



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 597**

51 Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02075885 .0**

96 Fecha de presentación : **09.10.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **1236794**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.09.2002**

54 Título: **Composiciones detergentes en forma de pastilla.**

30 Prioridad: **22.10.1997 GB 9722346**
24.03.1998 GB 9806294

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.04.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **14.02.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **14.02.2011**

73 Titular/es: **UNILEVER N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL
UNILEVER plc.

72 Inventor/es: **Appel, Peter Willem;**
Lempers, Edwin Leo Mario y
Wagner, Henning

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 269 597 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones detergentes en forma de pastilla.

Esta invención se refiere a composiciones detergentes en forma de pastillas para uso en el lavado de tejidos.

Las composiciones detergentes en forma de pastillas se han descrito en, por ejemplo, los documentos GB 911204 (Unilever), US 3953350 (Kao), JP 60-015500A (Lion) y EP-A-711827 (Unilever) y se venden comercialmente en España. Las pastillas tienen varias ventajas sobre los productos en polvo: no requieren medición y, por tanto, son más fáciles de manipular y dispensar en la carga de lavado y son más compactas, facilitándose por tanto un almacenamiento más económico.

Tales pastillas se fabrican generalmente mediante compresión o compactación de una cantidad de composición detergente en forma particulada. Es deseable que las pastillas tengan resistencia mecánica adecuada cuando estén secas, antes de su uso, pero que se desintegren y dispersen/disuelvan rápidamente cuando se añadan al agua de lavado. No se ha demostrado que sea sencillo lograr simultáneamente ambas propiedades. A medida que se usa más presión cuando se compacta una pastilla, entonces aumenta la densidad y la resistencia de la pastilla, pero disminuye la velocidad de desintegración/disolución cuando la pastilla se pone en contacto con el agua de lavado.

Durante el periodo de 1960 a 1970 hubo una investigación considerable en relación con pastillas para uso en el lavado de tejidos. Fabricantes de detergentes muy importantes publicaron varias patentes. Las pastillas detergentes se vendieron comercialmente en los EE.UU. y en algunos países europeos.

Sin embargo, las pastillas desaparecieron del mercado en casi todos los países (España era la excepción aparente) aún cuando las pastillas tienen ventajas aparentes y han llegado a conocerse como una forma de producto para composiciones lavavajillas que se caracterizan por un bajo contenido de tensioactivo orgánico.

El documento US-A-3018267 (Procter & Gamble) enseñó que la fuerza, y por tanto la presión, aplicada cuando se compacta una composición en pastillas debería ser limitada o de lo contrario las pastillas necesitarían mucho tiempo para disolverse.

La presión de compresión usada en los ejemplos de este documento era de aproximadamente 1,2 a 2,1 MPa (180 a 300 psi). En otras partes del documento se propone que la presión no debería exceder aproximadamente 2,5 MPa (350 psi) para evitar una lenta desintegración encontrada con presiones más altas.

Se han hecho una serie de propuestas como formas de mejorar el compromiso entre aspiraciones conflictivas, pero todavía permanece el deseo de mejorar la resistencia de las pastillas sin pérdida de velocidad de desintegración y viceversa.

Algunos documentos han propuesto tratamientos o recubrimientos superficiales para potenciar la resistencia de las pastillas. Por ejemplo, el documento US-A-3451928 (Colgate) declaró que el problema de la resistencia frente a la velocidad de disolución quedó sin resolver y propuso un tratamiento de pulverización en agua, seguido por calentamiento rápido. El documento US-A-3324038 (Procter) propuso la aplicación de un recubrimiento que contenía urea.

Se conoce incluir materiales cuya función es potenciar la desintegración de pastillas cuando se colocan en el agua de lavado. Algunas pastillas que se venden comercialmente incorporan urea para este fin. La urea tiene una solubilidad muy alta en agua que excede 100 g por 100 ml de agua a 20°C. El documento EP-A-711827 enseña el uso de citrato de sodio para el mismo fin.

Las composiciones detergentes, incluyendo composiciones en pastillas, contienen frecuentemente una mezcla de tensioactivos orgánicos aniónicos y no iónicos. Cuando se lavan tejidos frecuentemente se desea incluir ambos tipos de tensioactivo para el rendimiento de la composición.

Ahora se ha descubierto que se puede alcanzar un compromiso entre la resistencia de las pastillas y la velocidad de desintegración siguiendo diversos principios que se refieren a la formulación y fabricación de pastillas.

Al mismo tiempo es posible incorporar materiales que se desean para dar buen rendimiento de lavado y es posible formular ingredientes de la pastilla de manera que sean satisfactorios en la manipulación durante la fabricación de pastillas.

Además, se ha descubierto que dos medidas diferentes de la resistencia de las pastillas son relevantes para las propiedades observadas por un consumidor. La fuerza para producir la fractura es una evaluación directa de la resistencia e indica la resistencia de las pastillas a la rotura cuando son manipuladas por un consumidor en el momento de uso. La cantidad de energía (o trabajo mecánico) introducida antes de la fractura es una medida de la deformabilidad de la pastilla y es relevante para la resistencia de las pastillas a romperse durante el transporte.

Ambas propiedades son relevantes para la percepción del consumidor de las pastillas: los consumidores querrán pastillas que sean suficientemente resistentes de manipular para que lleguen a ellos intactas y que se desintegren

ES 2 269 597 T5

rápida y completamente en el momento de uso. Siguiendo los principios de esta invención en cuanto a la formulación es posible lograr una buena combinación de estas propiedades.

5 En esta invención se ha descubierto que es deseable incorporar la mayoría de los tensioactivos (si no todos) en partículas que constituyen una parte sustancial, pero ni mucho menos toda la composición de una pastilla. El tensioactivo orgánico en estas partículas proporciona una parte sustancial, pero ni mucho menos todo su peso.

10 En segundo lugar, es deseable usar una mezcla de tensioactivos detergentes aniónicos y no iónicos en la que ambos están presentes en cantidades significativas, pero el aniónico está claramente en mayoría.

10 En tercer lugar, el resto de la composición debería contener entonces una proporción sustancial de material distinta de tensioactivo orgánico que sea soluble en agua. Esta aproximación a la formulación puede aplicarse a la composición de toda una pastilla o a una región individual de una pastilla con una pluralidad de regiones distintas, por ejemplo capas.

15 Por tanto, según un primer aspecto de esta invención se proporciona una pastilla detergente de composición particulada comprimida en la que la pastilla o una región de la misma comprende tensioactivo orgánico y adyuvante de detergencia insoluble en agua, caracterizada porque la pastilla o región de la misma contiene del 30 al 65% en peso (de la pastilla o región, como puede ser el caso) de partículas que contienen del 20 al 50% en peso (de estas partículas) de tensioactivo orgánico no jabonoso que son tensioactivos aniónicos y no iónicos en una proporción de 5:1 a 1,5:1 y
20 en la que, además de dichas partículas, la pastilla o región contiene al menos el 15% en peso (de la pastilla o región, respectivamente) de sustancia que es distinta de jabón o tensioactivo orgánico y que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/litro a 20°C, en la que dicho material se selecciona de cloruro sódico, sulfato sódico decahidratado, percarbonato sódico o tripolifosfato de sodio o mezclas de los mismos, en la que el adyuvante de detergencia insoluble en agua es un aluminosilicato de metales alcalinos.

25 Se cree que concentrar la mayor parte o todo el tensioactivo en partículas ricas en tensioactivo y usar una proporción sustancial de tensioactivo aniónico es beneficioso para proporcionar pastillas que tienen tanto resistencia como elasticidad, mientras que se permite que el resto de la composición de la pastilla contenga una proporción sustancial de material soluble en agua que ayuda en la desintegración de las pastillas en el momento de uso.

30 En estas partículas que contienen el tensioactivo orgánico puede estar presente algún adyuvante de detergencia insoluble en agua, preferentemente al menos dos tercios y más preferentemente al menos el 90%.

35 No es necesario incluir tensioactivo como un material aglutinante en la parte de la composición fuera de las partículas ricas en tensioactivo. El excluirlo de esta parte de la composición es ventajoso para evitar la interferencia con la pronta desintegración de esta parte de la composición.

40 Preferentemente, el peso de tensioactivo aniónico en las partículas es al menos 1,7 veces el peso de tensioactivo no iónico en ellas. Más preferentemente, esta proporción en peso de tensioactivo aniónico respecto a tensioactivo no iónico está en un intervalo de 2:1 hasta 5:1, y más preferentemente de 2:1 a 4:1. Preferentemente estas partículas contienen al menos el 80% en peso, mejor al menos el 90% o incluso el 95% de todo el tensioactivo orgánico (que incluye cualquier jabón) en la pastilla o región.

45 El material soluble en agua que está presente en la composición, externamente a las partículas ricas en tensioactivo, comprende preferentemente al menos el 15% en peso (de la pastilla o región, como puede ser el caso) de sustancia que tiene una solubilidad en agua de al menos 50 g/litro en agua destilada a 20°C. Se ha descubierto que algunos materiales se disuelven particularmente rápido y se prefieren, como se explicará a continuación en más detalle.

50 Se prefiere fuertemente que el material soluble en agua que está presente en la composición, externamente a las partículas ricas en tensioactivo, esté presente como partículas que están sustancialmente libres de tensioactivo, es decir, que contengan no más del 5% de su propio peso de tensioactivo orgánico.

55 Una forma preferida de esta invención proporciona una pastilla detergente de composición particulada comprimida o una región discreta de tal pastilla que contiene

(i) del 35 al 60% en peso (y probablemente del 41 al 53, 56 ó 60% en peso) de partículas que contienen tensioactivo aniónico no jabonoso, tensioactivo no iónico y adyuvante de detergencia insoluble en agua,

60 (ii) del 15 al 40% en peso (y probablemente del 16 al 35% en peso) de partículas que están sustancialmente libres de tensioactivo, es decir, contienen al menos el 95% de su propio peso de material soluble en agua pero contienen no más del 5% de su propio peso de tensioactivo orgánico, y

(iii) del 0 al 50% en peso de otros ingredientes particulados,

65 en la que dichas primeras partículas (i) contienen al menos el 20%, y preferentemente al menos el 22 ó 24%, de su propio peso de tensioactivo no jabonoso y en la que el peso de tensioactivo aniónico en la misma es de 1,5 a 5 veces el peso de tensioactivo no iónico en la misma.

Dichas segundas partículas (ii) que están sustancialmente libres de tensioactivo orgánico contienen preferentemente al menos el 40% (en peso de estas partículas) de uno o más materiales seleccionados de

- compuestos con una solubilidad en agua que excede 50 gramos por 100 gramos de agua a 20°C;

• tripolifosfato de sodio que contiene al menos el 50% de su propio peso de la forma anhidra de fase I y preferentemente parcialmente hidratado de manera que contenga agua de hidratación en una cantidad que es al menos el 1% en peso del tripolifosfato de sodio;

- mezclas de los mismos.

Como se explicará más detalladamente a continuación, estas partículas promotoras de la desintegración también pueden contener otras formas de tripolifosfato u otras sales en el resto de su composición.

Una pastilla de la invención puede ser u homogénea o heterogénea. En la presente memoria descriptiva, el término “homogéneo” se usa para indicar una pastilla producida mediante compactación de una única composición particulada, pero no implica que todas las partículas de esa composición serán necesariamente de composición idéntica. El término “heterogéneo” se usa para indicar una pastilla constituida por una pluralidad de regiones discretas, por ejemplo capas, revestimientos o recubrimientos, obtenida cada una a partir de una composición particulada mediante compactación. En una pastilla heterogénea según la presente invención, cada región discreta de la pastilla tendrá preferentemente una masa de al menos 5 g.

En una pastilla heterogénea, al menos una y posiblemente más de las regiones discretas contiene los tensioactivos aniónicos y no iónicos y adyuvante de detergencia mezclados según la invención.

Dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran esquemáticamente el ensayo de una pastilla cilíndrica:

la figura 1a muestra una pastilla cuando se pone en contacto por primera vez con los platos de una máquina de ensayo Instron,

la figura 1b muestra la pastilla en el momento de fallo,

la figura 2 ilustra esquemáticamente la forma de una gráfica obtenida durante el ensayo.

Ensayo de las pastillas

Se ha ensayado la velocidad de desintegración de pastillas por medio de un procedimiento de ensayo en el que una pastilla se colocó en un tamiz de plástico con 2 mm de tamaño de malla que se sumerge en 9 litros de agua desmineralizada a temperatura ambiente de 20°C. La conductividad del agua se monitoriza hasta que alcanza un valor constante. El tiempo para la disolución de las pastillas se toma como el tiempo (T_{90}) para el cambio en la conductividad del agua para alcanzar el 90% de su magnitud final.

Se ha ensayado la resistencia de las pastillas mediante un procedimiento ilustrado en los dibujos adjuntos, en el que una pastilla 10 cilíndrica se comprime radialmente entre los platos 12, 14 de una máquina de ensayo de materiales hasta que se fractura la pastilla. En la posición inicial mostrada en la figura 1a, los platos 12, 14 se ponen en contacto con la pastilla pero no le aplican fuerza. La fuerza se aplica, como se indica por las flechas 16, para comprimir la pastilla. La máquina de ensayo mide la fuerza aplicada (F) y también el desplazamiento (x) de un plato hacia otro cuando se comprime la pastilla. También se conoce la distancia (y) entre los platos antes de que se aplique la fuerza, que es el diámetro de la pastilla. En el momento de fallo, ilustrado en la figura 1b, la pastilla se agrieta (por ejemplo como se muestra en 18) y cae la fuerza aplicada necesaria para mantener el desplazamiento. La medición se suspende cuando la fuerza aplicada necesaria para mantener el desplazamiento ha caído el 25% de su valor máximo, como indica 19 en la figura 2. El desplazamiento en el momento de fallo (x_f) se indica entre las figuras 1a y 1b.

Un gráfico de la fuerza (F) frente al desplazamiento (x) tiene la forma ilustrada en la figura 2. La fuerza máxima es la fuerza en el momento de fallo (F_f). A partir de esta medición de fuerza puede calcularse un antiguo parámetro de ensayo llamado tensión de fractura diametral usando la ecuación

$$\sigma = \frac{2F_f}{\pi D t}$$

en la que σ es la tensión de fractura diametral en Pascales, F_f es la fuerza aplicada en Newtons para producir la fractura, D es el diámetro de la pastilla en metros y t es el espesor de la pastilla en metros.

ES 2 269 597 T5

La fuerza en el momento de fallo dividida por el área de un plano diametral a través de la pastilla (aproximadamente el área de la grieta 18) es la resistencia a la rotura, con unidades de Pascales.

La energía de rotura es el área bajo el gráfico de fuerza frente al desplazamiento hasta el punto de rotura. Se muestra sombreada en la figura 2 y viene dada por la ecuación:

$$E_b = \int_0^{x_f} F(x) dx$$

en la que E_b es la energía de rotura en Julios, x es el desplazamiento en metros, F es la fuerza aplicada en Newtons para el desplazamiento x , y x_f es el desplazamiento en el momento de fallo.

El desplazamiento en el momento de fallo respecto al diámetro de la pastilla es el desplazamiento relativo x_f/y .

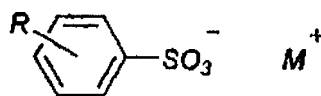
La resistencia a la rotura dividida por el desplazamiento relativo es un módulo cuyo valor es inverso a la elasticidad de la pastilla.

Materiales y otras características

Ahora se tratarán en más detalle los materiales que pueden usarse en pastillas de esta invención.

Compuestos tensioactivos aniónicos

Los tensioactivos aniónicos sintéticos (es decir, no jabonosos) son bien conocidos para aquellos expertos en la materia. El tensioactivo aniónico puede comprender, completa o predominantemente, alquilbencenosulfonato lineal de fórmula



en la que R es alquilo lineal de 8 a 15 átomos de carbono y M^+ es un catión solubilizante, especialmente sodio.

El alquilsulfato primario que tiene la fórmula



en la que R es una cadena alquílica o alquenfílica de 8 a 18 átomos de carbono, especialmente 10 a 14 átomos de carbono, y M^+ es un catión solubilizante, también es comercialmente significativo como tensioactivo aniónico y pueden usarse en esta invención.

Frecuentemente, tal alquilbencenosulfonato lineal o alquilsulfato primario de la fórmula anterior, o una mezcla de los mismos, será el tensioactivo aniónico no jabonoso deseado y puede proporcionar del 75 al 100% en peso de cualquier tensioactivo aniónico no jabonoso en la composición.

Ejemplos de otros tensioactivos aniónicos no jabonosos incluyen olefinsulfonatos; alcanosulfonatos; sulfosuccinatos de dialquilo; y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos.

También pueden incluirse uno o más jabones de ácidos grasos, además del tensioactivo aniónico no jabonoso requerido. Ejemplos son jabones de sodio derivados de los ácidos grasos de aceite de coco, sebo bovino, aceite de girasol o de colza endurecido. Estos pueden formarse mediante adición de ácido graso y una base tal como carbonato sódico a una mezcla que se usa para formar las partículas base ricas en tensioactivo.

Compuestos de tensioactivo no iónico

Los compuestos de tensioactivo no iónico incluyen en particular los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno.

ES 2 269 597 T5

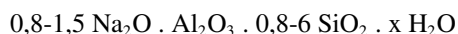
Compuestos de tensioactivos no iónicos específicos son condensados de alquil (C_{8-22})-fenol-óxido de etileno, los productos de condensación de alcoholes primarios o secundarios alifáticos C_{8-20} lineales o ramificados con óxido de etileno y productos preparados mediante condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.

Son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes primarios y secundarios C_{9-11} y C_{12-15} etoxilados con una media de de 3 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Adyuvante de detergencia

La composición que se compacta para formar pastillas o regiones de pastillas también contendrá el aluminosilicato de metales alcalinos de adyuvante de detergencia insoluble en agua.

Los aluminosilicatos de metales alcalinos están fuertemente favorecidos como adyuvantes insolubles en agua medioambientalmente aceptables para el lavado de tejidos. Los aluminosilicatos de metales alcalinos (preferentemente sodio) pueden ser o cristalinos o amorfos o mezclas de los mismos, que tienen la fórmula general:



Estos materiales contienen algo de agua unida (indicada como " $x\text{H}_2\text{O}$ ") y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de ión calcio de al menos 50 mg de CaO/g . Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como los cristalinos pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la bibliografía.

Adyuvantes de detergencia adecuados de intercambio de iones de aluminosilicato de sodio se describen, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X bien conocidas, disponibles comercialmente, la novedosa zeolita P descrita y reivindicada en el documento EP 384070 (Unilever) y mezclas de las mismas.

La pastilla o región de la misma también puede contener algún adyuvante de detergencia soluble en agua. Los adyuvantes de detergencia inorgánicos que contienen fósforo soluble en agua incluyen los ortofosfatos, metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos de metales alcalinos. Ejemplos específicos de adyuvantes de fosfato inorgánico incluyen tripolifosfatos, ortofosfatos y hexametafosfatos de sodio y potasio.

Los adyuvantes solubles en agua no fosforosos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los adyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de metal alcalino (generalmente sodio); mientras que los adyuvantes orgánicos incluyen polímeros de policarboxilato tales como poliacrilatos y copolímeros acrílicos/maleicos, policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono, di y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos e hidroxietiliminodiacetatos.

Las composiciones en pastilla incluyen preferentemente polímeros de policarboxilato, más especialmente poliacrilatos y copolímeros acrílicos/maleicos que pueden hacer de adyuvantes y también inhiben deposiciones no deseadas a partir del agua de lavado sobre el tejido.

Proporciones

Generalmente, una pastilla o una región de la misma según esta invención contendrá en total del 2 ó el 5% en peso hasta el 40 ó el 50% en peso de tensioactivo no jabonoso y del 5 ó el 10% en peso hasta el 60 u el 80% en peso de adyuvante de detergencia.

La concentración de tensioactivo aniónico no jabonoso en la pastilla o una región de la misma será generalmente de al menos una vez y media la concentración de tensioactivo no iónico. Preferentemente es del 3% en peso hasta el 30 ó 40% en peso de la pastilla o región de la misma. La concentración de tensioactivo no iónico es preferentemente del 2 al 15% en peso de la pastilla o región de la misma.

La cantidad de jabón en la pastilla o región de la misma es preferentemente del 0,1 ó 0,2 hasta el 2% en peso de la pastilla o región de la misma. Es menos preferido más jabón, tal como hasta el 3 ó 4% de la pastilla o región de la misma.

Si una pastilla es heterogénea, estos intervalos de porcentaje pueden aplicarse a la composición total de la pastilla, además de a al menos una región de la pastilla.

ES 2 269 597 T5

Según esta invención, el tensioactivo aniónico no jabonoso, tensioactivo no iónico, adyuvante de detergencia soluble en agua y otros materiales que preferentemente incluyen jabón se preparan en partículas tales que el tensioactivo no jabonoso proporcione del 20 al 50% del peso de estas partículas. Preferentemente, el tensioactivo no jabonoso proporciona al menos el 22%, más preferentemente al menos el 24% del peso de estas partículas, y posiblemente al menos el 28% de las mismas.

Si está presente jabón, es deseable del 0,2 al 2% o 3% en peso de estas partículas, y en estas partículas la proporción en peso de detergente no iónico respecto a jabón es preferentemente de 5:1, mejor de 10:1 a 30:1. Son menos preferidas cantidades mayores de jabón, tales como hasta el 4,5%. La cantidad total de jabón y tensioactivo no jabonoso en las partículas puede ser al menos el 30% del peso de estas partículas, particularmente del 30 al 50 ó 60%.

Tales partículas pueden prepararse mediante secado por pulverización o mediante un proceso de granulación. Preferentemente contienen adyuvante de detergencia insoluble en agua en una cantidad que es del 30 al 80% del peso de estas partículas, mejor del 30 ó 40 hasta el 60% del peso de estas partículas.

La mezcla de tensioactivos usada en estas partículas puede ensayarse mecánicamente de manera directamente análoga al ensayo de pastillas tratado anteriormente. Para hacer esto, una mezcla de los tensioactivos no jabonosos y cualquier jabón se prepara a pequeña escala y se vacía en un molde cilíndrico o cualquier otra forma de la que pueda cortarse un cilindro. Si es necesario, ésta se seca para reducir el contenido de agua al 15% en peso (aproximándose al 5% de humedad en las partículas que contienen esta mezcla de tensioactivos). A continuación se ensaya en una máquina de ensayo de materiales en la manera descrita anteriormente para ensayar las pastillas. Este procedimiento de ensayo mecánico también puede aplicarse a pastillas preparadas sólo a partir de las partículas ricas en tensioactivo.

Se ha descubierto que el efecto de tensioactivo aniónico en estas partículas es potenciar la elasticidad sin mucho efecto en la magnitud de la fuerza para producir fractura. El tensioactivo no iónico tiende a tener cierto efecto contrario. Si está presente jabón, coopera con el tensioactivo no iónico para reducir la movilidad del tensioactivo no iónico y para aumentar la resistencia de las pastillas (como se mide mediante la fuerza para producir fallo).

Usando cantidades suficientes de tensioactivo no jabonoso aniónico, tensioactivo no iónico y preferentemente jabón se ha descubierto que es posible lograr resistencia y elasticidad adecuada de una pastilla de prueba que a su vez significa que la misma mezcla dará pastillas con buena resistencia y elasticidad.

Es deseable una resistencia a la rotura de al menos 0,4 MPa, preferentemente al menos 0,5 MPa. El módulo es deseablemente de no más de 10 MPa, preferentemente de no más de 8 o incluso de no más de 5 MPa.

Se ha observado que una mezcla de alquilbencenosulfonato y tensioactivo no iónico en la proporción 1,16:1 dio un módulo de aproximadamente 15 MPa, pero cuando las proporciones se cambiaron a 2,2:1 (según esta invención), el módulo cayó espectacularmente hasta de 4,0 a 4,5 MPa, lo cual indica mayor elasticidad con muy poco cambio en la fuerza en el momento de fallo.

Partículas promotoras de la desintegración

Además de las partículas requeridas que contienen tensioactivos y adyuvante, una pastilla o región de pastilla de esta invención que contiene material soluble en agua sirve para promover la desintegración. Éste se proporciona preferentemente como partículas que están sustancialmente libres de tensioactivo orgánico.

Una posibilidad es que estas partículas contengan al menos el 50% de su propio peso, mejor al menos el 80%, de un material que tiene una solubilidad en agua desionizada a 20°C de al menos 50 gramos por 100 gramos de agua.

Dichas partículas pueden proporcionar material de tal solubilidad en una cantidad que es al menos el 7% en peso o el 12% en peso de toda la composición de la pastilla o región de la misma.

Una solubilidad de al menos 50 gramos por 100 gramos de agua a 20°C es una solubilidad excepcionalmente alta: muchos materiales que están clasificados como solubles en agua son menos solubles que éstos.

A continuación se enumeran algunos materiales sumamente solubles en agua que pueden usarse, con sus solubilidades expresadas como gramos de sólido para formar una disolución saturada en 100 gramos de agua a 20°C:

ES 2 269 597 T5

	Material	Solubilidad en agua (g/100 g)
	Citrato de sodio dihidratado	72
5	Carbonato de potasio	112
	Urea	>100
10	Acetato de sodio	119
	Acetato de sodio trihidratado	76
	Sulfato de magnesio 7H ₂ O	71
15	Acetato de potasio	>200

En comparación, las solubilidades de algunos otros materiales comunes a 20°C son:

	Material	Solubilidad en agua (g/100 g)
	Cloruro sódico	36
25	Sulfato sódico decahidratado	21,5
	Carbonato sódico anhidro	8,0
30	Percarbonato sódico anhidro	12
	Perborato sódico anhidro	3,7
35	Tripolifosfato de sodio anhidro	15

Preferentemente, este material sumamente soluble agua se incorpora como partículas del material en forma sustancialmente pura (es decir, cada partícula de este tipo contiene más del 95% en peso del material). Sin embargo, dichas partículas pueden contener material de tal solubilidad en una mezcla con otro material, siempre que el material de la solubilidad especificada proporcione al menos el 50% en peso de estas partículas. Otra posibilidad es que dichas partículas que promueven la desintegración sean partículas que contengan tripolifosfato de sodio con más del 50% de él (en peso de las partículas) en la forma de fase I anhidra.

El tripolifosfato de sodio es muy conocido como adyuvante secuestrante en composiciones detergentes. Existe en una forma hidratada y dos formas anhidras cristalinas. Estas son la forma anhidra cristalina normal, conocida como fase II que es la forma a baja temperatura, y la fase I que es estable a alta temperatura. La conversión de la fase II a la fase I avanza bastante rápido calentando por encima de la temperatura de transición, que es 420°C, pero la reacción inversa es lenta. Por consiguiente, el tripolifosfato de sodio de fase I es metaestable a temperatura ambiente.

En el documento US-A-4536377 se facilita un proceso mediante secado por pulverización a por debajo de 420°C para la fabricación de partículas que contienen una alta proporción de la forma de fase I de tripolifosfato de sodio.

Las partículas que contienen esta forma de fase I frecuentemente contendrán la forma de fase I de tripolifosfato de sodio como al menos el 55% en peso del tripolifosfato en las partículas. Otra preferencia es que el tripolifosfato de sodio esté parcialmente hidratado. El grado de hidratación debería ser de al menos el 1% en peso del tripolifosfato de sodio en las partículas. Puede estar en un intervalo del 2,5 al 4% o puede ser mayor. De hecho puede usarse tripolifosfato de sodio completamente hidratado para proporcionar estas partículas.

El material adecuado está comercialmente disponible. Los proveedores incluyen Rhone-Poulenc, Francia, y Albright & Wilson, R.U.

Algunos países requieren que no se use fosfato. Para tales países, una pastilla con fosfato cero según esta invención utilizará preferentemente el 15% en peso o más de material promotor de la desintegración con solubilidad de al menos 50 g/100 g a 20°C.

Otros países permiten el uso, o al menos un cierto uso limitado, de fosfatos, haciendo posible el uso de algo de tripolifosfato de sodio. Si estas partículas libres de tensioactivo contienen tripolifosfato de sodio, hará de adyuvante después de que la pastilla o región de la pastilla se desintegre y disuelva en el agua de lavado.

Otros ingredientes

Las pastillas detergentes según la invención pueden contener un sistema de blanqueo. Éste comprende preferentemente uno o más compuestos de blanqueo peroxídicos, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos que pueden emplearse conjuntamente con activadores para mejorar la acción blanqueante a temperaturas de lavado bajas. Si está presente algún compuesto de peroxígeno, es probable que la cantidad esté en un intervalo del 10 al 25% en peso de la pastilla.

Las persales inorgánicas preferidas son perborato sódico monohidratado y tetrahidratado y percarbonato sódico. Los activadores de blanqueo se han descrito ampliamente en la técnica. Ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo tetraacetiletilendiamina (TAED), y precursores de ácido perbenzoico. También son de interés los activadores de blanqueo de amonio y fosfonio cuaternario descritos en los documentos US 4751015 y US 4818426 (Lever Brothers Company). Otro tipo de activador de blanqueo que puede usarse, pero que no es un precursor de blanqueo, es un catalizador de metal de transición como se describe en los documentos EP-A-458397, EP-A-458398 y EP-A-549272. Un sistema de blanqueo también puede incluir un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales pesados) tal como tetrametilenfosfonato de etilendiamina y pentametilenfosfonato de dietilentriamina.

El activador de blanqueo está normalmente presente en una cantidad del 1 al 10% en peso de la pastilla, posiblemente menor en el caso de un catalizador de metal de transición que puede usarse como el 0,1% o más en peso de la pastilla.

Las pastillas detergentes de la invención también pueden contener una de las enzimas de detergencia bien conocidas en la técnica por su capacidad para degradar diversas suciedades y manchas y así ayudar en su eliminación. Enzimas adecuadas incluyen las diversas proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y mezclas de las mismas, que se diseñan para eliminar una variedad de suciedades y manchas de los tejidos. Las enzimas de detergencia se emplean comúnmente en forma de gránulos o perlas, opcionalmente con un recubrimiento protector, en cantidad de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 3,0% en peso de la pastilla.

Las pastillas detergentes de la invención también pueden contener un agente fluorescente (blanqueante óptico), por ejemplo Tinopal (marca registrada) DMS o Tinopal CBS disponible de Ciba-Geigy AG, Basilea, Suiza. Tinopal DMS es 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ilamino)estilben-disulfonato de disodio; y Tinopal CBS es 2,2'-bis-(fenil-estiril)disulfonato de disodio.

Ventajosamente se incluye un material antiespumante, especialmente si una pastilla detergente se pretende usar principalmente en lavadoras automáticas del tipo de tambor de carga frontal. En el documento EP 266863 A (Unilever) se describen materiales antiespumantes en forma granular. Tales gránulos antiespumantes comprenden normalmente una mezcla de aceite de silicona, vaselina, sílice hidrófoba y fosfato de alquilo como material activo antiespumante, sorbido sobre un material de soporte inorgánico basado en carbonato soluble en agua absorbido poroso.

También puede desearse que una pastilla detergente de la invención incluya una cantidad de un silicato de metal alcalino, particularmente orto, meta o disilicato de sodio. La presencia de tales silicatos de metales alcalinos a niveles, por ejemplo, del 1 al 10% en peso, puede ser ventajosa para proporcionar una protección frente a la corrosión de partes metálicas en las lavadoras, además de proporcionar una cierta formación de detergencia.

Otros ingredientes que pueden emplearse opcionalmente en la pastilla detergente de lavado de tejidos de la invención incluyen agentes antirredeposición tales como carboximetilcelulosa sódica, polivinilpirrolidona de cadena lineal y los éteres de celulosa tales como metilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, agentes suavizantes de tejidos, secuestrantes de metales pesados tales como EDTA, perfumes y colorantes o motas coloreadas.

Estos otros diversos ingredientes pueden estar presentes en las partículas ricas en tensioactivo o en el resto de la composición, fuera de ellas. Se prefiere que en el resto de la composición esté contenido cualquier blanqueador, fuera de las partículas ricas en tensioactivo.

Tamaño y distribución de partículas

Una pastilla detergente de esta invención, o una región de una pastilla tal, es una matriz de partículas compactadas.

La composición particulada tiene preferentemente un tamaño medio de partícula antes de la compactación en el intervalo de 200 a 2000 μm , más preferentemente de 250 a 1400 μm . Si se desea, las partículas finas, más pequeñas de 180 μm o 200 μm , pueden eliminarse mediante tamizado antes de la formación de las pastillas, aunque se ha observado que esto no es siempre esencial.

Aunque la composición particulada de partida puede tener en principio cualquier densidad aparente, la presente invención es especialmente relevante para pastillas preparadas mediante compactación de polvos de densidad aparente relativamente alta debido a su gran tendencia a presentar problemas de desintegración y dispersión. Tales pastillas tienen la ventaja de que, en comparación con una pastilla obtenida a partir de un polvo de baja densidad aparente, una dosis de composición dada puede presentarse como una pastilla más pequeña.

ES 2 269 597 T5

Por tanto, la composición particulada de partida puede tener adecuadamente una densidad aparente de al menos 400 g/litro, preferentemente al menos 550 g/litro, y quizás al menos 600 g/litro.

Las composiciones detergentes granulares de alta densidad aparente preparadas mediante granulación y densificación en una mezcladora/granuladora de alta velocidad, como se describe y reivindica en los documentos EP 340013 A (Unilever), EP 352135 A (Unilever) y EP 425277 A (Unilever), o mediante los procesos de granulación/densificación continuos descritos y reivindicados en los documentos EP 367339 A (Unilever) y EP 390251 A (Unilever), son inherentemente adecuadas para uso en la presente invención.

Formación de pastillas

La formación de pastillas implica la compactación de la composición particulada. Se conoce y puede usarse una variedad de maquinaria para formar pastillas. Generalmente funcionará troquelando una cantidad de la composición particulada que está confinada en un troquel.

La formación de pastillas puede llevarse a cabo sin aplicación de calor, de manera que tiene lugar a temperatura ambiente o a una temperatura superior a la ambiental. Con el fin de llevar a cabo la formación de pastillas a una temperatura que sea superior a la ambiente, la composición particulada se suministra preferentemente a la maquinaria de formación de pastillas a una temperatura elevada. Por supuesto, esto suministrará calor a la maquinaria de formación de pastillas, pero la maquinaria también puede calentarse de otra manera.

Si se suministra calor, se prevé que éste se suministre convencionalmente, tal como haciendo pasar la composición particulada a través de un horno, antes que mediante aplicación de energía microondas.

El tamaño de una pastilla oscilará adecuadamente de 10 a 160 gramos, preferentemente de 15 a 60 g, dependiendo de las condiciones de uso pretendidas y de si representa una dosis para una lavadora de tejidos o un lavavajillas o una parte fraccionaria de tal dosis. Las pastillas pueden ser de cualquier forma. Sin embargo, para facilitar el embalaje son preferentemente bloques de sección transversal sustancialmente uniforme, tal como cilindros o cuboides. La densidad total de una pastilla está preferentemente en un intervalo de 1040 ó 1050 g/litro hasta 1300 g/litro. La densidad de la pastilla puede estar bien en un intervalo de hasta no más de 1250 o incluso 1200 g/litro.

Ejemplos 1-3

(No dentro del alcance de las reivindicaciones)

Se prepararon pastillas para uso en el lavado de tejidos partiendo de polvos base granulados de las siguientes composiciones, preparados mediante mezclado a alta cizalladura seguido por densificación a cizalladura reducida:

Ingrediente	Partes en peso		
	Base 1 (comp.)	Base 2	Base 3
Alquilbencenosulfonato de sodio lineal	8,0	9,2	9,3
Alcohol graso C ₁₃₋₁₅ 7OE	4,2	2,6	2,7
Alcohol graso C ₁₃₋₁₅ 3OE	2,2	1,4	1,4
Jabón	1,0	0,7	0,7
Zeolita A24*	26	21,3	20,9
Citrato de sodio dihidratado	2,7	2,6	-
Acetato de sodio trihidratado	-	-	2,7
Carboximetilcelulosa sódica	0,5	0,4	0,4
Sulfato sódico, humedad e ingredientes minoritarios	Resto hasta 51	Resto hasta 46	Resto hasta 45

*Zeolita A24 es zeolita P de aluminio máximo de Crosfields.

ES 2 269 597 T5

Entonces, este polvo se mezcló con otros ingredientes para formar composiciones particuladas que fueron como sigue:

Ingrediente	% en peso		
	Ej. 1 (comp.)	Ej. 2	Ej. 3
Polvo base 1	51		
Polvo base 2		46	
Polvo base 3			45
Perborato sódico monohidratado	14,3	13,3	13,3
Gránulos de TAED	5,5	5,1	5,1
Gránulos antiespumantes	1,5	1,8	1,8
Gránulos de agentes fluorescentes	1,0	1,0	1,0
Gránulos de silicato de sodio	3,7	3,5	3,5
Copolímero de acrilato/maleato	1,0	1,0	1,3
Acetato de sodio trihidratado	18,5	24	24,6
Perfume, enzimas y otros ingredientes minoritarios	3,5	4,3	4,4
TOTAL	100	100	100

Porciones de 40 g de cada composición se prepararon en pastillas cilíndricas de 44 mm de diámetro usando una prensa manual Carver con suficiente presión aplicada para producir pastillas que se disolvieron hasta el 90% de disolución completa al cabo de cuatro minutos en agua a 20°C cuando se ensayaron como se describe anteriormente. La resistencia se ensayó como se describe anteriormente.

Las pastillas también se prepararon sólo a partir de los polvos base, troquelando con suficiente presión aplicada para producir pastillas sin porosidad restante entre las partículas compactadas. La siguiente tabla da los resultados de los ensayos de resistencia en las pastillas formuladas en detalle, al lado los porcentajes y razones de algunos ingredientes. Las pastillas que realizan la invención mostraron una mayor fuerza en el momento de fallo y mayor energía de rotura. La tabla también incluye los resultados del ensayo de las propiedades mecánicas de pastillas sin porosidad troqueladas sólo a partir de los polvos base. Estos últimos resultados destacan la elasticidad aumentada resultante de la mayor proporción de tensioactivo detergente aniónico en los polvos base 2 y 3.

Polvo:	Ej. 1 (comp.)	Ej. 2	Ej. 3
Sistema activo aniónico/no iónico	7/6 = 1,16:1	9/4 = 2,25:1	9/4 = 2,25:1
Contenido de polvo base [%]	51	46	45
Tensioactivo en base [%]	28	28,7	29,8
Proporción de tensioactivo/zeolita en polvo base	0,55	0,62	0,64
Nivel de disgregante [%]	18,5	24,0	27,3
Propiedades de la pastilla:			
Fuerza en el momento de fallo[N]	40,5	58,0	70,5
Energía de rotura [mJ]	6,5	14,0	22,0
Propiedades de pastillas hechas sólo a partir de los polvos base:			
Resistencia a la rotura [MPa]	1,7	1,5	1,5
Módulo [MPa]	56	35	35

ES 2 269 597 T5

Ejemplo 4

(No dentro del alcance de la invención)

- 5 Se prepararon pastillas para uso en el lavado de tejidos partiendo de un polvo base granulado de la siguiente composición:

10		% en peso
	Alquilsulfato de coco	20,33
	Detergente no iónico (ácido graso C ₁₃₋₁₅ 7OE)	11,09
15	Jabón	3,60
	Zeolita A24	42,42
20	Carboximetilcelulosa sódica	1,68
	Carbonato sódico	5,11
	Citrato de sodio dihidratado	6,37
25	Humedad y otros ingredientes minoritarios	9,4

- 30 Muestras de este polvo se mezclaron con materiales para promover la desintegración y otros ingredientes detergentes del siguiente modo:

35		% en peso
	Poivo base	50,0
	Perborato monohidratado	14,3
40	Gránulos de TAED (83% de tensioactivo)	5,5
	Fosfonato	0,65
45	Carbonato sódico	2,0
	Disilicato de Na (80%)	3,7
	Gránulos antiespumantes	2,5
50	Gránulos de agentes fluorescentes (15% de tensioactivo)	1,0
	Copolímero de acrilato/maleato	1,0
55	Enzimas	0,90
	Perfume	0,45
60	Adyuvante de desintegración	18

65

ES 2 269 597 T5

Las diversas composiciones se prepararon en pastillas y se ensayaron como en los ejemplos 1-3. En la siguiente tabla se explican los materiales usados como promotor de la desintegración y los resultados del ensayo:

Promotor de desintegración	Fuerza de compactación (kN)	Resistencia (TFD en kPa)	Energía de rotura (milijulios)	Disolución (T ₉₀ en minutos)
Acetato de potasio al 18%	4	54,7	15,5	2,35
	6	76,8	19,0	4,3
Acetato de Na trihidratado al 10% con acetato de K al 8%	4	54,3	11,5	3,65
	6	78,9	17,0	8,6

En modificaciones de este ejemplo, la cantidad de jabón en el polvo base se redujo del 3,6% al 2,6% y 1,6% y la cantidad de alquilsulfato de coco aumentó correspondientemente el 1% o el 2%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pastilla detergente de composición particulada comprimida en la que la pastilla o una región de la misma comprende tensioactivo orgánico y adyuvante de detergencia insoluble en agua, **caracterizada** porque la pastilla o región de la misma contiene del 30 al 65% en peso (de la pastilla o región, respectivamente) de partículas que contienen del 20 al 50% en peso (de estas partículas) de tensioactivo orgánico no jabonoso que es tensioactivos aniónicos y no iónicos en una proporción en peso de 5:1 a 1,5:1 y porque, además de dichas partículas, la pastilla o región contiene el 15% o más en peso (de la pastilla o región, respectivamente) de material que es distinto tensioactivo orgánico o jabonoso y que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/litro a 20°C, en la que dicho material se selecciona de cloruro sódico, sulfato sódico decahidratado, percarbonato sódico o tripolifosfato de sodio o mezclas de los mismos, en la que el adyuvante de detergencia insoluble en agua es un aluminosilicato de metales alcalinos.
- 15 2. Una pastilla según la reivindicación 1, en la que dichas partículas contienen del 30 al 80% en peso (de las partículas) de adyuvante de detergencia insoluble en agua.
3. Una pastilla según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la proporción en peso de tensioactivo aniónico respecto a tensioactivo no iónico está en un intervalo de 5:1 a 1,7:1.
- 20 4. Una pastilla según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicha proporción en peso de tensioactivo aniónico respecto a tensioactivo no iónico está en un intervalo de 4:1 a 2:1.
- 25 5. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichas partículas contienen tensioactivo aniónico no jabonoso en una cantidad que es al menos el 3% en peso de la pastilla o región y tensioactivo no iónico en una cantidad que es al menos el 2% en peso de la pastilla o región, respectivamente.
6. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de tensioactivo orgánico no jabonoso en dichas partículas es del 22 al 40% en peso de las partículas.
- 30 7. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dichas partículas incluyen jabón y la proporción en peso de tensioactivo no iónico respecto a jabón en dichas partículas está en un intervalo de 10:1 a 30:1.
- 35 8. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el 15% o más de material soluble en agua presente además de las partículas está en forma de otras partículas que contienen no más del 5% de su propio peso de tensioactivo orgánico.
- 40 9. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el 15% o más de material se selecciona de sulfato sódico decahidratado, perborato sódico anhidro, tripolifosfato de sodio anhidro.
10. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene en total del 5 al 40% en peso de tensioactivo orgánico no jabonoso y del 10 al 80% en peso de adyuvante de detergencia.
- 45 11. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho tensioactivo aniónico es una mayoría de alquilbencenosulfonato de sodio, opcionalmente acompañado de una cantidad más pequeña de otro tensioactivo aniónico.
- 50 12. Una pastilla según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho tensioactivo no iónico es una mayoría de alcohol graso etoxilado, opcionalmente acompañado de una cantidad más pequeña de otro tensioactivo no iónico.
13. Una pastilla según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dichas partículas contienen al menos dos tercios del adyuvante insoluble en agua en la pastilla o región.
- 55 14. Un proceso para hacer una pastilla detergente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el proceso comprende mezclar del 30 al 65% en peso de partículas que contienen del 20 al 65% en peso (de estas partículas) de tensioactivo orgánico no jabonoso que es tensioactivos aniónicos y no iónicos en una proporción en peso de 5:1 a 1,5:1 con el 15% o más de material que es distinto de tensioactivo orgánico o jabonoso y que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/litro a 20°C, y compactar la mezcla en una pastilla o una región de una pastilla.
- 60 15. Un proceso según la reivindicación 14, en el que dichas partículas contienen del 30 al 80% en peso (de las partículas) de adyuvante de detergencia insoluble en agua.

Fig.1a.

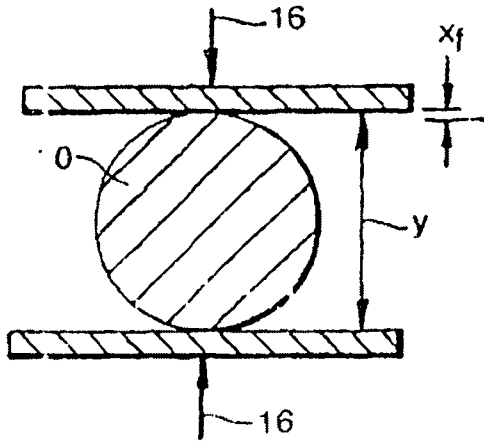


Fig.1b.

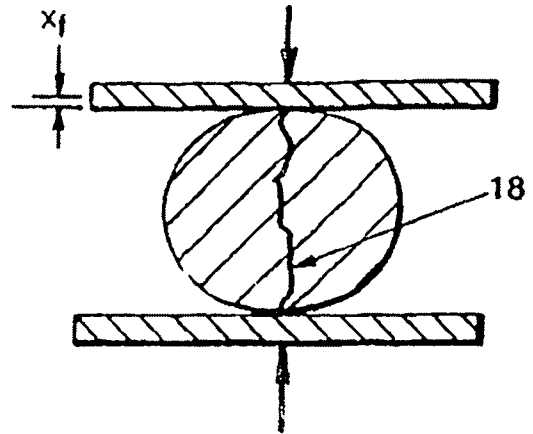


Fig.2.

