



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 084**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/06** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)  
**C11D 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01310760 .2**  
86 Fecha de presentación : **21.12.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1219702**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

54 Título: **Adyuvante de pastillas granulado multifuncional y procedimiento.**

30 Prioridad: **27.12.2000 US 749196**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2007**

73 Titular/es: **ROHM AND HAAS COMPANY**  
**100 Independence Mall West**  
**Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, US**

72 Inventor/es: **Guo, Hailan;**  
**Chia, Wen H. y**  
**Schwartz, Curtis**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Ayudante de pastillas granulado multifuncional y procedimiento.

5 La presente solicitud es una continuación en parte de la solicitud de patente de EE.UU. N° de serie 09/667.646, presentada el 22 de septiembre de 2000, que reivindica prioridad sobre la solicitud provisional de EE.UU. n° de serie 60/156.080, presentada el 24 de septiembre de 1999.

10 La presente invención se refiere a pastillas que se disgregan con rapidez en medio acuoso y que poseen la suficiente resistencia mecánica para soportar la rotura durante la fabricación, almacenamiento, envío y manipulación. Más particularmente, la invención está dirigida a ayudas multifuncionales para preparar pastillas.

15 El término "pastilla" se refiere a cualquier formulación sólida, incluidos, entre otros, comprimidos, ladrillos, briquetas, barras, gránulos, granulados, cogramulados, bolas o bloques. Las pastillas son bien conocidas en los campos de medicina, ciencia alimentaria, agricultura, productos para consumir y, más recientemente, se están usando en aplicaciones de detergentes. Las pastillas ofrecen ciertas ventajas sobre las composiciones granulares no comprimidos o no compactadas. Las pastillas no absorben polvo, no requieren medición, necesitan menos espacio porque están comprimidas y los ingredientes que forman una pastilla no se separan durante el transporte y almacenamiento. Las pastillas también permiten la separación de ingredientes incompatibles en diferentes capas del cuerpo de la pastilla.

20 Generalmente, las pastillas se preparan comprimiendo o compactando una composición sólida que incluye uno o más componentes activos y varios aditivos o ingredientes.

Un problema en curso asociado con las pastillas es la dificultad para proporcionar pastillas que posean una resistencia mecánica adecuada cuando se compactan, pero que se disgreguen y disuelvan con rapidez cuando se añadan a un sistema acuoso. Un enfoque ha sido usar un aditivo al preparar una pastilla. No obstante, se ha probado que el problema es especialmente difícil debido a los índices relativos de disolución o disgregación de las pastillas en uso actualmente en comparación con las composiciones granulares. A menudo es necesario comprometer entre la velocidad de disgregación de la pastilla en el momento de usar y la resistencia de manipulación de la pastilla antes del uso. En el proceso de fabricación debe mantenerse un equilibrio entre la presión de compactación de una pastilla que es, por un lado, lo suficientemente alta como para asegurar que las pastillas están bien formadas y no se fracturan y/o no se desmenuzan durante el transporte y almacenamiento, y una presión de compactación de la pastilla que es, por otro lado, lo bastante baja como para alcanzar un perfil de solubilidad/disgregación adecuado. Un único material o adyuvante de pastillas que se puede añadir a los ingredientes que constituyen una pastilla sería de utilidad significativa, en particular si el adyuvante de la pastilla posee una variedad de funciones útiles, en otras palabras un adyuvante de pastillas multifuncional. El término multifuncional en la presente invención se refiere a un adyuvante de pastillas granulado, polimérico que funciona, por ejemplo, como ligante, agente disgregante y agente con efecto de mecha en un material sólido.

35

La patente de EE.UU. n° 5.916.866 describe un procedimiento para hacer comprimidos detergentes compactados que comprende la nebulización de un recubrimiento de un ligante polimérico orgánico hidrosoluble sobre el exterior de las partículas de composiciones de detergente, incluidos agentes activos de detergente y formadores de detergente. la publicación europea EP 0896052A1 describe comprimidos de detergente con mejor resistencia a la manipulación y la rápida disolución, que comprenden un ligante no gelificante y un recubrimiento. Ejemplos de ligantes no gelificantes se toman de la técnica anterior, pero materiales de recubrimiento adecuados son ácidos dicarboxílicos, por ejemplo seleccionados de ácido oxálico, ácido masónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido atípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido didecanodioico, ácido tridecanodioico y mezclas de los mismos. La patente de EE.UU. n° 5.883.061 enseña ligantes de comprimidos poliméricos que comprenden ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, met(acrilatos) de alquilo, met(acrilatos) del aquilhidroxi o monómeros de estireno en forma polimerizada. Los ligantes poliméricos poseen una  $T_g$  variable de +40 a +120°C y un peso molecular de 10.000 a 120.000. La patente de EE.UU. n° 5.360.567 describe un comprimido de detergente recubierto con un ligante polimérico, a saber polietilenglicol, que también es capaz de actuar como disgregante alterando la estructura del comprimido cuando el comprimido se sumerge en agua. No obstante, la patente'568 enseña que es altamente ventajoso para el ligante/disgregante recubrir o cubrir las partículas de matriz del detergente en lugar de simplemente mezclarse con ellas. Claramente, se siguen buscando adyuvantes de pastillas alternativas, adyuvantes de pastillas que posean más de un tipo de funcionalidad y que proporcionen pastillas con mejoras en la resistencia del comprimido y la velocidad de disgregación en medio acuoso. Un único material multifuncional que pueda ayudar a la producción de una pastilla compactada, una pastilla que se disgregue con rapidez en medio acuoso y que posea suficiente resistencia mecánica para soportar la rotura durante el almacenamiento, transporte y manipulación, sería de gran utilidad.

55

Los inventores han descubierto un adyuvante de pastillas polimérico y granulado que, sorprendentemente, funciona como ligante, agente disgregante y agente con efecto de mecha en un material sólido. La presente invención proporciona nuevos adyuvantes de pastillas en forma de composiciones granuladas usadas en el procesamiento de pastillas mediante compresión directa. Las pastillas procesadas con tales composiciones sólidas poseen la suficiente resistencia mecánica para ser manipuladas y almacenadas sin rotura, aún disolviéndose con rapidez tras el contacto con agua. El adyuvante de pastillas puede incorporarse en cualquier etapa del procedimiento de preparación de pastillas antes de la compactación de pastillas y, opcionalmente, el adyuvante de pastillas se puede cogramular con otros aditivos funcionales.

65

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición granulada como adyuvante de pastillas para ligar uno o más ingredientes y, a continuación, compactarlos en una pastilla, en la que la pastilla posee suficiente resistencia mecánica y disgregación rápida cuando se pone en contacto con un sistema acuoso, donde la composición incluye: (a) de 20 a 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión con una  $T_v$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $+95^{\circ}\text{C}$ ; (b) de 0 a 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos; y (c) del 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos, poseyendo los gránulos un tamaño de partícula entre  $100\ \mu\text{m}$  y  $3000\ \mu\text{m}$ .

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un adyuvante de pastillas granular multifuncional que incluye las etapas de: (a) premezclar del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 10 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión con una  $T_v$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $+95^{\circ}\text{C}$  en los sólidos remezclados para alcanzar un tamaño de partícula de  $100\ \mu\text{m}$  a  $3000\ \mu\text{m}$ .

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un adyuvante de pastillas granular multifuncional que incluye las etapas de: (a) preparar una lechada de 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión con una  $T_v$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $+95^{\circ}\text{C}$ ; y (b) nebulizar la lechada sobre el 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos para alcanzar un tamaño de partícula de  $100\ \mu\text{m}$  a  $3000\ \mu\text{m}$ .

En un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una pastilla sólida que posea una elevada resistencia mecánica que pueda soportar el almacenamiento y manipulación sin fracturarse, y que se disgregue con rapidez tras el contacto con un sistema acuoso, que comprende las etapas de (a) mezclar el 90 al 99,75% en peso de una pluralidad de ingredientes y 0,25 al 10%, tal como 0,25 al 5%, en peso de una composición del adyuvante de pastillas granular multifuncional, en el que el adyuvante de pastillas comprenda (i) del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión con una  $T_v$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $+95^{\circ}\text{C}$ ; (ii) del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos; y (iii) del 10 al 40% en peso de uno o más sólidos orgánicos, siendo el tamaño de partícula del adyuvante de pastillas entre  $100\ \mu\text{m}$  y  $3000\ \mu\text{m}$ ; (b) compactar la mezcla de ingredientes y el adyuvante de pastillas para formar una pastilla.

La composición del adyuvante de pastilla sólida empujada de forma útil de acuerdo con la presente invención incluye uno o más polímeros de base acrílica en solución, suspensión o emulsión, uno o más sólidos inorgánicos y uno o más sólidos orgánicos. Los inventores han descubierto que la combinación proporciona un adyuvante de pastillas que no sólo funciona como ligante, sino que también actúa como agente disgregante, agente con efecto de mecha y combinaciones de los mismos, de ahí la caracterización de “adyuvante de pastillas multifuncional”. Entre los sólidos inorgánicos adecuados que constituyen el adyuvante de pastillas se incluyen, por ejemplo, zeolitas; arcillas; silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como aluminosilicatos; sílice; carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como carbonato de sodio y carbonato de magnesio; citratos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como citrato de sodio y citrato de calcio; acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, tales como acetato de sodio. Entre los sólidos orgánicos adecuados que constituyen el adyuvante de pastilla se incluyen, por ejemplo, dispersantes poliméricos tales como poli(met)acrílicos; sacáridos tales como dextrosa, glucosa, sacarosa, maltosa, fructosa, ciclodextrina y derivados de ciclodextrina; polisacáridos tales como almidón, derivados de almidón, celulosa, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa sódica, éteres de celulosa, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, derivados de celulosa reticulada.

Los polímeros empleados de forma útil de acuerdo con la presente invención pueden ser hidrosolubles o insolubles en agua; los que son insolubles en agua son, preferentemente, fácilmente dispersables en agua. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “hidrosoluble”, aplicado a los monómeros, indica que el monómero posee una solubilidad de al menos 1 gramo por 100 gramos de agua, preferentemente al menos 10 gramos por 100 gramos de agua y más preferentemente al menos 50 gramos por 100 gramos de agua. El término “insoluble en agua”, aplicado a monómeros, se refiere a monómeros monoetilénicamente insaturados que poseen baja o muy baja solubilidad en las condiciones de polimerización de la emulsión, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.521.266. Un sistema acuoso se refiere a cualquier solución que contenga agua.

Los polímeros adecuados con base acrílica en solución, suspensión o emulsión empleados de forma útil de acuerdo con la presente invención se preparan a partir de uno o más de los siguientes monómeros: ácido (met)acrílico, ésteres met(acrilato) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isobornilo y ésteres (met)acrilato de alquilenglicoles, polialquilenglicoles y polialquilenglicoles alquil ( $C_1$ - $C_{30}$ ) sustituidos, incluidos ésteres de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n\text{R}^2$ , donde  $\text{R}^1 = \text{H}$  o metilo;  $\text{R}^2 = \text{H}$  o alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ ;  $\text{R}^3 = \text{H}$  o alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ ,  $m = 0$ -40,  $n = 0$ -40 y  $m+n \geq 1$ , tal como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato hidroxipropilo; acrilamidas alquil  $C_1$ - $C_{30}$  sustituidas; vinilsulfonato, acrilamidopropanosulfonato; dimetilaminopropil (met)acrilamida, éteres de alquilvinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-vinil pirrolidona, monómeros que contengan alilo; compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, estirenos sustituidos; butadieno; acrilonitrilo; monómeros que contengan grupos funcionales aceto acetoxi tales como aceto acetoxi etil metacrilato; ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, por ejemplo acetato, propionato, neodecanoato; monómeros que contengan ácido o base tales como, por ejemplo, ácido met(acrílico), ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, N,N-dimetilamino etil metacrilato; o combinaciones de los mismos. Además, se pueden usar monómeros reticulados e injertados, tales como

de metacrilato 1-4-butilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, divinilbenceno, o combinaciones de los mismos. Como se usa en la presente memoria descriptiva, por “met(acrilato)” o “met(acrílico)” los inventores quieren decir acrilato o metacrilato para “met(acrilato)” y acrílico o metacrílico para “met(acrílico)”.

5 Los polímeros con base acrílica en la presente invención se pueden preparar usando técnicas de polimerización en solución, emulsión o suspensión bien conocidas. Como alternativa, también puede usarse un polímero multifase disuelto o dispersad en agua. Por polímero “multifase” los inventores quiere decir partículas de polímero con al me-  
 10 nos una fase interna o fase “núcleo” y al menos una fase externa o fase “cubierta”. Las fases de los polímeros son incompatibles. Por “incompatible” los inventores quieren decir que las fases interna u externa son distinguibles usan-  
 15 do técnicas conocidas para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el uso de microscopia electrónica de barrido y técnicas de tinción para subrayar las diferencias en las fases es una de tales técnicas. La configuración morfológica de las fases de los polímeros puede ser, por ejemplo, núcleo/cubierta; partículas de núcleo/cubierta con fases de cu-  
 20 bierta encapsulando de forma incompleta el núcleo; núcleo/cubierta con una multiplicidad de núcleos; o partículas de redes que interpenetran o fases que contienen una multiplicidad de fases duras y blandas: La primera fase puede comprender un polímero “blando” con una  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+95^\circ\text{C}$ , preferentemente una  $T_g$  en el intervalo  
 25 de  $-1$  a  $+95^\circ\text{C}$ . Tales polímeros de la fase interna pueden comprender residuos polimerizados de uno o más de los monómeros siguientes: ácido met(acrílico), tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo; ésteres (met)acrilato, por ejemplo, cuando el grupo éster es un óxido de polialquileno o un óxido de alcoxil  $C_1$ - $C_{30}$  de polialquileno; acrilamidas alquil  $C_1$ - $C_{30}$  sustituidas; vinilsulfonato, acrilamidopropanosulfonato; dimetilaminopropil(met)acrilamida, éteres de alquil vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-vinilpirrolidona, monómeros que contienen alilo; compuestos viní-  
 30 licos aromáticos tales como estireno, estirenos sustituidos; butadieno; acrilonitrilo; monómeros que contienen grupos aceto acetoxi funcionales tales como acetoacetoxi etil metacrilato; ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, por ejemplo, acetato; propionato, neodecanoato; monómeros que contienen ácido o base tales como, por ejemplo, ácido met(acrílico), ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, N,N-dimetilamino etil metacrilato. Además, se pueden usar monómeros reticulados e injertados, tales como metacrilato de 1-4-butilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, divinil benceno, o combinaciones de los mismos.

30 La fase externa (en ocasiones considerada como una “cubierta” si encapsula la fase interna) del polímero multifase puede comprender:

- i) un polímero con una  $T_g$  relativamente elevada, por ejemplo de  $+40$  a  $160^\circ\text{C}$ , que hace que la fase externa sea relativamente dura. La fase externa puede comprender residuos polimerizados de uno o más de los  
 35 monómeros siguientes: ácido met(acrílico), (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo; éste-  
 40 res (met)acrilato, por ejemplo, cuando el grupo éster es un óxido de polialquileno o un óxido de alcoxil  $C_1$ - $C_{30}$  de polialquileno; acrilamidas alquil  $C_1$ - $C_{30}$  sustituidas; vinilsulfonato, acrilamidopropanosulfonato; dimetilamino propil(met)acrilamida, éteres de alquil vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-  
 45 vinilpirrolidona, monómeros que contienen alilo; sulfonatos; compuestos vinílicos aromáticos tales como estireno, estirenos sustituidos; butadieno; acrilonitrilo; monómeros que contienen grupos funcionales aceto acetoxi tales como acetoacetoxi metacrilato de etilo; ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado, por ejemplo, acetato; propionato, neodecanoato; monómeros que contienen ácido o base tales como, por ejem-  
 50 plo, ácido met(acrílico), ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, N,N-dimetilamino etil metacrilato;  
 o
- ii) un polímero con un elevado contenido ácido, por ejemplo, un polímero con de 10 a 60% en peso del polímero de, por ejemplo, ácido met(acrílico), preferentemente de 10 a 50% de ácido metacrílico y con una  $T_g$  en el intervalo de  $-30$  a  $> 100^\circ\text{C}$ . En algunos casos, esto puede dar una fase externa relativamente  
 55 blanda y no estrictamente pensada como una “cubierta”. Polímeros de fase externa adecuados de este tipo se describen en el documento EP 0576128A; y en la patente de EE.UU. n° 4.916.171.
- iii) alcohol polivinílico. Este alcohol, cuando se usa como capa externa, se encuentra que estabiliza varios copo-  
 60 límeros con  $T_g$  en el intervalo de  $-20$  a  $+95^\circ\text{C}$ , por ejemplo homopolímero de acetato de vinilo; copolímero de acetato de vinilo/etileno; copolímero de acetato de vinilo/etileno/ácido o éster acrílico; copolímero de acetato de vinilo/ácido o éster acrílico tal como, entre otros, los descritos en las patentes de EE.UU. n° 4.921.898 y 3.827.996.

60 El polímero en emulsión posee un diámetro medio de partícula de 20 a 1000 nanómetros, preferentemente de 70 a 300 nanómetros. En la presente memoria descriptiva, los tamaños de partícula son los determinados usando un calibrador de partículas Brookhaven Modelo BI-90 fabricado por Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville NY, indicado como “diámetro eficaz”. También se contemplan los polímeros en emulsión de tamaño de partícula multinodal, en los que se proporcionan dos o más tamaños de partícula distintos o distribuciones muy amplias, como  
 65 se indica en las patentes de EE.UU. n° 5-340-858; 5-350.787; 5.352.720; 4.539.361 y 4.456.726.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “emulsión secuencialmente polimerizada” o “emul-  
 sión producida secuencialmente” se refiere a polímeros (incluidos homopolímeros y copolímeros) que se preparan

en medio acuoso mediante un procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de partículas poliméricas dispersadas de un polímero en emulsión formado previamente de forma que los polímeros en emulsión formados previamente incrementen de tamaño mediante deposición encima del producto polimerizado en emulsión de una o más cargas monoméricas sucesivas introducidas en el medio que contiene las partículas dispersas del polímero en emulsión preformado.

En la polimerización en emulsión secuencial del polímero en emulsión multietapas, el término polímero "semilla" se usa para hacer referencia a una dispersión polimérica en emulsión acuosa que puede ser la dispersión formada inicialmente, es decir, el producto de una única etapa de polimerización en emulsión o puede ser la dispersión polimérica en emulsión obtenida al final de cualquier etapa posterior excepto la etapa final de la polimerización secuencial.

La temperatura de transición vítrea ("Tv") del polímero en emulsión es, normalmente, de -6°C a 100°C, preferentemente de -20°C a 50°C, los monómeros y cantidades de los monómeros seleccionados para conseguir el intervalo de Tv del polímero deseado son bien conocidos en la técnica. Las Tv usadas en la presente memoria descriptiva son las calculadas mediante el uso de la ecuación de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Physics soc., Volumen 1, N° 3, página 123 (1956)), es decir, para calcular la Tv de un copolímero de monómeros M1 y M2,

$$1/Tv(\text{calc.}) = p(M1)/Tv(M1) + p(M2)/Tv(M2),$$

en la que

Tv(calc.) es la temperatura de transición vítrea calculada para el copolímero

p(M1) es la fracción en peso del monómero M1 en el copolímero

p(M2) es la fracción en peso del monómero M2 en el copolímero

Tv(M1) es la temperatura de transición vítrea calculada del homopolímero de M1

Tv(M2) es la temperatura de transición vítrea calculada del homopolímero de M2, estando todas las temperaturas en °K.

Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros pueden encontrarse, por ejemplo, en "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup y E.H. Immergut, Interscience Publishers.

Por "ingrediente activo", los inventores quieren decir cualquier material que estimule la utilidad y función de una pastilla que contenga tal ingrediente activo en una aplicación o procedimiento particular. El ingrediente activo puede incluir, por ejemplo, un material que posea actividad como agente farmacéutico, agroquímico, de tratamiento del agua, un agente ablandador de agua, un agente ablandador de tejidos, un detergente para lavadora, un limpiador de superficies duras, un agente abrillantador de superficies, un material decapante, un biocida, un agente de lavado a la piedra o un limpiador de tuberías.

Se cree que el adyuvante de pastillas solo o en forma cogerulada crea una unión adhesiva entre los gránulos de ingrediente activo dentro de la composición de la pastilla en las condiciones de la fabricación de los comprimidos, que ayuda a mantener la integridad de la pastilla desde el punto de fabricación, a través del almacenamiento, hasta el uso por el consumidor.

Una forma de realización de la presente invención es pastillas que, además del adyuvante de pastillas multifuncional, contienen ingredientes activos que poseen actividad como detergente de lavadora o de lavaplatos y/o un limpiador de superficies duras, denominados colectivamente compuestos activos en detergentes. La cantidad total de aditivo puede ser de 0,1 a 25% en peso de la pastilla, preferentemente de 0,5 a 15% u más preferentemente de 0,5 a 5% en peso de la pastilla. Tales pastillas también contendrán, normalmente, uno o más de otros ingredientes que incluyen estructurantes, de un modo adecuado en una cantidad de 5 a 80% en peso, preferentemente de 20 a 80% en peso; agentes de blanqueo; aditivos de procesamiento; adyuvantes; enzimas; inhibidores a escala; emulsionantes; tensioactivos; jabones; dispersantes, zeolitas; agentes desengrasantes; agentes antiespumantes; fosfatos, fosfonatos, abrillantadores ópticos; cargas; expansores eliminadores de suciedad; agentes desfloculantes; anticoagulantes; agentes anti-desplazamiento; agentes disgregantes, incluidos, por ejemplo, polímeros que se hinchan en agua; polímeros absorbentes en agua; agentes de atrapamiento en agua tales como celulosa; plastificantes o agentes de coalescencia, por ejemplo glicol alquil éteres de alquileno, éteres glicólicos aromáticos, poliglucósidos de alquilo, polisiloxanos; alcoholes y acetatos de éster alquílico; diluyentes y vehículos. Algunos de los ingredientes mencionados anteriormente también pueden ser aplicables para usar en formas de realización de las pastillas que no sean para detergentes.

El adyuvante de pastillas se incorpora en el cuerpo de las pastillas de la invención mediante cualquier procedimiento adecuado. Un procedimiento preferido consiste en mezclar juntos una mezcla seca de los ingredientes de la pastilla, incluidos uno o más adyuvantes de pastillas y, después, compactar la mezcla en una máquina de formación de pastillas para formar pastillas.

Las cargas de compactación típicas para las pastillas comerciales sin los ligantes de la presente invención pueden ser de hasta 2268 kg. Los aditivos de la presente invención permiten que se forme la misma comulación de pastillas usando cargas de compactación menores. La carga de compactación real requerida variará en función del tamaño de las partículas, y la composición de los ingredientes que constituyen la pastilla.

A partir de la descripción de la patente de EE.UU. n° 5.360.567 se sabe que los comprimidos recubiertos con un ligante polimérico, a saber polietilenglicol, también son capaces de actuar como disgregante alterando la estructura del comprimido cuando el comprimido se sumerge en agua. La técnica anterior además indica que es altamente ventajoso para el ligante/disgregante para recubrir o cubrir las partículas de matriz de detergente en lugar se simplemente mezclarse con ellas. Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que mediante la preparación intencionada de un adyuvante de pastillas polimérico granulado que posee tamaños de partícula comparables a los ingredientes activos y cargas que forman una pastilla dan un enfoque sencillo y más eficaz y se proporciona una composición de utilidad significativa.

La granulación es el procedimiento de aumentar el tamaño de una composición particulada, donde las partículas pequeñas se reúnen en agregados de partículas más grandes y permanentes para convertirlas en partículas que fluyen con libertad. La granulación del adyuvante de pastillas, como se emplea de forma útil de acuerdo con la presente invención, ofrece ventajas de a) convertir el adyuvante de pastillas en de flujo libre; b) densificar el adyuvante de pastillas; c) reducir el problema de espolvoreamiento el adyuvante de la pastilla; y, más importante, d) permitir un procedimiento para la fabricación de adyuvantes de pastillas multifuncionales.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición de adyuvante de pastillas multifuncional que incluye las etapas de premezclar de 0 a 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 10 al 40% en peso de uno o más sólidos orgánicos, nebulizar del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros de base acrílica en solución, suspensión o emulsión con una Tv entre -20°C y +95°C en los sólidos premezclados para alcanzar el tamaño de partícula entre 100  $\mu\text{m}$  y 3000  $\mu\text{m}$ .

En una forma de realización del procedimiento, se prefiere que el sólido inorgánico sea un zeolita o material equivalente, el material polimérico es un copolímero de EHA/MAA o un polímero en solución, suspensión o emulsión equivalente, y el sólido orgánico es un sacárido como dextrosa. Las cantidades relativas de cada componente respectivo, como se expresa en porcentaje en peso, son, preferentemente, del 20 al 30%: 20 a 50%: 30 a 50%; más preferentemente 20:40:40. El tamaño de partícula preferido de la mezcla granulada de componentes que constituye el adyuvante de pastillas de la mezcla granulada de componentes que constituye el adyuvante de pastillas varía de 100  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ . Un intervalo más preferido de tamaño de partícula que da una eficacia de unión superior es de 200  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula más preferido de los gránulos de adyuvante de pastillas varía de 200  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ .

En un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una composición de adyuvante de pastillas multifuncional que incluya las etapas de preparar una lechada de 0 a 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros de base acrílica en solución, suspensión o emulsión que posea una Tv entre -20°C y +95°C y rociar la lechada en 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos para alcanzar un tamaño de partícula entre 100  $\mu\text{m}$  y 3000  $\mu\text{m}$ .

En otra forma de realización del procedimiento, se prefiere que el sólido inorgánico sea un zeolita o material equivalente, el material polimérico sea un copolímero de EHA/MAA o un polímero en emulsión equivalente, y el sólido orgánico sea un sacárido como dextrosa. Las cantidades relativas de cada componente respectivo, expresado en porcentaje en peso, son, preferentemente, del 20 al 30%: 20 al 50%: 30 al 50%; más preferentemente 20:40:40. El tamaño de partícula preferido de la mezcla granulada de componentes que constituyen el adyuvante de pastillas varía de 100  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ . Un intervalo más preferido de tamaño de partícula que da una eficacia de unión superior es de 200  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula más preferido de gránulos de adyuvante de pastillas varía de 200  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ .

En relación a los aspectos segundo y tercero de la invención, en una forma de relación relacionada con un procedimiento de fabricación, los adyuvantes de pastillas granulados con una eficacia de unión superior se hacen a escala aumentada en un procedimiento de granulación en lecho fluidizado. Los principios subyacentes implicados en los lechos fluidos es la suspensión en flujo turbulento o flujo en vórtex de las partículas sólidas en aire. El aire sube y separa los ingredientes en polvo que constituyen el adyuvante de pastillas. El procedimiento de granulación en lecho fluido combina mezcla seca, granulación en húmedo y secado. Con el fin de acomodar los líquidos o lechadas en el procedimiento de granulación, se monta una boquilla de nebulización en algún lugar encima del lecho fluido ascendente de ingredientes en polvo. A través del sistema de boquilla se añade un líquido p lechada al polvo fluido para alcanzar la granulación y el tamaño de partícula deseado de los gránulos de adyuvante de pastillas. Se prefiere que los gránulos de adyuvante de pastillas posean un tamaño de partícula variable de 100  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ . Un intervalo más preferido de tamaño de partícula que proporciona una eficacia de unión superior es de 200  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula más preferido de los gránulos de adyuvante de pastillas varía de 200  $\mu\text{m}$  a 600  $\mu\text{m}$ .

En una forma de realización distinta, relacionada con los primeros tres aspectos de la presente invención, se prepara una composición de adyuvante de pastillas a partir de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión y no contiene sólidos inorgánicos ni sólidos orgánicos. Los adyuvantes de pastillas poliméricas se pueden preparar mediante liofilizado o secado por nebulización. Se requiere una cantidad mayor, del 1 al 2% en peso más,

de adyuvante de pastillas poliméricas para hacer pastillas en comparación con el adyuvante de pastillas granulados poliméricos utilizadas en la fabricación de las pastillas.

En un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar una pastilla sólida que posea elevada resistencia mecánica, que pueda soportar el almacenamiento y manipulación sin fracturarse y que se disgregue con rapidez tras el contacto con un sistema acuoso, que incluya las etapas de mezclar 90-99,75% en peso de una pluralidad de ingredientes y 0,25 al 10%, tal como 0,25 al 5%, en peso de un adyuvante de pastillas multifuncional, donde el adyuvante de pastillas comprende (i) del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión que posean una  $T_g$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $+95^{\circ}\text{C}$ ; (ii) del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos; y (iii) del 10 al 40% en peso de uno o más sólidos orgánicos, donde el tamaño de partícula del adyuvante de pastillas varía de  $100\ \mu\text{m}$  a  $3000\ \mu\text{m}$ ; y compactar la mezcla de ingredientes y adyuvante de pastillas para formar una pastilla.

En una forma de realización de este procedimiento se prefiere usar una pluralidad de ingredientes para hacer un detergente. Los ingredientes típicos que forman un detergente se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. n° 5.883.061 y 5.360.567, cuyos contenidos se emplean de forma útil en la presente invención. El adyuvante de pastillas es una composición que incluye un zeolita o material equivalente, un copolímero de EHA/MAA o un polímero en emulsión equivalente y un sacárido tal como dextrosa. Las cantidades relativas de cada componente respectivo, expresado en porcentaje en peso, son, preferentemente, 20:40:40. La cantidad de adyuvante de pastillas basada en el peso total de los ingredientes que forman la pastilla varía de 0,25 al 5% en peso, más preferentemente del 0,5 al 3% y más preferentemente del 1 al 3%. Se prefiere que los gránulos de adyuvante de pastillas tengan un tamaño de partícula variable de  $100\ \mu\text{m}$  a  $3000\ \mu\text{m}$ . Un intervalo más preferido del tamaño de partícula que proporciona una eficacia de unión mayor es de  $200\ \mu\text{m}$  a  $800\ \mu\text{m}$ . El tamaño de partícula preferido de gránulos de adyuvante de pastillas varía de  $200\ \mu\text{m}$  a  $600\ \mu\text{m}$ .

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y los resultados obtenidos mediante los procedimientos de prueba.

#### *Determinación de la resistencia mecánica de las pastillas (resistencia diametral a la fractura)*

La resistencia diametral a la fractura, es decir, la cantidad de fuerza aplicada a la pastilla por área unitaria (kilopascales, kPa) en el punto de las fracturas de las pastillas, se determinó mediante aplicación lenta de una carga continuamente creciente a una pastilla de diámetro y espesor conocidos, hasta el fallo de compresión (fractura). La resistencia diametral a la fractura,  $X$ , se calculó según la ecuación:

$$X = 2L/d h \pi$$

donde  $L$ = carga aplicada en el punto de fractura,  $d$ = diámetro de la pastilla y  $h$ = espesor de la pastilla.

#### *Determinación de la friabilidad de la pastilla*

La friabilidad de la pastilla se midió usando un dispositivo de pruebas de friabilidad que consistía en un cilindro de vidrio grueso, de 15 cm de diámetro, con tres indentaciones de cristal separadas por la misma distancia de aproximadamente 2 cm de altura. Las pastillas se colocaron en el dispositivo y se hicieron descender a una velocidad fija. La friabilidad se midió en unidades de segundos requeridas para que la pastilla se fracture.

#### *Valoración de la velocidad de disgregación de las pastillas en agua*

Cada pastilla (8 g o 40 g) se colocó en un soporte de alambre de metal y se mantuvo en el centro de un vaso de precipitados. Al vaso de precipitados se añadieron cuatro litros de agua corriente (1550 ppm de dureza) a temperatura ambiente ( $20$ - $25^{\circ}\text{C}$ ). El agua no se agitó (es decir, se mantuvo estática) y se determinó el tiempo necesario para que la pastilla se disgregara por completo del soporte.

#### *Preparación de pastillas con adyuvante de pastillas de la presente invención incorporada en las mismas como material ligante*

##### *Compactación directa de pastillas de detergente usando adyuvante de pastillas como ligante seco*

Los adyuvantes de pastillas secos, poliméricos en varios porcentajes en peso (como se indica en las tablas que figuran a continuación) se mezclaron enérgicamente con gránulos de detergente genérico y se colocaron dentro de un cilindro de acero inoxidable (2,8 cm de diámetro). En el cilindro se insertó un rodillo de pistones y el ensamblaje se colocó entre las placas inferior y superior de una prensa de pastillas del laboratorio Carver. Se aplicó una tensión de carga especificada en la pastilla a temperatura ambiente y la pastilla se extrajo del cilindro. Se usó una serie de presiones de compactación y en las tablas que figuran a continuación se resumieron la resistencia diametral a la fractura, la friabilidad y el tiempo de disgregación de las pastillas (determinado como se ha descrito antes).

## Ejemplos 1-4

Los polímeros liofilizados 1-4 se emplearon como composiciones de adyuvante de pastillas para preparar pastillas, como se resume en la Tabla I.

TABLA I

*Ácidos poliméricos para pastillas: aditivos poliméricos liofilizados (a niveles de uso del 3% en peso basado en el peso total de las pastillas)*

Muestra	composiciones	Tv(°C)	Morfología	Dureza (kPa)	Friabilidad (s)
1	30 MAA/70 EHA	1	Fibrosa	9,31	34
2	53EA/19MMA/10HE MA/18MAA	53	Láminas Polvo	24,87 11,09	360 12
3	32EA/40MMA/10HE MA/18MAA	89	Láminas Polvo	15,49 9,49	36 8
4	25BA/47MMA/10HE MA/18MAA	95	Láminas Polvo	NA 7,71	54 4

Clave:

EA= acrilato de etilo

BA= acrilato de butilo

MMA= metacrilato de metilo

MAA= ácido metacrílico

EHA= metacrilato de 2-etilhexilo

HEMA= metacrilato de hidroxietilo

La Tabla I resume polímeros sintetizados a partir de varias combinaciones de monómeros en forma liofilizada que exhiben una elevada eficacia de unión en forma de adyuvantes para comprimidos de detergente usando compresión directa. Las pastillas contenían un 3% en peso de una composición de adyuvante de formación de pastillas poliméricas específicas. El rendimiento de un adyuvante de pastillas polimérico específico parece estar directamente relacionada con la morfología del polímero que forma la composición del adyuvante de pastillas. La eficacia de unión de los adyuvantes de pastillas que exhiben una morfología de tipo “copos” es considerablemente superior a los mismos adyuvantes de pastillas que exhiben una morfología de “polvo fino”.

Los copolímeros en emulsión resumidos en la Tabla I exhibieron una amplia temperatura de transición vítrea, de 1°C a 95°C. Un intervalo útil de Tv para los fines de la presente invención varía de -20°C a 95°C. Todas las pastillas preparadas a partir de los adyuvantes de pastillas poliméricas exhibieron similares resistencias mecánicas, como determinan las pruebas de friabilidad. Las diferencias morfológicas en los adyuvantes de pastillas parecen tener la mayor influencia sobre la resistencia mecánica de las pastillas resultantes.

## Ejemplos 5-7

Los ejemplos 5-7 son copolímeros atomizados de EHA/MAA con un intervalo de tamaños de partícula que se usan para preparar adyuvantes de pastillas, como se resume en la Tabla II.



TABLA II

*Adyuvantes de pastillas poliméricos atomizados*

	Friabilidad (s) a carga de compactación (kg)*			Tamaño de partícula (μm)	Densidad aparente (g/ml)
Muestra (EHA/MAA)	113,4 kg	226,8 kg	453,6 kg		
Control (no EHA/MAA)	5	13	27	NA	NA
5	67	179	297	40	0,309
6	8	8	80	100	0,36
7	23	96	145	100	0,29
* (a niveles de uso del 3% en peso basado en el peso total de las pastillas)					

La Tabla II resume los datos de rendimiento para adyuvantes de pastillas poliméricos atomizados. Las muestras de la Tabla II poseen las mismas composiciones poliméricas, pero exhiben diferentes propiedades físicas, tales como tamaños de partícula y densidad aparente. La muestra 5 posee un tamaño de partícula menor (40 μm) y exhibe la mayor eficacia de unión en términos de friabilidad y una mejora concomitante en la resistencia mecánica en la pastilla resultante. Las muestras 6 y 7 poseen el mismo tamaño de partícula (100 μm), pero diferentes densidades aparentes. La muestra 7 exhibe mayor eficacia de unión y mayor resistencia mecánica en la pastilla resultante. Parece que la eficacia de unión de un adyuvante de pastillas específico se correlaciona fuertemente con su densidad aparente. Cuanto menor es la densidad aparente, mayor es la eficacia de unión. El análisis microscópico demuestra que una mayoría de las partículas poliméricas que constituyen el adyuvante de pastillas exhibió estructuras/morfologías “globo” o “huecas”. En las condiciones de compactación de comprimidos, las estructuras huecas colapsan en partículas más pequeñas, lo que incrementa su área de superficie. El efecto de la adición de tal adyuvante de pastillas proporciona una pastilla más sólida con mejor resistencia mecánica. A medida que la densidad aparente disminuye para un adyuvante de pastillas polimérico, el porcentaje de la estructura de “globo” incrementa, por tanto, su eficacia de unión aumenta así como la resistencia mecánica de la pastilla resultante, como se muestra en la Tabla II para los ejemplos 6 y 7.

## Ejemplos A-O

Los Ejemplos A-O son adyuvantes de pastillas granuladas usadas para preparar pastillas, como se resumen en las Tablas III y IV.

En los Ejemplos A-O, se prepararon co-gránulos poliméricos mediante la granulación de varias emulsiones poliméricas con algunos sólidos inorgánicos y orgánicos, tales como zeolita, ceniza de soda, SiO<sub>2</sub> sintético, dextrosa y almidones. Los granulados se prepararon en un aparato Kitchen Aid y se secaron en un aparato de lecho fluido a 50°C. Se analizó la eficacia de unión de los gránulos resultantes y los resultados se resumen en las Tablas III y IV.

TABLA III

*Ejemplos de adyuvantes de pastillas poliméricos cogramulados*

Ejemplo	Sólido 1 (PS, μm)	Cantidad añadida	Emulsión/sólido 2	Cantidad añadida	Filtro	Comentarios	Friabilidad (s) carga 113,4 kg *
A	Muestra atomizada 1 polvo (20 μm)	20 g	Muestra 1	10 g	Sí	Acúmulos tras la filtración	5 s
B	Zeolex™ 7A	20 g	Muestra 1	10 g	Sí	Polvo libre	3 s

# ES 2 286 084 T3

C	Zeolex™ 7A	20 g	Muestra 1	10 g	Sí	Polvo libre	3 s
D	Pregel™ Almidón de maíz	40 g	Muestra 1	30 g	No	Requiere rotura p/WARING BLENDER polvo libre	Carga 453,6 kg 56 s
E	Muestra atomizada 1 (100 µm)	20 g	Zeolita + Muestra 1	5 g 10 g	Sí	Polvo libre	12 s
F	Muestra atomizada 1 (20 µm)	20 g	NaCarb + Muestra 1	5 g 5 g	Sí	Polvo libre	8 s
G	Muestra atomizada 1 (100 µm)	20 g	NaCarb + Muestra 1	5 g 5 g	Sí	Polvo libre	3 s
H	Muestra atomizada 1 (20 µm)	20 g	NaCarb + Muestra 1	10 g 5 g	Sí	Polvo libre	12 s 453,6 kg 30 s
I	Muestra atomizada 3	20 g	Hubersorb™ 600 + Muestra 3	5 g 25 g	Sí	Granulado. Después fluidizado Secado en lecho 50°C durante 20 min	19 s 24 s
J	Muestra atomizada 3	20 g	Zeolex™ 7A + Muestra 3	5 g 35 g	Sí	Granulado. Después fluidizado Secado en lecho 50°C durante 20 min	37 s 24 s

Clave: Zeolex™ 7A= Zeolita, NaCarb= Carbonato sódico, Hubersorb™ 600= SiO<sub>2</sub> sintético. Zeolex™ y Hubersorb™ son marcas de J.M Huber Corporation.

Pregel™ Almidón de maíz= Almidón de maíz pregelatinizado. Pregel™ Almidón de maíz es un producto de Grain Processing Corporation.

\* (a niveles de uso de 3% en peso sobre el peso total de la pastilla)

TABLA IV

*Ejemplos de adyuvantes de pastillas poliméricos cogramulados*

Ejemplo	Sólido 1	Cantidad añadida	Emulsión/ sólido 2	Cantida d añadida	Intervalo de tamaño de partícula ( $\mu$ )	Friabilidad* 70 kg/cm <sup>2</sup> (s)
K	Camdex <sup>TM</sup>	20,06 g	Zeolex <sup>TM</sup> 7A + Muestra 1	10 g 18,17 g	150-250	80
L	Camdex <sup>TM</sup>	5 g	Zeolex <sup>TM</sup> 7A + Muestra 1	15,1 g 23,27 g	150-355	49
M	Almidón de tapioca <sup>TM</sup>	5,05 g	Zeolex <sup>TM</sup> 7A + Muestra 1	15,08 g 25,29 g	150-355	42 s
N	Stadex <sup>TM</sup> 125	5,01g	Zeolex <sup>TM</sup> 7A + Muestra 1	15 g 31,95	150-355	55
O	Pure Dent <sup>TM</sup> B810	5,02g	Zeolex <sup>TM</sup> 7A + Muestra 1	15 g 26 g	355-1400	52

\* (a niveles de uso de 6% en peso sobre el peso total de la pastilla)

Clave:

Camdex= dextratos (95% dextrosa, 5% almidón). Camdex<sup>TM</sup> es un producto de Penn West.

Stadex<sup>TM</sup> 125= Dextrina. Stadex<sup>TM</sup> es un producto de Nacional Starch.

Pure Dent<sup>TM</sup> B810= Almidón de maíz. Pure Dent<sup>TM</sup> es un producto de Grain Processing Corporation.

Tapioca Starch<sup>TM</sup> es un producto de Thailand.

El procedimiento de granulación se emplea útil y preferentemente de acuerdo con la invención para la fabricación de adyuvantes de pastillas poliméricos y multifuncionales, donde los adyuvantes de pastillas presentan mejores propiedades de flujo y menor comportamiento de espolvoreamiento. La Tabla III demuestra que se puede usar una variedad de sólidos inorgánicos y orgánicos para formular los adyuvantes de pastillas a través del procedimiento de granulación. Los adyuvantes de pastillas cogramuladas resultantes exhiben elevadas eficiencias de unión para los ingredientes que constituyen una pastilla. Un agente disgregante polimérico y un agente con efecto de mecha también se puede combinar con el ligante polimérico para producir un adyuvante de pastilla multifuncional. Entre los agentes disgregantes adecuados se incluyen, por ejemplo, polímeros superabsorbentes, tales como, por ejemplo, ácido poliacrílico reticulado y materiales equivalentes. Sólidos orgánicos tales como, por ejemplo, dextrosa, derivados de celulosa y materiales equivalentes son buenos agentes con efecto de mecha, que pueden facilitar el transporte de agua introduciendo físicamente agua en el centro de las pastillas, los adyuvantes de pastillas cogramulados pueden también acelerar el tiempo de disgregación de los comprimidos. Los adyuvantes de pastillas cogramulados y los procedimientos usados para formularlos reducen sustancialmente los costes de producción en comparación con los adyuvantes de pastillas poliméricos secos en ausencia de sólidos inorgánicos y orgánicos cogramulados, así como proporcionan adyuvante de pastillas con propiedades multifuncionales (p. ej., ligante, agente disgregante, agente con efecto de mecha, agente de blanqueo, etc.), como se muestra en las Tablas V y VI.

TABLA V

*Datos de rendimiento para pastillas que usan adyuvantes de pastillas coganulados*

Comprimido (40 gramos)	Carga de compactación kg	Tiempo de retención (segundos)	Tiempo de disgregación (min:s)	Friabilidad (min:s)
1% Disgregante*	2268	15	> 6 min	
1% Disgregante* + 2% K	2268	15	3:20	0,59
1% Disgregante* + 4% K	2268	15	2:40	1,53

Disgregante\* = ácido poli(met)acrílico reticulado

El disgregantes es un producto de Rohm and Haas Company registrado bajo la marca Acusol®772.

Los datos de la Tabla V muestran que el adyuvante de pastillas coganulado K de la presente invención mejora la resistencia mecánica y el índice de disgregación, medido mediante pruebas de friabilidad y tiempo de disgregación, respectivamente. Los datos demuestran que el adyuvante de pastillas coganulados puede funcionar como ligante (incrementa la resistencia mecánica de las pastillas resultantes (y un agente de disgregación (mejora el índice de disgregación de las pastillas resultantes).

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA VI

*Datos de rendimiento para pastillas de detergente que usan adyuvantes de pastillas cogenulados  
Detergente genérico en polvo- Prueba de antirredeposición*

<b>Algodón 405</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Índice de blancura (IB)</b>	<b><math>\Delta</math>IB</b>
Nº de polímero (CONTROL)	78,07	81,57	75,53	35,5	
0,5%Acusol® 445N	79,99	84,11	82,08	52,88	17,38
0,5%(SD) Muestra 1 atomizada	77	80,51	75,1	37,11	1,61
0,5%Acusol® 445N/0,5% SD Muestra 1	81,4	85,52	82,98	51,88	16,38
1,0%Acusol® 445N	82,35	86,73	86,25	60,75	25,25
1,0%K	80,04	84,03	80,62	47,49	11,99
<b>PE/Algodón</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Índice de blancura (IB)</b>	<b><math>\Delta</math>IB</b>
Nº Polímero	68,15	70,58	62,76	20,4	
0,5%Acusol® 445N	74,99	79,19	78,12	53,33	32,93
0,5%(SD) Muestra 1 atomizada	67,14	69,91	62,73	22,6	2,2
0,5%Acusol® 445N/0,5% SD Muestra 1	77,61	82,07	82,43	60,95	40,55
1,0%Acusol® 445N	79,59	84,41	87,87	74,8	54,4
1,0%K	76,9	81,38	81,92	61,2	40,8

Acusol® 445N es la marca registrada de un producto de Rohm and Haas Company, un ácido poliacrílico y un popular dispersante polimérico usó una variedad de formulaciones de detergente para la antirredeposición de calcio en los tejidos.

## ES 2 286 084 T3

La prueba de antirredeposición se realizó usando un Terg-O-tometer convencional. En cada baño de lavado, 2 paños de algodón 405 y 2 paños de poliéster/algodón se añadieron en 1000 ml de solución de lavado con 5 ml de carga de suelo oleoso. Se añadieron 0,15% del detergente genérico en polvo y 0,5% y 1,0% de adyuvante de pastillas polimérico en baño de lavado con agua de lavado a 35°C, la dureza del agua de lavado fue de 300 ppm. Se usaron tres ciclos de lavado y tres ciclos de enjuagado, cada ciclo de lavado tuvo una duración de 12 minutos y cada ciclo de enjuagado tuvo una duración de 3 minutos. El índice de blanqueo (IB) de los paños lavados se analizó después de que los paños estaban secos.

Los resultados de la Tabla VI indican que se obtiene un incremento significativo en el índice de blanqueo con los adyuvantes de pastillas poliméricos de la presente invención. Los datos demuestran que los adyuvantes de pastillas poliméricas de la presente invención pueden funcionar como dispersantes en las formulaciones de detergentes genéricos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un adyuvante de pastillas granular multifuncional que comprende: (a) del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión que poseen una Tv variable de -20°C a +95°C; (b) de 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos; y (c) del 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos, en el que el tamaño de partícula del adyuvante de pastillas varía de 100  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ .
2. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según la reivindicación 1, en el que los componentes (a), (b) y (c) se seleccionan del grupo constituido por polímeros con base acrílica en solución, polímeros con base acrílica en suspensión, polímeros con base acrílica en emulsión, sacáridos, dextrosa, glucosa, sacarosa, maltosa, fructosa, ciclodextrinas, derivados de ciclodextrina, polisacáridos, almidón, derivados de almidón, celulosa, derivados de celulosa, carboximetilcelulosa, éteres de celulosa, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, derivados de celulosa reticulada, gomas naturales, goma de tragacanto, goma arábiga, zeolitas, arcillas, silicatos de metal alcalino, silicatos de metal alcalino-térreo, sílice, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo, citratos de metal alcalino y citratos de metal alcalino térreo, acetatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalinotérreo y carboximetilcelulosa sódica.
3. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el (los) polímero(s) y sólido(s) orgánico(s) están cogranulados.
4. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el (los) polímero(s) con base acrílica en solución, suspensión o emulsión, sólido(s) inorgánico(s) y sólido(s) orgánico(s) están cogranulados.
5. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el(los) polímero(s) se prepara(n) a partir de uno o más monómeros seleccionados del grupo constituido por ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrilato, acrilamidas alquil  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituidas, vinilsulfonato, acrilamidopropanosulfonato; dimetilaminopropil acrilamida, alquil vinil éteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, N-vinil pirrolidona, monómeros que contienen alilo, compuestos aromáticos de vinilo, un compuesto aromático de vinilo sustituido, butadieno, acrilonitrilo, monómeros etilénicamente insaturados que contiene grupos funcionales acetoacetoxi, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados y combinaciones de los mismos.
6. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el adyuvante de pastillas comprende, además de los componentes (a), (b) y (c), uno o más de:
  - i) un polímero multifase que posee al menos un polímero de fase interna con una Tv en el intervalo de -85 a +35°C y al menos un polímero de fase externa con una Tv en el intervalo de +40 a +160°C; o
  - ii) un polímero multifase que posee una fase interna que comprende un polímero con una Tv en el intervalo de -85 a +35°C y una fase externa con un contenido en ácido carboxílico del 10 al 60% en peso del polímero multifase poseyendo la fase externa una Tv en el intervalo de -30 a >100°C; o
  - iii) un copolímero que posee una Tv en el intervalo de -85 a +35°C, que está estabilizado con alcohol polivinílico.
7. Una composición de pastillas que comprende uno o más ingredientes activos y del 0,25% al 10% en peso de uno o más adyuvantes de pastillas granulares multifuncionales según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
8. Una composición de pastillas según la reivindicación 7, en la que el ingrediente activo es un material con actividad como agente farmacéutico, agroquímico, de tratamiento hídrico, de ablandamiento de agua, de suavizante de tejidos, un detergente para lavadoras, un limpiador de superficies duras, un agente abrillantador de superficies, un material decapante, un biocida, un agente de lavado a la piedra o un limpiador de tuberías de drenaje.
9. Un procedimiento para preparar un adyuvante de pastillas granular multifuncional como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) premezclar del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos; (b) rociar del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión que poseen una Tv entre -20°C y +95°C sobre los sólidos premezclados para producir gránulos que posean un tamaño de partícula entre 100  $\mu\text{m}$  y 3000  $\mu\text{m}$ .
10. Un procedimiento para preparar un adyuvante de pastillas granular multifuncional como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) preparar una lechada del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos y del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión que posean una Tv entre -20°C y +95°C; (b) rociar la lechada sobre el 10 al 80% en peso de uno o más sólidos orgánicos para producir gránulos que posean un tamaño de partícula entre 100  $\mu\text{m}$  y 3000  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 286 084 T3

11. El adyuvante de pastillas granular multifuncional hecho de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 9 ó 10, en el que el tamaño de partícula de los gránulos varía de  $200\ \mu\text{m}$  a  $800\ \mu\text{m}$ .

5 12. El adyuvante de pastillas granular multifuncional según la reivindicación 11, en el que el tamaño de partícula de los gránulos varía de  $200\ \mu\text{m}$  a  $600\ \mu\text{m}$ .

10 13. Un procedimiento para preparar una pastilla sólida que posea una elevada resistencia mecánica, que pueda soportar el almacenamiento y manipulación sin que se fracture, y que se disgregue con rapidez tras el contacto con un sistema acuoso, que comprende las etapas de: (a) mezclar del 90 al 99,75% en peso de una pluralidad de ingredientes y del 0,25 al 10% en peso de un adyuvante de pastillas granular multifuncional, en el que el adyuvante de pastillas comprende (i) del 20 al 80% en peso de uno o más polímeros con base acrílica en solución, suspensión o emulsión que poseen una  $T_v$  entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $+95^\circ\text{C}$ ; (ii) del 0 al 40% en peso de uno o más sólidos inorgánicos; y (iii) del 10 al 40% en peso de uno o más sólidos orgánicos, donde el tamaño de partícula del adyuvante de pastillas varía de  $100\ \mu\text{m}$  a  $3000\ \mu\text{m}$ ; (b) compactar la mezcla de ingredientes y el adyuvante de pastillas para formar una pastilla.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65