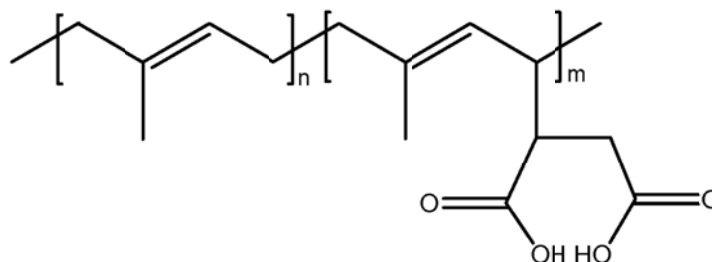
En una realización preferente, el copolímero se prepara añadiendo una proporción de 2:8 equivalentes de MPEG con respecto a cada grupo anhídrido maleico (MA). Esto permite esencialmente la conversión completa de los grupos anhídrido maleico en los ésteres funcionalizados con PEG.

En otra realización preferente, el copolímero se prepara añadiendo una proporción 1:1 de metoxi poli(óxido de etileno) (MPEO) a anhídrido maleico. Después de la reacción completa del MPEO, se puede añadir otro (segundo) (dihidroxí) poli(óxido de etileno) (PEO) de cualquier peso molecular (por ejemplo, 2.000, 4.000, 6.000, 8.000 y 10.000). Los expertos en la materia entenderán que MPEO, poli(óxido de etileno) metiléter, metoxi poli(etilenglicol) (MPEG) y poli(etilenglicol) metiléter son procedimientos alternativos para nombrar la misma estructura. Del mismo modo, PEO también se denomina a veces en la técnica poli(etilenglicol) (PEG).

Además de funcionalizar las unidades de anhídrido maleico sin reaccionar, también es posible injertar PEG u otro injerto en el diácido correspondiente o un derivado monoéster de MA. Esto dará como resultado nuevos enlaces de éster PEG en lugar de la funcionalidad COOH. Dos cadenas principales adecuadas se ilustran a continuación.



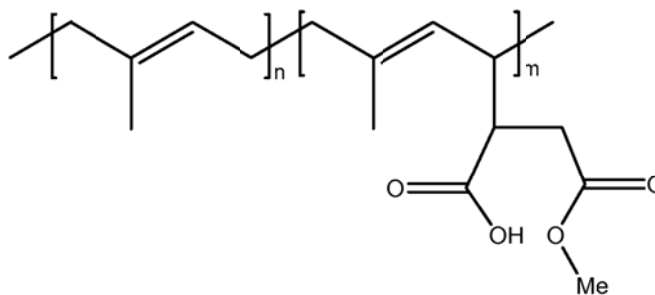
Por lo tanto, en una realización particularmente preferente, el copolímero anfílico se prepara haciendo reaccionar un precursor de polímero de fórmula (IIIb),



(IIIb)

en la que n y m son tal como se han definido anteriormente, con un precursor de cadena lateral de fórmula (VI), tal como se ha definido anteriormente.

En otra realización particularmente preferente, el copolímero anfílico se prepara haciendo reaccionar un precursor de polímero de fórmula (IIIc),

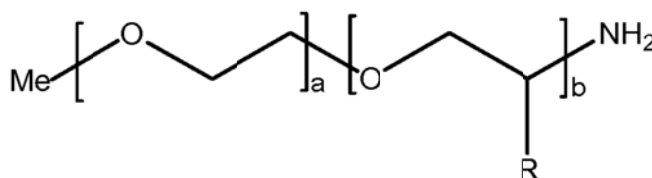


(IIIc)

en la que n y m son tal como se han definido anteriormente, con un precursor de cadena lateral de fórmula (VI) tal como se han definido anteriormente.

En una realización preferente alternativa, el copolímero deriva de fragmentos -SH o basados en nitrógeno (NH_2 o NHR).

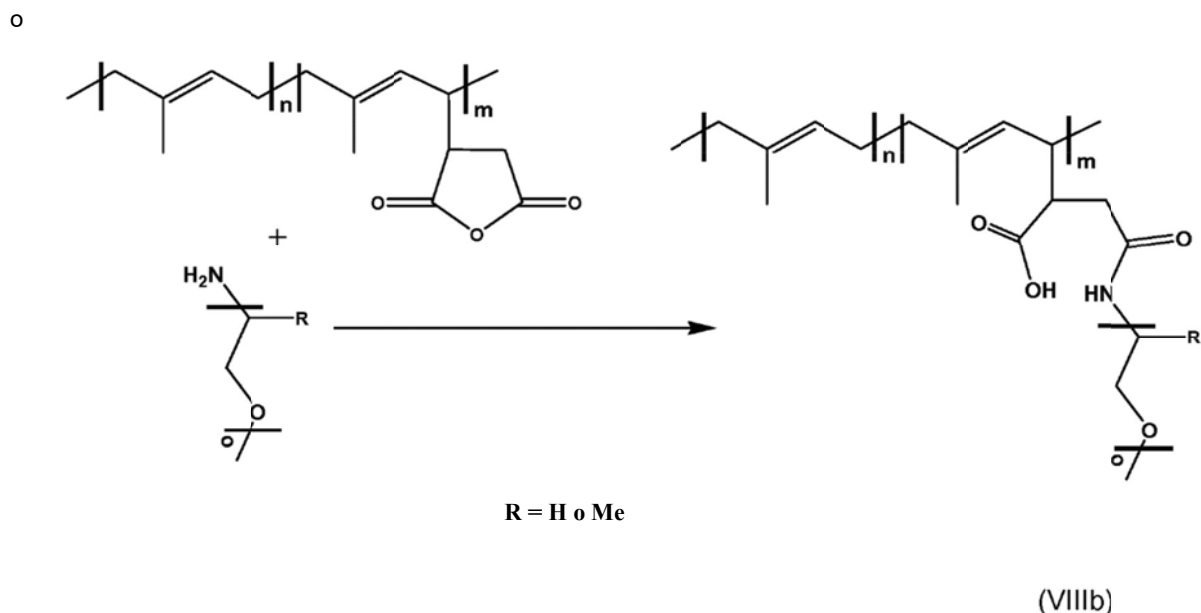
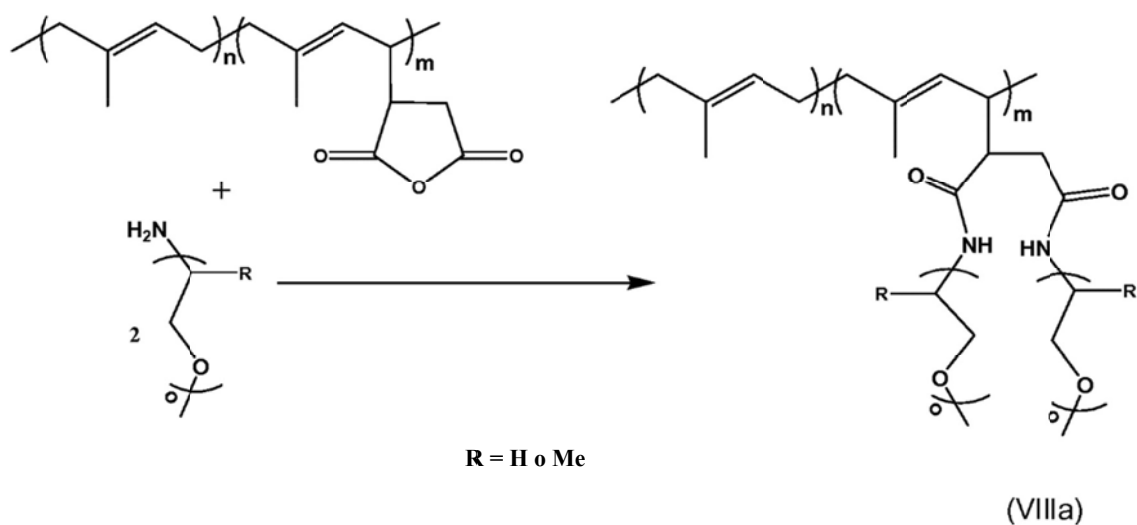
En una realización particularmente preferente, el copolímero comprende un material funcionalizado con NH_2 . Preferentemente, para esta realización, el copolímero anfílico se prepara a partir de un precursor de cadena lateral de fórmula (VIc)



(VIc)

en la que R es H o alquilo, más preferentemente, H o Me, y la suma de a y b es un número entero de 5 a 250, preferentemente, de 10 a 100.

Más preferentemente, el copolímero anfílico es de fórmulas (VIIIa) o (VIIIb) y se prepara mediante la siguiente reacción:

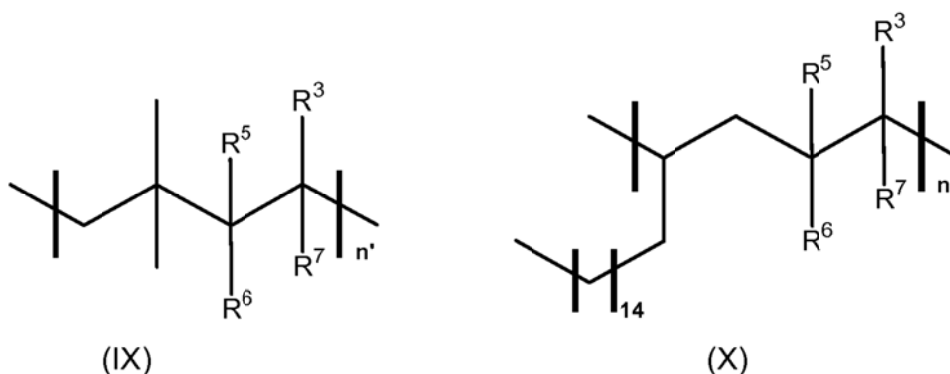


en las que cada uno de m y n es independientemente un número entero de 1 a 20.000. Preferentemente, m es de 1 a 1.000, más preferentemente, de 1 a 100 y, aún más preferentemente, de 10 a 50. Preferentemente, n es de 1 a 5.000, más preferentemente, de 5 a 2.000 y, aún más preferentemente, de 10 a 1.000. Preferentemente, m es de 1 a 100 y n es de 5 a 2.000. Preferentemente, o es un número entero de 5 a 600, preferentemente, de 10 a 100.

El material funcionalizado con NH_2 representado anteriormente comprende dos injertos en cada MA, lo que no es posible con MPEO. Esto se debe a la mayor reactividad de los grupos NH_2 en comparación con OH. Además de injertar dos cadenas por unidad de anhídrido maleico, la mayor reactividad de las unidades de NH_2 con respecto al OH conduce a un producto que contiene cantidades muy pequeñas de injerto libre.

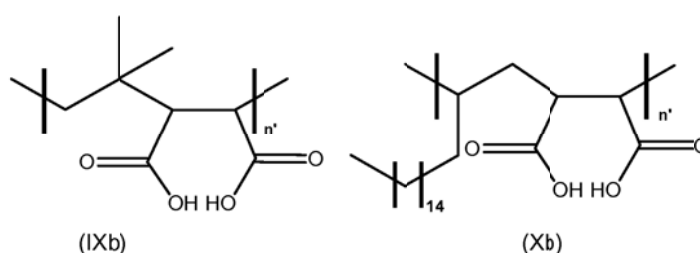
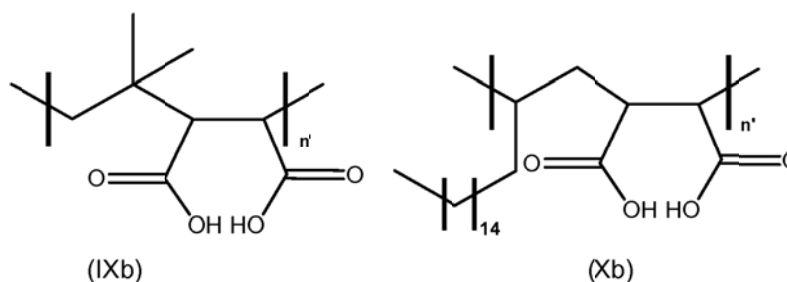
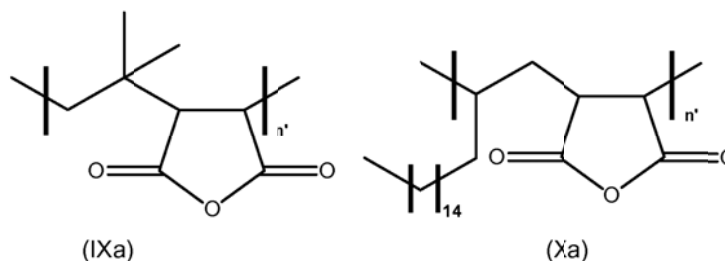
En una realización particularmente preferente de la presente invención, el copolímero anfifílico comprende una cadena principal de polibutadieno e injertos hidrófilos colgantes unidos al mismo, en el que cada injerto hidrófilo se deriva de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno funcionalizado con NH_2 .

En cualquiera de las realizaciones anteriores, los compuestos de fórmula (III) pueden sustituirse por compuestos de fórmulas (IX) y (X):



en las que n' es de 5 a 4.000 y R^3 , R^5 , R^6 y R^7 son tal como se han definido anteriormente.

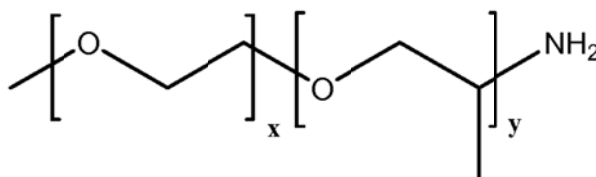
- 5 De forma similar, los compuestos de fórmulas (IIIa), (IIIb) y (IIIc) en cualquiera de las realizaciones anteriores se pueden sustituir por compuestos de fórmulas (IXa) o (Xa); (IXb) o (Xb); y (IXc) o (Xc), respectivamente:



en las que n' es tal como se ha definido para los compuestos de fórmulas (IX) y (X).

En una realización preferente, los grupos hidrófilos injertados en los grupos anhídrido maleico son polímeros de óxido de etileno (es decir, PEO) copolimerizados con óxido de propileno. En esta realización, la cantidad de óxido de propileno está, preferentemente, entre el 1 y el 95 por ciento molar del copolímero, más preferentemente, entre el 2 y el 50 por ciento molar del copolímero y, de la manera más preferente, entre el 5 y el 30 por ciento molar del copolímero.

Preferentemente, el precursor de la cadena lateral tiene la fórmula,



en la que x es de 5 a 500, más preferentemente, de 10 a 100 e y es, independientemente, de 1 a 125, más preferentemente, de 3 a 30. Preferentemente, x + y = de 6 a 600, más preferentemente, de 13 a 130. La distribución de unidades de óxido de etileno y propileno puede estar en forma de bloques, tal como se ha mostrado anteriormente o como una mezcla estadística. En cualquier caso, la relación molar de óxido de etileno a óxido de propileno en el copolímero favorecerá el óxido de etileno. Estos precursores de la cadena lateral son comercializados por Huntsman con la marca Jeffamine y Clariant con el nombre Genamin.

Una realización particularmente preferente es el copolímero de injerto formado a partir de la reacción de Lithene N4-5000-5MA con la Jeffamine conocida como M2070. Una realización particularmente preferente también es el copolímero de injerto formado a partir de la reacción de Lithene N4-5000-15MA con la Jeffamine conocida como M2070.

Alternativamente, es posible utilizar un polímero que tiene dos unidades funcionales en lugar de una (por ejemplo, OH, NH₂), en las que ambos grupos pueden reaccionar con el anhídrido maleico. Si estos grupos anhídrido maleico están en cadenas principales diferentes, se puede formar un polímero reticulado (o en red). Al controlar la proporción de injerto respecto a la cadena principal, o al utilizar mezclas con materiales monofuncionalizados, se puede controlar el grado de reticulación. Por lo tanto, es posible producir un material que se asemeje a un copolímero de injerto de cadena extendida (es decir, 2 o 3 copolímeros de injerto) en lugar de una red, mediante la utilización de una mezcla de PEO y MPEO que comprenda principalmente MPEO.

En una realización preferente, el copolímero anfífilico se prepara a partir de una mezcla de PIP-g-MA (poliisopreno con anhídrido maleico injertado) junto con MPEO (metoxi poli(óxido de etileno)) y/o PEO poli(óxido de etileno). Preferentemente, el MPEO y PEO tienen un peso molecular de, aproximadamente, 2.000.

En una realización preferente, el copolímero anfífilico se prepara a partir de una mezcla de PIP-g-MaMme (poliisopreno con monoéster de monoácido maleico injertado) junto con MPEO (metoxi poli(óxido de etileno)) y/o PEO (poli(óxido de etileno)). Preferentemente, el MPEO y el PEO tienen un peso molecular de, aproximadamente, 2.000.

Se pueden encontrar metodologías de ejemplo para la fabricación de los copolímeros de injerto en las Patentes PCT/EP2008/066257 (WO 09/068570), PCT/EP2008/063879 (WO 09/050203) y PCT/EP2008/066256 (WO 09/068569), las enseñanzas de las cuales se incorporan en la presente memoria descriptiva como referencia.

En una realización alternativa de la presente invención, el copolímero anfífilico es un copolímero reticulado/en red (o de cadena extendida). Los copolímeros de este tipo se pueden preparar utilizando cadenas principales poliméricas carbono-carbono iguales o similares a las descritas anteriormente con respecto a los copolímeros de injerto anfífilicos. En una realización de la presente invención, el copolímero anfífilico es un copolímero reticulado/en red que comprende una cadena principal carbono-carbono hidrófoba de cadena lineal o ramificada que tiene, como mínimo, una cadena lateral hidrófila unida a la misma.

Procedimiento de revestimiento

El revestimiento de las partículas se puede llevar a cabo mediante cualquier medio adecuado y el procedimiento no es crítico para la presente invención. Por ejemplo, el material de revestimiento se puede rociar como un material fundido o como una solución o dispersión en un disolvente/vehículo líquido que posteriormente se elimina por evaporación. El material de revestimiento también se puede aplicar como revestimiento en polvo, por ejemplo, mediante técnicas electrostáticas, aunque esto es menos preferente ya que la adherencia del material de revestimiento en polvo es más difícil de conseguir y puede ser más costosa. Si los revestimientos en capa se aplican en forma de partículas (tales como polvos o dispersiones), puede ser necesario también fusionar las partículas que forman cada capa para producir una capa que sea lo suficientemente coherente, sin niveles apreciables de defectos, tales como grietas, agujeros o 'descamación', para producir una barrera suficientemente efectiva.

El revestimiento en fundido es una técnica preferente para revestir materiales de punto de fusión <80 °C, pero es menos conveniente para puntos de fusión más elevados (es decir, >100 °C). Para revestir materiales de punto de fusión >80 °C, es preferente pulverizarlos como solución o dispersión. Se pueden utilizar disolventes orgánicos, tales como el alcohol etílico e isopropílico o el cloroformo para formar las soluciones o dispersiones dependiendo de la naturaleza y la solubilidad del soluto, aunque esto requerirá una etapa de recuperación de disolvente para que su utilización sea económica.

La aplicación, en el caso de ceras y/u otros materiales hidrófobos, desde el estado fundido es particularmente ventajosa dado que este procedimiento permite la aplicación directa de hasta el 100 % de sólidos y evita complicaciones, tales como la recuperación de disolvente, permitiendo tiempo para el secado y los problemas asociados con la manipulación segura de disolventes volátiles y potencialmente inflamables.

La aplicación a partir de la o las soluciones de disolvente es ventajosa ya que los materiales de revestimiento se pueden aplicar como una película continua y homogénea a partir de la solución de disolvente. Se puede utilizar cualquier disolvente adecuado aceptando esa consideración de volatilidad, punto de ebullición, solubilidad de los materiales dentro del disolvente, seguridad y aspectos comerciales.

Las soluciones son particularmente ventajosas, siempre que sea posible, siempre que la solución tenga una viscosidad suficientemente baja para permitir su manipulación. Preferentemente, se utiliza una concentración de, aproximadamente, el 5 % a, aproximadamente, el 50 % y, preferentemente de, aproximadamente, el 10 % a, aproximadamente, el 25 % en peso del material de revestimiento en el disolvente para reducir la carga de secado/evaporación después de que se haya realizado el tratamiento superficial. El aparato de tratamiento puede ser cualquiera de los que se utilizan normalmente para este propósito, tales como recipientes rotativos inclinados, tambores rotativos y lechos fluidizados.

El revestimiento se puede aplicar a los núcleos de partículas mediante revestimiento en lecho fluido o secado en lecho fluido. El material de revestimiento se aplica a las unidades de núcleo desde el estado fundido o desde la solución disolvente. También se pueden emplear plastificantes adecuados para producir películas continuas. El polímero se aplica, preferentemente, a las unidades de núcleo de partículas como una solución de disolvente o una emulsión o látex. En una realización, en la que el polímero se aplica como una solución de revestimiento alcalina, tal como para la aplicación de un polímero sensible al pH, preferentemente, la solución comprende además un estabilizante, por ejemplo, amoníaco. Las soluciones alcalinas acuosas del polímero se preparan mediante neutralización del látex ácido. Es preferente la neutralización con aminas volátiles, tales como amoníaco, trimetilamina, trietilamina, etanolamina y dimetiletanolamina, ya que el componente volátil se pierde fácilmente y se logra fácilmente un revestimiento robusto de polímero. Normalmente, la neutralización se acompaña de la clarificación de la mezcla de revestimiento, desde un látex opaco hasta una solución transparente o turbia, y un aumento de la viscosidad. Se puede añadir disolvente adicional para reducir la concentración de polímero y la viscosidad de la solución y obtener de este modo una solución adecuada para el procesamiento posterior.

El revestimiento se puede aplicar a partir de una dispersión de una cera o sustancia de tipo cera y un polímero anfílico y otros ingredientes opcionales entre los que se incluyen surfactantes, plastificantes, codisolventes, cargas, etc.

Existen varios procedimientos diferentes conocidos en la técnica para preparar dispersiones a partir de ceras/polímeros que se pueden utilizar para la fabricación de dispersiones acuosas utilizadas en la presente memoria descriptiva. Para que una dispersión sea estable, es necesario controlar el tamaño de partícula de la fase hidrófoba dispersa (por ejemplo, la cera o sustancia de tipo cera y/o la fase de polímero anfílico) para garantizar que la fase dispersa no decante de la suspensión. Para conseguir esto, es necesario, normalmente, controlar cuidadosamente el procedimiento de adición del material o mezcla hidrófoba (es decir, fase no acuosa) al agua (o viceversa) en presencia de dispersantes químicos y/o surfactantes mientras se aplica suficiente agitación/cizalladura mecánica para romper la fase oleosa. Esta fase hidrófoba puede comprender la cera o sustancia de tipo cera en estado fundido y también puede comprender una solución fundida en combinación con el polímero anfílico (por ejemplo, la dispersión está caliente y, por lo tanto, la fase dispersa existe dentro de la dispersión en forma de gotas líquidas). Esta fase hidrófoba puede comprender alternativamente la cera o sustancia de tipo cera en estado sólido y también puede comprender una solución sólida en combinación con el polímero anfílico (por ejemplo, la dispersión está fría, por debajo del punto de solidificación del material disperso hidrófobo y, de este modo, será una dispersión de partículas sólidas). El polímero anfílico puede ser autodispersante, lo que significa que puede facilitar su emulsificación y estabilización en la fase acuosa. Alternativamente, si el polímero no es fácilmente dispersable, entonces pueden ser necesarios surfactantes para dispersar el polímero; estos se pueden mezclar en la fase oleosa antes de la dispersión o pueden estar presentes en la fase acuosa antes de la dispersión. También puede ser necesario incluir un plastificante dentro de la formulación de la dispersión para mejorar la coherencia de la película que se produce a partir de la emulsión revestida. Normalmente, son adecuados los materiales que son disolventes para la fase hidrófoba, tales como disolventes clorados, terpenos, derivados de colofonia hidrogenada, disolventes hidrocarbúricos u otras sustancias que tengan, como mínimo, una pequeña solubilidad en la fase hidrófoba. Debe reconocerse que, en el caso de la sustancia anfílica, puede estar presente en ambas fases de la dispersión, dado que tendrá compatibilidad en las partes hidrófobas e hidrófilas de la dispersión.

En general, los procedimientos para crear dispersiones se pueden dividir en dos procedimientos. En el primero de ellos, a menudo denominado "procedimiento directo", la fase hidrófoba se añade de manera controlada a la fase acuosa agitada, lo que da como resultado la formación de partículas dispersas en el agua. Un procedimiento alternativo para fabricar la dispersión es el procedimiento de inversión, en el que la fase acuosa se añade a la fase hidrófoba. Inicialmente, el producto de este procedimiento es la formación forzada de una emulsión de agua en la fase hidrófoba, sin embargo, al continuar la adición de la fase acuosa, el sistema se invierte a una dispersión de la fase hidrófoba en agua.

Los surfactantes se pueden utilizar en la fabricación de una dispersión para estabilizar la dispersión coloidal de la fase hidrófoba en agua. En una realización preferente, se añaden uno o más surfactantes a la fase acuosa o hidrófoba o a ambas. En el caso de la fase acuosa, el surfactante se disuelve, normalmente, en agua antes de su utilización. Cuando se añade a la fase hidrófoba, el surfactante se puede disolver en cualquier disolvente presente o, por ejemplo, se puede disolver o dispersar en la cera fundida o sustancia de tipo cera.

Se puede utilizar una amplia gama de surfactantes, incluidas las estructuras no iónicas, aniónicas o catiónicas o zwitterónicas (anfóteras). La identidad y la química del surfactante utilizado para estabilizar el sistema se selecciona, preferentemente, para evitar incompatibilidad con los medios finales de la formulación.

Se pueden utilizar surfactantes catiónicos. Estos ayudan a estabilizar la formación de una dispersión estable, pero una vez que las partículas del núcleo se han revestido con la dispersión y las partículas revestidas se suspenden, por ejemplo, en un producto de lavandería que contiene un surfactante aniónico, la interacción entre los surfactantes catiónicos en el revestimiento y los surfactantes aniónicos en los medios conduce a la formación de una capa adicional de este material neutralizado y a un aumento en las propiedades de barrera del revestimiento.

De manera inversa, se pueden utilizar surfactantes aniónicos. Estos ayudan a estabilizar la formación de una dispersión estable, pero una vez que las partículas del núcleo se han revestido con la dispersión y las partículas revestidas se suspenden a continuación, por ejemplo, en un producto de lavandería que contiene un surfactante catiónico, la interacción entre los surfactantes aniónicos en el revestimiento y los surfactantes catiónicos en los medios conducen a la formación de una capa adicional de este material neutralizado y a un aumento en las propiedades de barrera del revestimiento.

Se pueden utilizar otros materiales solubles en agua que se comportan como emulsionantes, tales como alcohol polivinílico u otros polímeros solubles en agua y surfactantes no iónicos, para producir una dispersión estable que tenga un tamaño de gota dispersa pequeño. También se pueden utilizar surfactantes poliméricos.

La adición de surfactantes y/o emulsionantes para estabilizar la dispersión puede dar lugar a la encapsulación de aire y la posterior formación de espuma que puede interferir en la fabricación eficaz de la dispersión. Por lo tanto, se puede añadir un agente antiespumante a la fase acuosa y/o hidrófoba antes de la fabricación de la dispersión para suprimir la generación de espuma.

En el revestimiento en lecho fluido, las partículas del núcleo de partículas se fluidizan en un flujo de aire caliente y la solución de revestimiento, material fundido, emulsión o látex se pulveriza sobre las partículas y se seca, donde se encuentra la solución de revestimiento. El material fundido, la emulsión o el látex se pueden aplicar mediante revestimiento por pulverización superior, revestimiento por pulverización inferior (Wurster) o revestimiento por pulverización tangencial, en el que el revestimiento por pulverización inferior (Wurster) es particularmente eficaz para lograr una encapsulación completa del núcleo. En general, un tamaño de gota de pulverización pequeño y un medio de pulverización de baja viscosidad promueven una distribución uniforme del revestimiento sobre las partículas.

En el secado en lecho fluido, las partículas del núcleo de partículas se mezclan con la solución de revestimiento, emulsión o látex y el producto húmedo resultante se introduce en el secador de lecho fluido, en el que se mantiene en suspensión en un flujo de aire de secado, donde se seca o en el caso de material fundido solidifica. Dichos sistemas están disponibles de diversos proveedores, incluidos GEA Process Engineering (Bochum, Alemania) y Glatt Process Technology (Binzen, Alemania).

Se apreciará que se puede utilizar cualquier procedimiento que permita la aplicación de una película de material esencialmente continua para producir las capas descritas en la presente memoria descriptiva y que los procedimientos descritos son ilustrativos y no exhaustivos de los procedimientos, tales como revestimiento de cortina, otras formas de revestimiento por pulverización y cualquier otro procedimiento adecuado que sea capaz de producir sustancialmente las mismas estructuras de capa de partículas descritas en la presente memoria descriptiva.

La presente invención se describe adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos que no constituyen limitación.

EJEMPLOS

La presente invención se aclara por medio de las siguientes realizaciones ejemplares:

- SP se refiere a una partícula esferonizada;
- CE se refiere a un ejemplo comparativo (sin revestimiento), preparado a partir del ejemplo 1 en la Patente WO 2012/066344;
- CN se refiere a un formato de fideos picados.

El procedimiento de preparación y revestimiento de las partículas que contienen blanqueante se realizó mediante los siguientes procedimientos:

1. Preparación de una masa húmeda;
2. Extrusión de la masa húmeda;
3. Conformación de la masa húmeda, tal como por picado o esferonización de la masa húmeda;
4. Secado y revestimiento opcional de la masa húmeda.

Componentes, abreviaturas y fuentes de los materiales

Eureco WM1 o Eureco MG - ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico (PAP) – Solvay
 Ácido poliacrílico reticulado (Produkt Z1069) – Evonik
 Ácido poliacrílico reticulado (Produkt T5066F) – Evonik
 Kolloidon CL-M o CL-F – BASF
 Luvicross – BASF
 Lycotab C, PGS o SSH - Roquette Corporation
 Almidón de maíz - Aldrich Chemical Co
 Almidón de patata - Aldrich Chemical Co
 Almidón de patata (calidad industrial) - Roquette Corporation
 Almidón de arroz - Aldrich Chemical Co
 Almidón de trigo - Aldrich Chemical Co
 Ácido ascórbico - Aldrich Chemical Co
 Bentonitas - forma de Ca, forma de Na₂CO₃ o de citrato de Na - Amcol Minerals Europe Ltd
 Butiraldehído - Aldrich Chemical Co
 Carbopol 971PNF - Lubrizol Corporation
 Carbopol 980 - Lubrizol Corporation
 Carbopol Aqua SF1 - Lubrizol Corporation
 Carbopol Aqua SF2 - Lubrizol Corporation
 Dequest® 2060 - Akzo Nobel NV
 Dissolvine® GL-47-S - Akzo Nobel NV
 Anhídrido 2-dodecen-1-il-succínico - Aldrich Chemical Co
 EDTA - Aldrich Chemical Co
 Ácido etidróico - ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfórico (HEDP) - Aldrich Chemical Co
 Emcosoy - JRS Pharma
 δ-Gluconolactona - Aldrich Chemical Co
 Hostapur SAS (93) – Clariant
 Isomalt (A partir de Galen IQ) - Beneo Orafit GmbH
 Jeffamine M2070 – Huntsman
 Ácido láctico - Aldrich Chemical Co
 Lithene N4-5000-5MA – Synthomer
 Ácido Málico - Aldrich Chemical Co
 Ácido Malónico - Aldrich Chemical Co
 Celulosa Microcristalina (Avicel PH) - Aldrich Chemical Co
 Molwio® - Kuraray Chemical Co
 Noveon AA-1 - Lubrizol Corporation
 Ácido oxálico - Aldrich Chemical Co
 Pectina (ácido pectínico) - Aldrich Chemical Co
 Ácido fosfórico - Aldrich Chemical Co
 Ácido poli(itacónico) - Revolymer Ltd
 Sorbitol - Roquette Corporation
 Talco - Aldrich Chemical Co
 Vybar 260 - Baker Hughes

La formación de la masa húmeda se realizó en un mezclador compacto multipropósito Kenwood FPP220 de calidad alimentaria, la extrusión se llevó a cabo en una extrusora de densidad variable Caleva con la hilera de agujeros de 0,7 mm de diámetro. La esferonización se realizó en un Caleva Multi Bowl Spheroniser 250 (MBS250). El secado de las partículas se realizó en un Aeromatic Fielder Strea 1 y el revestimiento de las partículas secas se realizó en Glatt Mini Glatt 5 para revestimiento a pequeña escala y en Strea para muestras más grandes.

Ejemplo SP1 - Preparación de un núcleo PAP esferonizado:

Preparación del fluido aglutinante

Se añadió Hostapur® SAS 93 (100 g) a agua desionizada (200 g) y se agitó con calentamiento a 60 °C hasta que se disolvió el Hostapur®. La muestra se enfrió posteriormente a temperatura ambiente.

Preparación de la masa húmeda

Se pesó Eureco WM1 (150,22 g) (previamente tamizado a menos de 250 μm) en el recipiente de un mezclador Kenwood al que se añadió Lycotab PGS (6,33 g), ácido poli(acrílico) reticulado (Produkt Z1069) (6,33 g) y ácido cítrico anhidro (5,03 g). Posteriormente se aseguró la tapa del mezclador con la tapa del conducto insertada en el tubo de adición y la mezcla de polvo se mezcló a velocidad "2" durante 5-10 segundos para asegurar una mezcla de polvo homogénea. Después de esto, se añadió ácido etidróico (solución al 60 %) (2,23 g) desde una pipeta gota a gota mientras se mezclaban los polvos. El fluido aglutinante previamente preparado (aproximadamente, 50 ml) se añadió posteriormente a una velocidad constante durante 5-10 segundos mientras se mezclaba. El fluido aglutinante se añadió hasta que se produjo un cambio en el tono del sonido de mezcla, en este punto la masa formó una apariencia de pan rallado y se registró la adición total de aglutinante. Posteriormente se rasparon los lados del recipiente con una espátula de plástico y se volvió a colocar la tapa en el mezclador, posteriormente se mezcló la muestra durante 10 segundos más.

Extrusión de la masa húmeda.

Se añadió posteriormente la masa húmeda preparada a la extrusora y se extruyó a temperatura ambiente utilizando una velocidad de husillo de 50 rpm. Los fideos extruidos se dividieron a continuación con una espátula para obtener "fideos" picados, como en el caso de los ejemplos CN1 y CN2, de 0,5-3 cm de longitud o se retuvieron para la posterior esferonización.

Esferonización del extruido

La esferonización tuvo lugar a una velocidad de rotación de la placa de 950 rpm. El extruido preparado se añadió en lotes de, aproximadamente, 220 g al esferonizador durante, aproximadamente, 1 a 3 minutos o hasta que las partículas generadas tuvieron una forma esférica aceptable.

Preparación de fideos picados

La masa extruida se cortó manualmente con una espátula a una longitud de, aproximadamente, 5 mm y los materiales resultantes se secaron durante la noche en un horno de vacío a 30 °C y se utilizaron en los ensayos de estabilidad.

Secado del producto

Las partículas esferonizadas resultantes se secaron en el secador de lecho fluido a 35 °C durante hasta 2 horas a un caudal de aire que aseguró una buena fluidización de la muestra, normalmente entre 50 y 120 m^3/h , para garantizar que la mayor parte de la humedad fuera eliminada de las partículas. Si es necesario, se realizó una etapa de secado adicional en la que el producto se secó en un horno de vacío a 35 °C durante 18 horas.

Revestimiento de los materiales

Una clase particularmente útil de materiales que se pueden utilizar para revestir las partículas preformadas que contienen PAP son poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo) funcionalizados o no funcionalizados, tales como los proporcionados por Kuraray Co Ltd, tales como la serie de materiales Mowiol®. Estos materiales tienen la nomenclatura general Mowiol® X-Y donde el valor para X representa la viscosidad (en mPas) de una solución acuosa de polímero al 4 % p/p e Y representa el % molar de hidrólisis del poli(acetato de vinilo) de partida.

En el caso de la muestra CP1, se utilizó un revestimiento de emulsión basado en una cera con un copolímero de injerto anfifílico preformado. Este revestimiento se preparó de la siguiente manera:

Reacción del grado de polibutadieno-injerto-anhídrido maleico Lithene N4-5000-5MA con Jeffamine M2070 (Preparación de AGC1) en un matraz de reacción

Se pesó PBD-g-MA (200 g, polibutadieno-injerto-anhídrido maleico obtenido de Synthomer, grado Lithene N4-5000-5MA) con un peso molecular promedio de, aproximadamente, 5.750 Da y se añadió a un matraz de reacción con una capacidad de 0,5 l, equipado con un agitador aéreo. Se hizo pasar un flujo de gas nitrógeno a través del recipiente, que posteriormente se calentó a 150 °C utilizando un baño de aceite. A continuación, comenzó la agitación de la mezcla fundida y se añadió Jeffamine M2070 (poliéter monoamina) (144 g, comprada a Huntsman), que tenía un peso molecular promedio de 2.000 Da durante 45 minutos a través de un embudo de adición. La mezcla de reacción se mantuvo a 150 °C durante un total de, aproximadamente, 6 horas con agitación. Después de esto, se dejó enfriar y posteriormente se dispensó en un recipiente de vidrio.

Se produjo una emulsión de Vybar 260 y AGC1 utilizando el siguiente procedimiento. Se disolvió AGC1 (1,5 g) en agua desionizada (190 g) con agitación. Esta solución se calentó a 65 °C y se mezcló con un mezclador Silverson L4R a velocidad 1, se añadió una masa fundida de Vybar 260 (8,5 g) a la solución gota a gota en el transcurso de 2

minutos y la velocidad aumentó a velocidad "2" durante otros 2 minutos. La mezcla caliente se sonicó posteriormente con una sonda sónica durante hasta 10 minutos, creando una emulsión. La emulsión se enfrió inmediatamente en un baño de hielo/agua agitando la emulsión ocasionalmente. La emulsión se agitó durante todo el procedimiento de revestimiento por pulverización (procedimiento de revestimiento tal como se ha descrito anteriormente para soluciones basadas en disolventes).

Funcionalización de los polímeros

El siguiente procedimiento se utilizó para funcionalizar los polímeros Mowiol® con butiraldehído, alterando el tipo y las proporciones de alimentación de Mowiol® y butiraldehído cuando fue necesario. Todos los demás procedimientos y tiempos permanecieron constantes.

Preparación de un lote de 100 g de Mowiol® 10-98 + 8 % de butiraldehído

Un matraz con bridas de 2 litros se cargó con Mowiol® 10-98 (100 g) y agua desionizada (900 g). El matraz se colocó en un bloque calefactor y se equipó con un cabezal, agitador de ancla, línea de nitrógeno, condensador y burbujeador. La mezcla se calentó posteriormente a 80 °C y se agitó bajo nitrógeno durante 1 hora o hasta que se disolvió todo el Mowiol®. Después de este tiempo, la temperatura del bloque calefactor se redujo a 60 °C y se añadió HCl 2 M (13,4 ml, 27 mmol) seguido de butiraldehído (6,42 g, 89 mmol). La reacción se agitó con calentamiento a 60 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas más. Después de este tiempo, el bloque calefactor se apagó y la mezcla se agitó durante una noche en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se neutralizó a pH 7 utilizando una solución diluida de amoníaco y el producto de reacción se precipitó mediante la adición gota a gota de la mezcla de reacción a un exceso agitado de acetona a temperatura ambiente (4 litros en total). El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 40 °C durante una noche. Cuando el revestimiento de los polímeros estipula no neutralizado, se omitió la etapa de neutralización utilizando solución de amoníaco.

Revestimiento de las partículas preformadas

Para este propósito se utilizaron dos secadores de lecho fluidizado: un Glatt Mini Glatt 5 y un Aeromatic Fielder Strea 1. Ambos sistemas estaban equipados con una bomba peristáltica Gilson Miniplus 2. Los núcleos a revestir se pesaron directamente en el recipiente de revestimiento, 50 g para el procedimiento Mini Glatt, hasta 1 kg para Strea. El flujo de aire y la presión de atomización se ajustaron para que las partículas fluyeran, normalmente entre 0,3-0,7 bar y 0,3-0,5 bar, respectivamente. Una vez que se logró un lecho estable, se añadió la solución de polímero (5 % p/p) a una velocidad de, aproximadamente, 0,3 a 1 g/min para el Mini-Glatt y de 0,6 a 3 g/min para el secador Strea. La velocidad de adición del polímero aumentó durante el procedimiento de revestimiento después de los primeros 30 minutos, esencialmente una vez que se logró un lecho fluidizado estable. La temperatura del lecho fluidizado se ajustó a un nivel adecuado para que el revestimiento se secara y el núcleo fuera estable, normalmente alrededor de 30 a 35 °C (la temperatura de entrada es alrededor de 5 a 10 °C más elevada). El procedimiento de revestimiento se completó después de aproximadamente 30 a 900 minutos, dependiendo de la escala y el caudal de la adición de polímero. Después del revestimiento, las partículas revestidas se extrajeron de los secadores y se almacenaron para ensayos adicionales.

Las soluciones o emulsiones de polímeros se revistieron sobre muestras de núcleo de PAP secadas previamente preparadas a partir de composiciones equivalentes a las preparadas previamente, por ejemplo, las muestras SP 53a a SP53g se basaron en la composición SP53 original y la formación de estos materiales se repitió cada vez para producir los materiales base para revestir. En cada caso, el ensayo y la elevada estabilidad de los núcleos revestidos previamente se determinaron mediante la titulación yodométrica estándar y la incubación a 40 °C. Los resultados para partículas seleccionadas, según la presente invención, se exponen en las tablas 1-7.

Análisis de los materiales

Los materiales de PAP preparados se analizaron para determinar su estabilidad de forma aislada a temperaturas elevadas y en formulaciones de detergente en polvo. La actividad de la PAP en los materiales del núcleo se determinó con anterioridad, para obtener el valor del ensayo, y después de la incubación mediante el procedimiento que se describe a continuación.

Para el procedimiento de incubación a temperatura elevada, se añadieron las muestras de PAP, 0,2 g, a un tubo de plástico de 5 ml y se sellaron. Los tubos se colocaron posteriormente en una incubadora a 40 °C durante 7 y 35 días y posteriormente se analizaron por triplicado los niveles de PAP, tal como se describe a continuación.

Para los ensayos en formulación, se añadió una muestra de los núcleos que contienen PAP preparados (0,2 g) a una formulación estándar, ya sea polvo de detergente estándar AATCC 1903 (obtenido de James Heal Ltd) o formulación de color Asda (9,8 g). Las muestras se mezclaron completamente con una espátula y se almacenaron en una incubadora a 32 °C y el 60 % de humedad relativa durante un período de 7, 28 y 42 días y posteriormente se

retiraron para evaluar el contenido de PAP restante mediante el procedimiento de titulación que se describe a continuación.

En todos los casos, las evaluaciones se realizaron por triplicado, por lo que se almacenaron múltiples muestras en las incubadoras para evaluar la muestra completa después del intervalo de tiempo asignado. Los resultados para partículas seleccionadas, según la presente invención, se exponen en las tablas 1-7.

Tal como se puede observar en la tabla 6, el ejemplo comparativo CE1 y las dos muestras comerciales de PAP Eureco WM1 y Eureco MG muestran una reducción marcada en la estabilidad en comparación con las partículas esféricas, tales como SP13, que muestran una estabilidad extremadamente buena en formulaciones en polvo, en este caso de color Asda. Las partículas SP11, SP12 y SP13 muestran una estabilidad particularmente elevada y su preparación es rápida y reproducible en comparación con otros ejemplos.

Determinación de PAP por titulación yodométrica

Una muestra del material PAP, ya sea solo (0,2 g) o en una formulación en polvo (material de núcleo suficiente para dar un equivalente de 0,2 g de PAP 100 % activo, además de la formulación en polvo de ensayo para dar una muestra de 10 g, por ejemplo, 0,4 g de un material de núcleo con el 50 % de actividad en combinación con 9,6 g de formulación en polvo), se disolvió en ácido acético glacial (15 ml) y metanol (50 ml), después de esto se añadió yoduro de potasio (1 g) y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. El yodo molecular evolucionado se tituló con una solución estándar de tiosulfato de sodio 0,1 N hasta que la solución permaneció incolora y se registró el volumen de titulante.

El porcentaje de PAP en cada muestra se determinó a partir de los siguientes cálculos.

$$\% P = \frac{C \cdot 100}{W}$$

C = consumo de tiosulfato de sodio

F = corrección del titulante (0,1 mol/l de Na₂S₂O₃)

M = peso molecular de PAP = 277,3

W = peso de la muestra

$$\% P = \frac{C \cdot 3}{W}$$

C = consumo de tiosulfato de sodio

F = factor de corrección del titulante

W = peso de la muestra [g]

En cada caso, el nivel de PAP restante en la muestra se comparó con el ensayo inicial después de la formación de partículas para determinar el % de nivel de actividad. Los resultados para partículas seleccionadas, según la presente invención, se exponen en las tablas 1-7.

Análisis del contenido de agua:

El contenido de agua se determinó utilizando un titulador volumétrico Karl Fisher titrino Metrohm 701 KF.

Análisis de la disolución de los materiales

Con el fin de evaluar la viabilidad de los núcleos que contienen PAP, se analizaron muestras representativas de sus propiedades de disolución. Se utilizó el siguiente procedimiento para analizar los materiales:

Se preparó una solución de 5 g de detergente líquido en 1 litro de agua desionizada. Esta solución se añadió a las células de ensayo en un dispositivo de ensayo de disolución Distek y las soluciones se calentaron a 30 °C y se agitaron a 250 rpm. Las muestras a ensayar (0,25 g) se añadieron a continuación al dispositivo de ensayo y se registró el tiempo indicado para la disolución completa. Los resultados de este análisis se representan en la tabla 8.

Ensayos de rendimiento de blanqueo.

Con el fin de evaluar el rendimiento de los esferoides preparados, se utilizó SP11 en una serie de ensayos de rendimiento de lavado en una solución de lavado que contenía 4 g/l de polvo de Persil Colour y se comparó con un control que no contenía blanqueante.

Procedimiento y equipo

- 5 Polvo de Persil Colour
Paños manchados:
- 10 Vino tinto - EMPA 114
Zumo de naranja - CFT CS-55
Salsa de tomate - WFK 10SG
Café - CFT C-BC-02
Té - EMPA 167
Hierba - EMPA 164
- 15 Tergotómetro - United States Testing Co. INC
Espectrofotómetro - Data Colour International

Procedimiento

- 20 Licor de lavado:
- El agua desmineralizada se ajustó a 10 ° de dureza francesa utilizando CaCl_2
 - El pH de la solución se ajustó a 8,5 utilizando ácido cítrico.
 - Se añadió polvo de Persil Colour a 4 g/l
 - Se disolvió SP 11 en la solución a 0,35 g/l
- 25 Ensayo de lavado:
- Los paños manchados se cortaron en cuadrados de 4 g (aproximadamente, 14,5 cm x 14,5 cm)
 - Se obtuvieron 2 medidas de color por paño utilizando espectrofotómetro (1 por lado) $L^* a^* b^*$ y reflectancia a 460 nm
 - Posteriormente, cada paño se lavó en un tergotómetro (1 l de licor de lavado por matraz Tergo) durante 30 minutos, esto se realizó a 3 temperaturas diferentes 15 °C, 20 °C y 40 °C
 - Cada mancha se lavó por triplicado y se tomó el promedio de $L^* a^* b^*$ y se registró la reflectancia a una lectura de 460 nm, nuevamente dos veces por paño.
- 35 La tabla 9 muestra el rendimiento del blanqueante de la composición SP11 frente al control a diversas temperaturas. Como se puede observar, SP11 muestra un rendimiento de blanqueo efectivo en esta formulación de ensayo en una variedad de manchas, particularmente a bajas temperaturas, como en el caso de las manchas de té.

Tabla 1: partículas que contienen almidón

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad/ % p/p
	WM1	Almidón (tipo)	Polímero (tipo)	Hostapur SAS 93 (con"añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
SP1	81,83	(Lycotab C) 3,45	(Produkt Z1069) 3,45	(33,33) 7,87	2,74	63,17	98,83	98,23	0,88
SP2	81,73	(Lycotab PGS) 3,45	(Produkt Z1069) 3,45	(33,33) 7,86	2,74	62,40	100,4	95,13	2,31
SP3	82,30	(Lycotab DSH) 6,33	(Produkt Z1069) 3,46	(33,33) 7,38	2,74	62,30	98,39	97,11	1,10
SP4**	86,31	(Patata) 7,28	-	(33,33) 2,83	2,88	56,92	98,42	93,30	0,78
SP5**	81,52	(Patata) 6,87	-	(33,33) 8,25	2,71	56,10	96,00	82,31	1,31
SP6**	81,18	(Patata) 6,85	-	(33,33) 8,59	2,70	60,70	91,10	44,15	2,19
SP7**	81,18	(Patata) 6,85	-	(33,33) 8,61	2,70	60,54	97,29	94,88	1,15
SP8	85,94	(Patata) 3,62	(Luvicross) 3,62	(33,33) 3,27	2,86	58,20	92,78	91,73	1,47
SP9	81,10	(Patata) 3,42	(Luvicross) 3,62	(33,33) 8,70	2,70	60,9	97,53	87,78	1,95
SP10	81,22	(Patata) 5,14	(Produkt Z1069) 1,72	(33,33) 8,41	2,72	62,9	99,04	98,48	1,58
SP11	81,10	(Patata) 3,425	(Produkt Z1069) 3,42	(33,33) 8,71	2,70	61,90	98,87	95,52	1,31
SP12	80,88	(Patata) 3,41	(Produkt Z1069) 3,40	(33,33) 8,94	2,70	61,6	97,68	96,98	1,71
SP13	80,44	(Patata) 3,39	(Produkt Z1069) 3,39	(33,33) 9,45	2,369	60,25	100,21	95,77	2,15
SP14	80,35	(Patata) 3,38	(Produkt Z1069) 3,40	(33,33) 9,54	2,68	61,4	98,05	96,09	n/d
SP15	80,45	(Almidón de patata Roquette) 3,40	(Produkt Z1069) 3,41	(33,33) 9,41	2,68	62,1	96,20	n/d	n/d
SP16	79,65	(Maiz) 3,35	(Produkt Z1069) 3,35	(33,33) 10,35	2,65	55,55	94,98	92,25	3,40
SP17	80,87	(Maiz) 3,41	(Luvicross) 3,41	(33,33) 8,94	2,70	53,34	99,12	65,90	1,90
SP18	80,44	(Arroz) 3,39	(Produkt Z1069) 3,39	(33,33) 9,40	2,71	54,50	97,76	95,30	2,37

(continuación)

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad/ % p/p
	WM1	Almidón (tipo)	Polímero (tipo)	Hostapur SAS 93 (con * añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
SP19	80,50	(Arroz) 3,39	(Luvicross) 3,39	(33,33) 9,34	2,71	55,10	99,07	85,84	1,52
SP20	80,00	(Trigo) 3,37	(Produkt Z1069) 3,37	(33,33) 9,92	2,66	54,1	98,41	92,66	3,66
SP21	80,89	(Trigo) 3,41	(Luvicross) 3,41	(33,33) 8,92	2,77	56,23	97,30	75,53	1,61
*** denota ejemplos de referencia									

Tabla 2: partículas basadas en diferentes cargas inorgánicas y poliméricas

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Polímero (1) (tipo)	Polímero / Carga (2) (tipo)	Hostapur SAS 93 (con" añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
Eureco WM1	100	-	-	-	-	73,61	n/d	96,18	n/d
Eureco MG	n/a	-	-	-	-	66,4	100,0	91,41	n/dd
CE1**	85	(Isomalt) 10	(Emcosoy) 5,0	-	-	66,82	98,2	96,30	1,87
SP22**	88,84	(Pectina) 7,49	-	-	2,97	61,20	99,51	98,20	0,70
SP23**	88,21	(Pectina) 7,45	-	(33,33) 0,69	2,94	61,00	98,36	96,39	1,60
SP24**	85,73	(Pectina) 7,24	-	(33,33) 3,49	2,86	52,40	114,50	-	3,80
SP25**	76,71	(MCC) 19,15	-	-	3,19	54,10	97,60	90,94	1,50
SP26**	85,89	(MCC) 7,26	-	(33,33) 2,98	2,87	57,90	95,68	84,11	1,50
SP27**	81,35	(Tanco) 3,43	(Produkt Z1069) 3,43	(33,33) 8,42	2,71	54,40	97,11	n/d	3,49
SP28**	86,52	(Bentonita Ca) 7,37	-	(33,33) 2,50	2,91	57,30	95,29	71,06	1,13
SP29**	86,45	(Bentonita CO3) 7,29	-	(33,33) 2,69	2,88	56,20	98,75	93,33	1,33
SP30**	86,43	(Bentonita Citrato) 7,29	-	(33,33) 2,70	2,89	56,30	94,49	78,86	1,09
SP31**	90,42	(Bentonita Citrato) 5,83	-	-	3,02	62,70	96,81	86,76	1,49
SP32	82,07	(Carbopol Ultralez 21) 3,46	(Isomalt) 6,33	(33,33) 7,62	2,73	55,7	99,64	80,25	n/d
SP33	81,11	(Novcon AA 1) 3,42	(Almidón de patata) 3,42	(33,33) 8,70	2,71	59,80	n/d	68,28	2,17
SP34**	81,14	(Novcon AA-1) 3,41	(Luvicross) 3,41	(33,33) 8,69	2,70	60,50	n/d	92,15	2,17
SP35	82,07	(Ultralez 21) 3,46	(Isomalt) 3,46	(33,33) 7,62	2,73	55,70	99,64	80,25	n/d
SP36	66,87	(Luvicross) 12,72	(Isomalt) 12,72	(20) 4,40	2,67	54,40	97,98	94,67	2,10

(continuación)

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Polímero (1) (tipo)	Polímero / Carga (2) (tipo)	Hostapur SAS 93 (con "añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
SP37	77,53	(Luvicross) 7,14	(Isomalt) 7,14	(20) 4,68	2,83	46,20	95,67	79,44	3,75
SP38	86,44	(Luvicross) 3,66	(Isomalt) 3,65	(33,33) 2,66	2,88	57,70	94,97	84,12	0,20
SP39**	82,11	(Luvicross) 3,46	(Produkt Z1069) 3,46	(33,33) 7,57	2,74	57,07	98,70	97,60	1,70
SP40	83,59	(Kolloidon) 6,20	(Isomalt) 6,57	-	2,94	59,20	94,59	97,30	0,90
SP41	86,44	(Kolloidon) 3,64	(Isomalt) 3,64	polilitacónico) 2,68	2,91	55,65	99,55	92,15	1,84
SP42	86,17	(Kolloidon) 3,65	(Isomalt) 3,66	(33,33) 2,85	2,88	55,50	97,30	82,85	2,49
SP43	86,30	(Kolloidon) 3,65	(Isomalt) 3,65	(33,33) 2,74	2,88	56,30	97,34	84,97	1,85
SP44	85,90	(Kolloidon) 3,62	(Isomalt) 3,65	(33,33, Acidificado) 3,28	2,87	54,70	97,99	89,51	2,34
SP45	81,94	(Kolloidon) 3,48	(Isomalt) 3,46	(33,33) 7,74	2,73	55,21	101,30	95,80	1,60
SP46	80,75	(Kolloidon) 2,71	(Isomalt) 5,48	(33,33) 7,73	2,69	56,60	98,94	94,88	1,30
SP47	66,84	(Produkt Z1069) 12,72	(Isomalt) 12,72	(20) 4,42	2,65	44,78	90,71	75,17	7,25
SP48	88,83	(Produkt Z1069) 3,75	(Isomalt) 3,75	-	2,96	62,27	99,66	97,12	1,78
SP49	82,06	(Produkt Z1069) 3,46	(Isomalt) 3,47	(33,33) 8,80	1,49	55,6	117,03	96,04	2,56
SP50	82,13	(Produkt Z1069) 3,45	(Isomalt) 3,46	(33,33) 7,60	2,72	58,60	100,51	97,92	1,95
SP51	81,02	(Produkt Z1069) 3,43	(Isomalt) 3,43	(33,33) 8,76	2,70	60,35	102,50	100	1,43
SP52	81,32	(Produkt Z1069) 3,43	(Isomalt) 3,43	(33,33) 8,46	2,71	61,74	98,41	93,57	1,84
SP53	80,91	(Produkt Z1069) 3,41	(Isomalt) 3,42	(33,33) 8,91	2,70	55,75	100,52	99,62	n/d

(continuación)

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Polímero (1) (tipo)	Polímero / Carga (2) (tipo)	Hostapur SAS 93 (con" añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
SP54	80,41	(XPAA-T5066F) 3,38	(Almidón de patata) 3,38	(33,33) 9,50	2,67	59,30	100	96,12	2,18
*** denota ejemplos de referencia									

Tabla 3: partículas basadas en diferentes surfactantes o cargas

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)					Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Polímero (1) (tipo)	Polímero / Carga (2) (tipo)	Surfactante [tipo] (con " añadida)	Ácido cítrico		7 días	35 días	
SP55	86,49	(Kolloidon) 3,65	(Isomalt) 3,65	[anhídrido 2-dodecenil-succínico] (33,33) 2,64	2,88	51,70	92,65	71,37	1,51
SP56	85,97	(Luvicross) 3,62	(Manitol) 3,62	[HotapurS93] (33,33) 3,24	2,90	56,07	99,22	83,36	1,09
SP57	87,07	(Luvicross) 3,67	(Manitol) 3,67	[HotapurS93] (33,33) 2,00	2,90	58,41	99,67	89,23	1,04
SP58**	86,34	(Almidón de patata) 7,28	-	[Sorbitol] (33,33) 2,82	2,87	56,72	97,83	100,40	1,07
SP59	81,35	(Kolloidon) 3,42	(Isomalt)	[Unithox 450] (33,33) 8,48	2,70	55,60	97,10	83,40	1,94
SP60	80,65	(Kolloidon) 3,39	(Isomalt) 3,39	[Unithox 450] (33,33) 9,26	2,68	57,13	99,98	88,97	1,68
SP61	79,79	(Kolloidon) 3,38	(Isomalt) 3,38	[Unithox 450] (33,33) 10,16	2,65	57,47	98,52	78,15	1,32
***** denota ejemplo de referencia									

Tabla 4: partículas basadas en diferentes componentes, o gamas de componentes

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)						Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Polímero (1) (tipo)	Polímero / Carga (2) (tipo)	Surfactante [tipo] (con "añadida")	Ácido (tipo)	Agente quelante (tipo)		7 días	35 días	
SP 62	83,03	(Almidón de patata Roquette) 3,50	(Produkt Z1069) 3,50	(Hostapur) 8,30	(Cítrico) 1,0	(HEDP) 0,67	56,24	100,0 0	88,00	2,26
SP 63	79,64	(Almidón de patata Roquette) 3,36	(Produkt Z1069) 3,36	(Hostapur) 7,96	(Cítrico) 5,04	(HEDP) 0,64	57,51	99,67	98,55	2,64
SP 64	86,15	(Almidón de patata Roquette) 3,63	(Produkt Z1069) 3,63	(Hostapur) 3,01	(Cítrico) 2,87	(HEDP) 0,69	60,60	100,2 0	98,40	2,15
SP 65	85,25	(Almidón de patata Roquette) 3,60	(Produkt Z1069) 3,60	(Hostapur) 4,03	(Cítrico) 2,84	(HEDP) 0,68	62,40	97,83	90,08	1,69
SP 67	82,02	(Almidón de patata Roquette) 3,60	(Produkt Z1069) 3,60	(Hostapur) 7,67	(Ascórbico) 2,73	(HEDP) 0,66	51,40	98,30	94,90	2,22
SP 68**	81,70	(Almidón de patata Roquette) 3,45	(Produkt Z1069) 3,45	(Hostapur) 8,03	-	(HEDP) 3,38*	59,80	94,40	95,40	2,45
SP 69	81,59	(Almidón de patata Roquette) 3,44	(Produkt Z1069) 3,44	(Hostapur) 8,16	(fosfórico) 2,72	(HEDP) 0,65	58,23	100,4 0	95,80	2,88
SP 70	81,59	(Almidón de patata Roquette) 3,44	(Produkt Z1069) 3,44	(Hostapur) 8,16	(Maleico) 2,72	(HEDP) 0,65	59,14	95,70	84,90	2,14
SP 71	81,53	(Almidón de patata Roquette) 3,44	(Produkt Z1069) 3,44	(Hostapur) 7,75	(Láctico) 2,72	(HEDP) 0,65	57,32	100,8 0	96,20	1,84
SP 72**	81,41	(Almidón de patata Roquette) 3,44	(Produkt Z1069) 3,44	(Hostapur) 8,35	(δ-Gluconolactona) 2,70	(HEDP) 0,65	58,43	96,50	93,10	2,57

(continuación)

SP 73	81,41	(Almidón de patata Roquette) 3,43	(Produkt Z1069) 3,43	(Hostapur) 7,66	(Malónico) 2,71	(HEDP) 0,65	59,22	97,40	96,60	1,96
SP 74	82,03	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(Produkt Z1069) 3,46	(Hostapur) 7,66	(Cítrico) 2,73	(EDTA) 0,66	58,70	97,50	93,03	1,81
SP 75	82,03	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(Produkt Z1069) 3,46	(Hostapur) 7,66	(Cítrico) 2,73	(Diss**) 0,66	58,02	96,36	86,98	N/D
SP 76	82,03	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(Produkt Z1069) 3,46	(Hostapur) 7,66	(Cítrico) 2,73	(Deq #) 0,66	56,02	96,20	88,10	N/D
SP 77**	82,03	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(Produkt Z1069) 3,46	(Hostapur) 7,66	(Cítrico) 2,73	(Ácido oxálico) 0,66	59,03	98,98	94,81	N/D
SP 28	81,88	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(ácido polilactónico) 3,45	(Hostapur) 7,64	(Cítrico) 2,73	(HEDP) 0,65	62,24	99,14	96,35	N/D
SP 79**	82,03	(Almidón de patata Roquette) 3,46	(Ácido alginico) 3,46	(Hostapur) 7,65	(Cítrico) 2,73	(HEDP) 0,65	57,80	98,93	95,99	N/D
*** denota ejemplos de referencia										

Tabla 5: formatos de “fideos picados”

Ej.	Componentes (todos expresados como % p/p tal como componentes en peso seco)-						Ensayo (% de PAP en peso)	PAP restante/ % del ensayo original (después de almacenamiento a 40 °C)		Contenido de humedad mediante Karl-Fischer
	WM 1	Produkt Z1069	Isomalt	Hostapur SAS 93	Ácido cítrico	HEDP		7 días	35 días	
CN1	81,49	3,43	3,44	8,27	2,72	0,65	55,30	99,64	93,12	2,47
CN2	81,38	3,42	3,43	8,34	2,71	0,69	55,00	102,40	94,23	2,12

Tabla 6: resultados de estabilidad en formulación para diversas partículas en la formulación Asda Colour o formulación de la norma AATCC

Ejemplo	Ensayo de conc. de PAP (% p/p)	Estabilidad basada en el ensayo inicial / % (p/p)					
		32 °C, HR 60 %					
		Formulación Asda Colour			Formulación AATCC		
		7 días	28 días	42 días	7 días	28 días	42 días
Eureco WM1	73,61	n/d	n/d	n/d	13,78	14,62	8,69
Euyreco MG	66,40	65,12	37,50	15,70	89,86	73,57	62,48
CE1**	66,82	60,78	49,45	34,67	n/d	n/d	n/d
SP5**	56,10	71,70	67,21	56,62	80,50	77,46	72,41
SP6**	60,70	n/d	n/d	n/d	88,63	62,43	63,14
SP9	60,90	n/d	n/d	n/d	83,69	69,73	63,37
SP10	62,60	n/d	n/d	n/d	90,96	90,17	73,39
SP11	61,90	n/d	n/d	n/d	89,52	88,98	84,32
SP12	61,58	n/d	n/d	n/d	94,46	89,50	81,69
SP13	60,47	92,01	83,02	75,15	n/d	n/d	n/d
SP16	54,09	n/d	n/d	n/d	82,71	71,85	54,49
SP19	54,54	n/d	n/d	n/d	82,72	66,72	68,78
SP49	55,60	65,07	55,11	43,93	n/d	n/d	n/d
SP50	56,12	63,42	57,22	40,62	n/d	n/d	n/d
SP51	61,48	88,35	80,64	70,53	93,12	86,06	73,12
SP52	60,19	n/d	n/d	n/d	97,35	88,71	86,20
SP53	55,75	72,53	54,10	42,15	89,91	87,17	81,80
SP68**	59,80	n/d	n/d	n/d	95,50	92,00	87,10
SP69	58,23	n/d	n/d	n/d	93,70	88,70	71,20
SP72**	58,43	n/d	n/d	n/d	96,20	85,90	70,20
CN1	55,30	68,35	63,91	66,66	n/d	n/d	n/d
CN2	55,00	66,16	65,89	61,00	n/d	n/d	n/d
**** denota ejemplos de referencia							

Tabla 7: estabilidad de esferoides revestidos y fideos picados en formulaciones en polvo

Material de núcleo a revestir	Estabilidad del núcleo de PAP después de 5 semanas a 40 °C	Material de revestimiento	Revestimiento polimérico aplicado (cantidad % p/p)	Contenido de PAP después del revestimiento / % de PAP p/p	Estabilidad basada en el ensayo inicial / %									
					32 °C, HR 60 %									
					Formulación Asda					Formulación AATCC				
					7 días	28 días	42 días	7 días	28 días	42 días	7 días	28 días	42 días	
SP53a	98,22	CP1	VY260/emulsión AGC con acabado de PVB (10-98) [25 % p/p de revestimiento con el 2,5 % p/p de acabado]	34,96	76,2	68,49	57,45	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
SP53b	95,92	CP2	Mowiol®-PVOH (3-85) [4,0]	50,82	68,9	76,07	66,19	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP3	Mowiol®-PVOH (4-98) [4,2]	51,67	68,71	75,34	58,20	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP4	Mowiol®-PVOH (10-98) [2,8]	55,85	73,46	59,04	73,75	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP5	Mowiol® PVOH(30-98) [1,6]	54,48	82,80	73,88	64,74	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP6	8 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) [3,2]	51,52	84,52	93,4	52,33	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
SP53c	96,61	CP7	8 % PVOH Mowiol® butirado (10-98) [3,4]	52,78	72,28	72,27	69,75	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP8	8 % PVOH Mowiol® butirado (30-98) [3,0]	54,95	69,54	69,02	55,96	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP9	5 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) [2,8]	51,48	78,86	75,42	66,60	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP10	20 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) neutralizado [1,4]	51,49	67,11	65,60	44,08	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
		CP11	20 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) no neutralizado [4,2]	51,47	69,83	66,44	55,73	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
SP53d	96,61	CP12	5 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) no neutralizado [3,4]	52,28	89,24	88,73	85,40	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	
SP53e	96,20	CP13	20 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) no neutralizado [1,9]	51,89	n/d	n/d	n/d	88,90	72,91	83,33				
			5 % PVOH Mowiol® butirado (4-88) no neutralizado [3,4]	51,64	n/d	n/d	n/d	87,15	86,73	89,06				
SP53f	96,20	CP14	5 % PVOH Mowiol® butirado (4-88) neutralizado [3,3]	52,12	n/d	n/d	n/d	86,89	87,76	87,46				
		CP15	PVOH Mowiol® (4-98) [3,8]	51,13	n/d	n/d	n/d	91,92	89,00	85,47				
		CP16	10 % PVOH Mowiol® butirado (4-88) neutralizado [4,8]	50,89	n/d	n/d	n/d	93,31	86,82	85,23				

(continuación)

Material de núcleo a	Estabilidad del núcleo de PAP	Material de revestimiento	Revestimiento polimérico aplicado (cantidad % p/p)	Contenido de PAP después del	Estabilidad basada en el ensayo inicial / % (p/p)			
SP53g	96,20	CP17	10 % PVOH Mowiol® butirado (4-88) neutralizado [2,0]	51,11	n/d	n/d	93,20	89,76
		CP18	10 % PVOH Mowiol® butirado (4-88) neutralizado [3,6]	59,15	n/d	n/d	93,54	87,17
		CP19	8 % PVOH Mowiol® butirado (3-85) neutralizado [3,6]	59,15	n/d	n/d	92,27	85,68
		CP20	8 % PVOH Mowiol® butirado (3-85) no neutralizado [1,6]	60,55	n/d	n/d	92,27	87,90
		CP21	8 % PVOH Mowiol® butirado (3-85) neutralizado [3,6]	525,27	n/d	n/d	83,97	73,14
		CP22	5 % PVOH Mowiol® butirado (15-99) neutralizado [4,2]	59,34	n/d	n/d	86,82	87,94
		CP23	5 % PVOH Mowiol® butirado (15-99) neutralizado [2,4]	58,90	n/d	n/d	89,45	73,14
SP7a	94,60	CP24	20 % PVOH Mowiol® butirado (3-85) neutralizado [4,4]	56,414	n/d	n/d	87,84	73,69
		CP25	30 % PVOH Mowiol® butirado (3-85) neutralizado [2,2]	56,71	n/d	n/d	84,59	72,86
		CP26	5 % PVOH Mowiol® butirado (18-88) neutralizado [4,4]	57,10	n/d	n/d	85,57	n/d
		CP27	20 % PVOH Mowiol® butirado (1-98) neutralizado [1,2]	56,41	n/d	n/d	87,63	71,10
		CP28	20 % PVOH Mowiol® butirado (10-98) neutralizado [1,2]	56,41	n/d	n/d	87,63	71,10
		CP29	30 % PVOH Mowiol® butirado (10-98) neutralizado [4,0]	57,36	n/d	n/d	86,17	n/d
		CP30	8 % PVOH Mowiol® butirado (30-98) neutralizado [4,2]	56,22	n/d	n/d	87,06	71,84
SP11	95,50	CP31	5 % PVOH Mowiol® butirado (4-98) no neutralizado [12,3]	57,31	n/d	n/d	93,46	86,80
					n/d	n/d		84,02

Tabla 8: propiedades de disolución de los esferoides

Muestra	Tiempo para disolución completa/segundos
Eureco WM1	900
Eureco MG	> 900 s
SP5**	90
SP17	50
SP19	150
SP45	30
SP46	60
SP53c	360
SP68**	120
SP69	120
SP72**	120
SP74	90
CN1	40
CN2	40
**** denota ejemplos de referencia	

Tabla 9: eficacia de blanqueamiento de SP11 respecto al control a diversas temperaturas

Mancha /(% de reflectancia r. paño de ensayo sin lavar)		Vino	Té	Hierba	Salsa de tomate oleosa	Zumo de naranja	Café
Control	15 °C	43,5	27,4	38,3	39,8	72,0	50,0
	20 °C	42,4	29,0	39,3	39,8	73,3	50,8
	40 °C	55,7	29,1	45,6	41,1	74,8	50,6
SP11	15 °C	70,0	58,5	54,8	41,8	78,8	57,6
	20 °C	71,5	61,6	57,9	42,6	79,2	59,2
	40 °C	79,8	70,6	67,5	45,7	83,5	64,0

REIVINDICACIONES

1. Partícula extruida que comprende:

- 5 (a) como mínimo, un agente blanqueante que comprende ácido 6-ftalimidoperoxihexanoico;
(bi) como mínimo, un componente seleccionado entre:

almidón de patata, almidón de patata pregelatinizado, almidón de maíz, almidón de trigo, almidón de arroz y
almidón de maíz parcialmente pregelatinizado; o
10 sacarosa, manitol, isomalt, xilitol, sorbitol, trehalosa y lactitol;

(bii) como mínimo, un componente seleccionado entre:

- 15 un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado seleccionado entre polivinilpirrolidona, un alcohol polivinílico funcionalizado, un polímero o copolímero lineal, ramificado o reticulado preparado a partir de uno o más de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, alcohol vinílico y acetato de vinilo; o polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico y ácido poliacrílico reticulado;

- 20 (c) como mínimo, un agente reductor de pH seleccionado entre ácido cítrico, ácido tartárico, ácido tartrónico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido toluenosulfónico, ácido ascórbico, ácido acético y ácido metanosulfónico; y

- 25 (d) como mínimo, un agente quelante seleccionado entre ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etanoldiglicínico (EDG), ácido 2,2',2'',2'''-(1,2-propanodiildinitrilo)tetraacético (PDTA), glucoheptonato, ácido N,N-bis(carboximetil)-L-glutámico, ácido nitroacético, ácido fosfórico y polímeros de ácido fosfórico, ácido aminopolifosfónico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP), difosfonato de azacicloheptano (AHP), ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido poliaminofosfónico, ácido bis(hexametilentriaminopenta(metilenfosfónico)), la sal de sodio de ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATMP).

- 35 2. Partícula, según la reivindicación 1, que comprende además un surfactante seleccionado entre sec-alkuil C₁₄ a C₁₇ sulfonato sódico y un alquil C₆ a C₁₈ etoxilato primario lineal o ramificado.

3. Partícula, según la reivindicación 1 o 2, en la que el agente reductor de pH es ácido cítrico.

- 40 4. Partícula, según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el agente quelante es ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP).

5. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el, como mínimo, un componente (bi) es almidón de patata o almidón de patata pregelatinizado.

- 45 6. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el, como mínimo, un componente (bii) se selecciona entre polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico y ácido poliacrílico reticulado.

7. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el, como mínimo, un componente (bii) es ácido poliacrílico reticulado.

8. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la partícula comprende menos de 100 ppm de boro.

- 55 9. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la partícula es esférica.

10. Partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la partícula comprende del 40 al 80 % en peso, con respecto al peso total de la partícula del, como mínimo, un agente blanqueante.

- 60 11. Detergente para la ropa, producto de lavavajillas automático o composición de limpieza que comprende una partícula, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | |
|--|-------------------|
| • WO 2012066344 A, Reckitt and Coleman | • WO 2009068570 A |
| • US 20060172909 A | • GB 1304667 A |
| • WO 200042158 A | • WO 2014140550 A |
| • US 5279757 A, Hoechst | • WO 06016179 A |
| • US 2007093402 A, Henkel | • WO 08104546 A |
| • WO 2005090543 A, Solvay | • WO 08104547 A |
| • EP 0852259 A | • WO 0968569 A |
| • WO 2013178290 A | • WO 0968570 A |
| • EP 0816481 A | • EP 2008066257 W |
| • WO 2012140438 A | • WO 09068570 A |
| • WO 2012140442 A | • EP 2008063879 W |
| • WO 2011051681 A | • WO 09050203 A |
| • WO 2009068569 A | • EP 2008066256 W |
| • WO 2009050203 A | • WO 09068569 A |