



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 539**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06075497 .5**  
96 Fecha de presentación : **03.03.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1705241**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Composiciones de detergente en forma de pastillas.**

30 Prioridad: **23.03.2005 EP 05075696**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2009**

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

72 Inventor/es: **Boerefijn, Renee;**  
**Eversdijk, Anouschka S. L.;**  
**Ranade, Vidyadhar S. y**  
**Tammes, Harmannus**

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

ES 2 313 539 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de detergente en forma de pastillas.

5 Esta invención se refiere a composiciones de detergente en forma de pastillas, por ejemplo, para uso en el lavado de materiales textiles o lavavajillas.

Las composiciones de detergente en forma de pastilla tienen ventajas sobre productos en polvo porque no necesitan dosificación y son, por tanto, más fáciles de manejar y dispensar en la coadyuvante de lavado.

10 Se han descrito pastillas que comprenden dos o más regiones separadas. Por ejemplo, el documento WO01/42416 describe la producción de cuerpos moldeados multifase que comprenden una combinación de cuerpos moldeados de núcleo y una premezcla de particulado. El documento WO00/61717 describe una pastilla de detergente caracterizada porque al menos parte de su superficie externa es semisólida. El documento WO00/04129 describe una pastilla  
15 de detergente multifase que comprende una primera fase en forma de un cuerpo conformado que tiene al menos un molde en el mismo y una segunda fase en forma de un sólido particulado comprimido dentro de dicho molde. Recientemente se ha sugerido, por ejemplo en los documentos EP1.371.719, EP1.405.900, EP1.382.668, EP1.375.636, EP1.405.901, EP1.405.902, EP1.418.224, EP1.496.105 y WO03/104380 la preparación de pastillas que comprenden una fase homogénea o semisólida, opcionalmente en combinación con una fase sólida.

20 Un problema con la incorporación de perfume a pastillas de limpieza es que a menudo ingredientes del perfume pueden verse afectados por una interacción negativa con otros componentes. El documento WO00/11132 describe la incorporación de perfume a pastillas de limpieza en las que el perfume no está contenido en la misma fase con el agente de blanqueo. Sin embargo, tales sistemas pueden verse afectados por sangrado por lo que los ingredientes del perfume fugan de una fase de la pastilla a la otra fase. Esto puede seguir produciendo una interacción no deseada  
25 que posiblemente conduzca a una degradación no deseada de ingredientes o decoloración de la pastilla. El documento WO99/27069 describe pastillas de detergente que comprenden una porción comprimida y una porción no comprimida, en las que la porción no comprimida comprende un componente de perfume que podría ser un perfume encapsulado. Sin embargo, la preparación de una fase no comprimida a menudo implica condiciones, por ejemplo, temperaturas elevadas, que pueden conducir a daños del perfume encapsulado.

El documento WO00/75273 divulga pastillas de detergente multifase que contienen perfume y en las que el contenido en perfume de las fases individuales varía en más del 75% en peso.

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir una pastilla de limpieza que comprende al menos dos fases, en el que dicha pastilla comprende perfume, mediante el cual se puede minimizar la interacción no deseada de los ingredientes del perfume con otros componentes. Otro objeto de la invención es poner a prueba y minimizar la fuga de ingredientes del perfume al exterior de la pastilla de limpieza maximizando de esta  
40 manera la cantidad de perfume que se puede depositar sobre los artículos que se van a lavar. Sorprendentemente, se ha hallado que, ventajosamente, el perfume se puede usar en forma de encapsulados, por lo que los encapsulados se incorporan a una fase separada y por lo que preferiblemente dicha fase se produce mediante un procedimiento que evita altas temperaturas y altas presiones.

45 Según una primera forma de realización preferida de la presente invención, se proporciona una pastilla de limpieza que tiene una pluralidad de regiones discretas con composiciones diferentes, en la que al menos una primera región de la pastilla comprende un material de perfume encapsulado integrado en una matriz de un material que es deformable plásticamente bajo presión, en la que dicha primera región es una composición de un particulado comprimido, que comprende del 30 al 70% en peso del material deformable plásticamente, basado en el peso de la primera fase, y en la que el material o sustancia deformable plásticamente está en forma de sólido o particulado bajo presión y temperatura  
50 ambiente y que, bajo presión moderada, puede aglutinarse o fluir.

En un aspecto preferido, la invención también se refiere a un procedimiento de producción de una pastilla de limpieza en la que al menos una primera región de la pastilla comprende un material de perfume encapsulado integrado en una matriz de un material que es deformable plásticamente bajo presión, en el que la producción de dicha región  
55 comprende la compresión de una composición de particulado que comprende del 30 al 70% en peso de una sustancia que es deformable plásticamente bajo presión, basado en el peso de la primera fase, y del 1 al 20% en peso de encapsulados de perfume, y en la que el material o sustancia deformable plásticamente está en forma de sólido o particulado bajo presión y temperatura ambiente y que, bajo presión moderada, puede aglutinarse o fluir.

60 De forma especialmente preferible, las pastillas de la invención comprenden al menos tres regiones, comprendiendo la primera región el encapsulado de perfume integrado en una matriz de un material que es deformable plásticamente bajo presión, siendo la segunda región una región homogénea y siendo la tercera región una región de un material de particulado compactado.

65 Preferiblemente, las pastillas de la invención son de forma cilíndrica (por ejemplo, redonda, rectangular o cuadrada) en las que las dos superficies principales (cara superior y cara inferior) son sustancialmente planas.

## ES 2 313 539 T3

Como se indicó anteriormente, las pastillas de la invención comprenden una primera fase que comprende un perfume encapsulado integrado en una matriz de un material que es deformable plásticamente bajo presión. Una disposición preferida es usar la invención para la capa media de una pastilla con tres capas. Una ventaja adicional de esto es que el material deformable plásticamente actúa como un ligante y favorece la adhesión de las dos capas exteriores a la capa media. Preferiblemente de forma adicional la pastilla comprende una fase homogénea y una fase comprimida de materiales particulados compactados. Lo más ventajoso es la colocación de la primera fase como una barrera entre la fase comprimida y la fase homogénea.

Las regiones o fases de una pastilla multifase son preferiblemente capas separadas dentro de una pastilla de detergente. Sin embargo, una región discreta de una pastilla podría también tener otras formas, por ejemplo, uno o más núcleos o insertos. En una forma de realización preferida, la primera región es una capa de un material que es deformable plásticamente bajo presión y la segunda región es una capa homogénea y una tercera capa es una capa de material de particulado compactado. Preferiblemente, la primera capa está colocada sustancialmente como una barrera entre las capas segunda y tercera.

Si la pastilla es una pastilla multifase que comprende el perfume encapsulado integrado en una fase del material deformable plásticamente de la invención, entonces preferiblemente esta primera fase está presente como una región diferenciada teniendo preferiblemente un peso de 0,5 a 15 gramos, más preferiblemente de 1 a 10 gramos, lo más preferiblemente de 1,5 a 8 gramos. Preferiblemente, el resto de fases de la pastilla tienen cada una un peso de 2 a 40 gramos. Preferiblemente, el peso total de la pastilla de detergente según la invención es de 10 a 100 gramos, más preferiblemente de 15 a 60 gramos, lo más preferiblemente de 15 a 50 gramos.

### Primera fase

La primera fase que comprende el perfume encapsulado integrado en el material deformable plásticamente se puede preparar mediante cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, mezcla, colada, pulverización, etc.; sin embargo, en un procedimiento preferido dicha primera fase se obtiene a partir de la compresión de partículas que comprenden del 30 al 70% en peso de una sustancia deformable. Tales partículas preferiblemente comprenden al menos el 50% en peso (basado en las partículas) de las sustancias deformables plásticamente.

Para el fin de la invención, el término "material que es deformable plásticamente bajo presión" se refiere a cualquier material que, por una parte, puede existir en forma de sólido o en forma de particulado bajo presión ambiente y a temperaturas ambiente de, aproximadamente, 15 a 25°C y preferiblemente algo por encima, pero que, por otro lado, bajo presión (manométrica) moderada de aproximadamente 0,1 a 10, especialmente de 0,2 a 2 kN/cm<sup>2</sup> se puede aglutinar o fluir, por ejemplo, cuando se somete a la presión de compactación.

Preferiblemente, el material deformable plásticamente tiene una temperatura de ablandamiento o fusión por encima de la ambiente, convenientemente por encima de 35°C, mejor al menos de 40°C. Preferiblemente, la temperatura de fusión no supera los 80°C, o incluso los 70°C. También preferiblemente, el material deformable plásticamente es hidrosoluble. Es deseable una solubilidad de al menos 10 g por 100 g de agua desionizada a 20°C. Se prefiere una solubilidad mayor, tal como al menos 20 g por 100 g de agua desionizada a 20°C.

Sustancias deformables plásticamente preferidas para inclusión en el material deformable plásticamente son, por ejemplo, polímeros orgánicos que contienen grupos polares, especialmente polietilenglicol (PEG). Se ha encontrado que los polietilenglicoles de peso molecular de 1.000 a 10.000 y superiores son adecuados, especialmente aquellos de peso molecular en un intervalo de 1.000 a 5.000. También se podrían emplear otros polímeros orgánicos deformables plásticamente con una alta proporción de grupos hidrófilos. Los poliacrilatos y la polivinilpirrolidona son posibilidades. La sustancia deformable plásticamente puede tener propiedades tensioactivas, por ejemplo, tensioactivos no iónicos que contienen una media de 20 o más (preferiblemente 30 o más) residuos de óxido de etileno, tensioactivos aniónicos, por ejemplo partículas de sulfonato de alquilbenzilo lineal y partículas de jabón.

El nivel de sustancia deformable plásticamente en la primera fase es del 30 al 70% en peso basado en el peso de la primera fase.

Ventajosamente, la primera fase puede comprender adicionalmente material sólido hidrosoluble además de la sustancia deformable plásticamente usada para formar la matriz que integra el perfume encapsulado, por ejemplo, materiales no deformables sólidos tales como sales minerales solubles, blanqueadores etc. Preferiblemente, tales materiales sólidos son materiales duros que generalmente no son deformables plásticamente. Materiales sólidos preferidos incluyen materiales hidrosolubles tales como materiales electrolitos, materiales orgánicos fundibles y azúcares. Ejemplos de materiales preferidos son materiales hidrosolubles tales como, por ejemplo, citratos de sodio y potasio, cloruro de sodio y potasio, acetatos de sodio o potasio, sulfatos o carbonatos de metales alcalinos, urea y azúcar. La solubilidad en agua a 20°C de estos materiales es preferiblemente al menos de 10 gramos por 100 ml de agua, más preferiblemente de más de 15 gramos, lo más preferiblemente de más de 20 gramos.

Si estos materiales solubles sólidos están presentes, su tamaño de partícula se elige preferiblemente de tal forma que la fase sea una matriz continua del material deformable plásticamente que tenga dispersa en la misma partículas del material hidrosoluble.

## ES 2 313 539 T3

Se ha hallado que estos materiales sólidos proporcionan buenas propiedades de disolución a la primera fase. Además, estos materiales no afectan negativamente la consistencia firme deseada de dicha fase.

### *Perfume encapsulado*

5 La primera fase de la pastilla también comprende un material de perfume encapsulado. Los perfumes encapsulados preferiblemente son del tipo núcleo con revestimiento, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos GB0751600, EP385.534, US3.341.466 y que están disponibles comercialmente. Encapsulados de perfume preferidos son cápsulas de melamina-formaldehído-urea, por ejemplo, como se describen en los documentos US6.224.795,  
10 US3.516.941 y US5.154.842. Los perfumes encapsulados se pueden añadir como tales a las partículas que forman la primera fase, pero se pueden usar también ventajosamente, por ejemplo, como suspensiones que se aplican a materiales particulados para usarse en la primera fase, por ejemplo, los encapsulados de perfume se puede aplicar a los núcleos que comprenden, por ejemplo, uno o más materiales detergentes tales como tensioactivos o coadyuvantes, por lo que ventajosamente dichos núcleos comprenden del 1 al 10% en peso de los encapsulados de perfume. Un procedimiento  
15 adecuado para producir dichos gránulos o particulados se describe, por ejemplo, en la solicitud de los mismos autores no publicada WO2005/059083.

Ventajosamente, el nivel de perfume en la primera fase es del 0,1 al 20% en peso, basado en el peso de dicha fase, más preferiblemente del 1 al 15% en peso. Si el perfume se añade como parte de los núcleos a los que se aplican  
20 los perfumes encapsulados, por ejemplo, en cantidades de hasta el 10% en peso en base a dichos núcleos, entonces preferiblemente el nivel de tales núcleos revestidos es preferiblemente del 5 al 50% en peso basado en el peso de la primera fase, más preferiblemente del 10 al 40% en peso.

### *Segunda fase*

25 En una forma de realización preferida de la invención, la pastilla de detergente comprende además de la primera fase (como se describió anteriormente) una segunda fase, que es una fase homogénea.

Para el fin de esta invención el término fase homogénea se refiere a composiciones que son, por una parte, suficientemente sólidas para retener su forma a temperatura ambiente y, por otra parte, homogéneas al tacto en apariencia. Las texturas homogéneas tienen generalmente baja o nula porosidad y tienen -a una distancia de visión normal- la  
30 apariencia de una fase continua, por ejemplo, en contraposición a la apariencia porosa y particulada de un material particulado compactado.

35 La región homogénea de la pastilla puede contener también materiales diluyentes, por ejemplo, polietilenglicol, dipropilenglicol, isopropanol o (mono-)propilenglicol. Preferiblemente el nivel de estos diluyentes es del 0 al 40% en peso, más preferido del 1 al 20, lo más preferido del 4 al 15% en peso basado en el peso de la fase homogénea.

40 La fase homogénea no comprende nada o sólo niveles bajos de agua. Preferiblemente, el nivel de agua es menos del 20% en peso basado en el peso de la fase homogénea, más preferiblemente de menos del 15% en peso, lo más preferiblemente del 5 al 12% en peso. De la forma más preferible, las fases homogéneas están sustancialmente libres de agua, lo que significa que además de los bajos niveles de humedad (por ejemplo, para neutralización o como agua de cristalización) no hay presente agua añadida adicional.

45 Preferiblemente, la fase homogénea es transparente o translúcida. Preferiblemente, esto significa que la composición tiene una transmisividad óptica de al menos el 10%, lo más preferiblemente del 20%, incluso más preferiblemente del 30%, a través de un camino óptico de 0,5 cm a 25°C. Estas medidas se pueden obtener usando un espectrómetro UV/VIS Perkin Elmer Lambda 12 o un colorímetro Brinkman PC801 a una longitud de onda de 520 nm, usando agua como blanco del 100%.

50 La transparencia o translucidez de las composiciones según la invención no excluye que la composición se coloree, por ejemplo, mediante la adición de un tinte, siempre y cuando no le reste sustancialmente transparencia.

55 En una forma de realización ventajosa de la invención, la fase homogénea comprende el 30-100% en peso de tensioactivos no jabonosos, más preferiblemente del 40 al 90% en peso (basado en el peso total de dicha fase homogénea), más preferiblemente del 50 al 80% en peso. Se ha hallado que la combinación de una primera región homogénea separada y estos altos niveles de tensioactivos no jabonosos proporcionan muy buenas propiedades de dispersión y limpieza a la pastilla.

60 Los tensioactivos no jabonosos en dicha fase homogénea pueden, por ejemplo, ser tensioactivos no jabonosos aniónicos, no iónicos o catiónicos o mezclas de los mismos. También pueden estar presentes niveles relativamente bajos de jabón, por ejemplo, hasta el 10% en peso en base a dicha tercera fase homogénea.

65 Preferiblemente, el peso total de tensioactivos en la fase homogénea es de 2 a 20 gramos, más preferido de 3 a 10 gramos.

## ES 2 313 539 T3

### *Tercera región compactada*

En una forma de realización preferida de la invención, la pastilla puede ser una pastilla multifase en la que las fases diferentes de la primera fase (como se describió anteriormente) y las fases homogéneas, como se describió anteriormente, no comprenden nada o sólo bajos niveles de tensioactivos no jabonosos. Especialmente la tercera fase es una fase sólida de materiales compactados. Preferiblemente el nivel de tensioactivos no jabonosos en dicha fase sólida es menos del 10% en peso (basado en el peso total de dicha fase), más preferiblemente del 0 al 9% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 8% en peso.

En una primera forma de realización de la invención, las pastillas de detergente comprenden una primera región (como se describió anteriormente) combinada con una segunda región homogénea (como se describió anteriormente) y una tercera región sólida, por ejemplo, preparada mediante compresión de una composición de particulados.

Aunque la tercera región puede comprender materiales tensioactivos, esta región preferiblemente comprende ingredientes de la pastilla diferentes a tensioactivos. Ejemplos de estos ingredientes son, por ejemplo, coadyuvantes, sistemas de blanqueo, enzimas, etc. Preferiblemente las coadyuvantes en la pastilla están predominantemente presentes en la tercera región. Preferiblemente, el sistema de blanqueo está predominantemente presente en la tercera región. Preferiblemente, los enzimas están predominantemente presentes en la tercera región. Para el fin de esta invención, a menos que se indique lo contrario, el término “predominantemente presente” se refiere a una situación en la que al menos el 90% en peso de un ingrediente está presente en la tercera región, más preferiblemente más del 98% en peso, lo más preferiblemente sustancialmente del 100% en peso.

La descripción anterior de la pastilla se ha proporcionado con referencia a una pastilla constituida por dos o tres regiones. Sin embargo, se entenderá que cada una de las regiones puede estar compuesta de un número limitado de regiones discretas. De forma similar, la segunda región homogénea o la tercera región sólida pueden estar compuesta de un número limitado (digamos 1-5) de partes, por ejemplo, capas separadas en la pastilla.

Las pastillas de detergente según la invención se fabrican preferiblemente mediante un procedimiento que implica la aplicación de presión a una mezcla de particulados. Ventajosamente, la preparación de la primera fase puede implicar la dosificación de una mezcla de particulados que comprende perfume encapsulado y partículas de material deformable opcionalmente en combinación con otros materiales como se describió anteriormente; seguida por el empleo de presión moderada, preferiblemente por encima del límite de elasticidad de las partículas.

Aunque los solicitantes no desean quedar ligados a ninguna teoría, se cree que el procedimiento ventajoso según la invención funciona como sigue: típicamente, la compactación de sólidos blandos conduce a una disminución en la porosidad entre partículas respecto a una capa de partículas simplemente debido a una menor oclusión de aire. Sin embargo, para una determinada fuerza de compactación (límite de elasticidad) las partículas individuales se deformarán y fluirán al interior de los huecos entre partículas conduciendo a una red semicontinua de partículas con topología de malla sin o con baja porosidad y una apariencia homogénea.

Una pastilla multifase que comprende una primera fase (como se describió anteriormente) se puede hacer ventajosamente mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- (a) introducir una primera composición de particulados en un molde de pastillas;
- (b) introducir una segunda composición de particulados en dicho molde de pastillas, en el que dicha primera composición de particulados comprende perfume encapsulado y al menos el 50% en peso de partículas deformables, en la que el material particulado comprende del 30 al 70% en peso de sustancia deformable plásticamente, basado en el peso de la primera fase;
- (c) compresión de las composiciones de particulados para formar una pastilla que comprende regiones discretas, en la que la primera región está formada por dicha primera composición comprimida y la segunda región está formada por dicha segunda composición comprimida.

Preferiblemente, la etapa (a) tiene lugar antes de la etapa (b). Preferiblemente la primera composición del particulado es tal que tras la compresión se forma una fase sólida de material de particulados comprimidos.

En una forma de realización preferida de la invención, la primera composición del particulado se precomprime con una fuerza de 0,1 a 20 kN/cm<sup>2</sup> entre las etapas (a) y (b). En otra forma de realización preferida, la composición del particulado se aplana entre las etapas (a) y (b).

Preferiblemente, la compresión (simultánea) de la combinación de la(s) región(es) primera y sólida tiene lugar con una fuerza de 0,05 a 20 kN/cm<sup>2</sup>. Especialmente si la región sólida se ha precomprimido, la compresión (simultánea) en la etapa (c) se puede realizar ventajosamente con una fuerza de 0,1-10 kN/cm<sup>2</sup>, más preferida de 0,5 a 5 kN/cm<sup>2</sup>. Si la región sólida no se ha precomprimido, la compresión (simultánea) preferiblemente tiene lugar con una fuerza de 0,5-100 kN/cm<sup>2</sup>, más preferiblemente de 0,7-50 kN/cm<sup>2</sup>, lo más preferiblemente de 1-10 kN/cm<sup>2</sup>.

## ES 2 313 539 T3

Si la pastilla de la invención comprende una primera fase como se describió anteriormente, esta fase también se puede fabricar de forma separada mediante compresión de un material de particulado, por ejemplo, a fuerzas de compactación como se indicó anteriormente.

5 Alternativamente, la primera fase se puede preparar mediante otros procedimientos, por ejemplo, la pulverización de una composición, por ejemplo, sobre la fase de pastilla compactada (pre)comprimida. Otro procedimiento adecuado para la preparación de una fase rica en jabón puede implicar colada o extrusión de una composición.

10 Opcionalmente, la fase homogénea se puede preparar también, por ejemplo, mediante extrusión, colada u otros procedimientos de conformación.

Las fases preparadas por separado pueden entonces adherirse al resto de partes de la pastilla, por ejemplo, mediante presión suave o mediante el uso de un material adhesivo.

15 De forma similar, una fase sólida preparada por separado, por ejemplo, de materiales particulados comprimidos, se puede combinar con una o más fases previamente preparadas, por ejemplo, mediante compresión simultánea suave.

Una pastilla de esta invención puede estar destinada a uso en un lavavajillas. Tales pastillas contendrán típicamente sales, tal como por encima del 60% en peso de la pastilla.

20 Sales hidrosolubles típicamente usadas en composiciones para lavavajillas son fosfatos (incluyendo fosfatos condensados), carbonatos y silicatos, generalmente como sales de metales alcalinos. Las sales de metales alcalinos hidrosolubles seleccionadas de fosfatos, carbonatos y silicatos pueden proporcionar el 60% en peso o más de una composición para lavavajillas.

25 Otra posibilidad preferida es que una pastilla de esta invención esté destinada al lavado de materiales textiles. En este caso, lo más probable será que la pastilla contenga al menos el 2% en peso, probablemente al menos el 5% en peso, hasta el 40 o el 50% en peso de un tensioactivo jabonoso basado en la pastilla entera, y del 5 al 80% de coadyuvante de detergencia, basado en la pastilla entera.

30 Los materiales que se pueden usar en pastillas de esta invención se tratarán ahora con más detalle.

### *Compuestos tensioactivos*

35 Las composiciones que se usan en pastillas de la invención contendrán uno o más tensioactivos detergentes. En una composición de lavado de materiales textiles, éstos preferiblemente proporcionan del 5 al 50% en peso de la composición global de la pastilla, más preferiblemente del 8 o el 9% en peso de la composición global hasta el 40% o el 50% en peso. El tensioactivo puede ser aniónico (jabonoso o jabonoso), catiónico, iónico bipolar, anfótero, no iónico o una combinación de éstos.

40 El tensioactivo aniónico puede estar presente en una cantidad del 0,5 al 50% en peso, preferiblemente del 2% o el 4% hasta el 30% o el 40% en peso de la composición de la pastilla.

45 Los tensioactivos aniónicos sintéticos (por ejemplo, no jabonosos) son muy conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de sodio de alquilbenceno lineal que tienen una longitud de cadena de alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; sulfonatos de olefinas; sulfonatos de alcanos; sulfosuccinatos de dialquilo y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos.

50 Los sulfonatos de alquilo primarios que tienen la fórmula



55 en la que R es una cadena de alquilo o alqueniilo de 8 a 18 átomos de carbono, especialmente de 10 a 14 átomos de carbono y M<sup>+</sup> es un catión solubilizante, es significativo comercialmente como un tensioactivo aniónico. El sulfonato de alquilbenceno lineal de fórmula



65 donde R es un alquilo lineal de 8 a 15 átomos de carbono y M<sup>+</sup> es catión solubilizante, especialmente sodio, es también un tensioactivo aniónico comercialmente significativo.

Frecuentemente, dicho sulfonato de alquilbenceno lineal o sulfato de alquilo primario de la fórmula anterior, o una mezcla de los mismos, será el tensioactivo aniónico deseado y puede proporcionar del 75% al 100% en peso de cualquier tensioactivo jabonoso aniónico en la composición.

## ES 2 313 539 T3

En algunas formas de esta invención la cantidad de tensioactivo aniónico no jabonoso está en un intervalo del 5 al 20% en peso de la composición de la pastilla.

5 Jabones para uso según la invención son preferiblemente sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de ácidos grasos de origen natural, preferiblemente jabones de sodio derivados de ácidos grasos de origen natural, por ejemplo, ácidos grasos de aceite de coco, sebo bovino, aceite de girasol o de colza hidrogenada. De forma especialmente preferible, los jabones se seleccionan de jabones de C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub>, por ejemplo de jabones de C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> ó C<sub>12</sub>.

10 Compuestos tensioactivos no iónicos adecuados que se pueden usar 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.

15 Compuestos tensioactivos no iónicos específicos son condensados de óxido de alquil (C<sub>8-22</sub>) fenol-etileno, los productos de condensación de alcoholes C<sub>8-20</sub> primarios o secundarios alifáticos lineales o ramificados con óxido de etileno y productos hechos mediante condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.

20 Los alcoholes etoxilados primarios y secundarios son especialmente preferidos, especialmente los alcoholes C<sub>9-11</sub> y C<sub>12-15</sub> etoxilados primarios y secundarios con un promedio de 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

En algunas pastillas para lavado de textiles de esta invención, la cantidad de tensioactivos no iónicos está en un intervalo del 4 al 40%, mejor del 4 o 5 al 30% en peso de la pastilla entera.

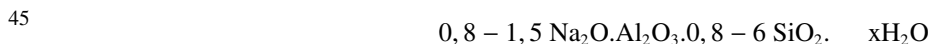
25 Muchos tensioactivos no iónicos son líquidos. Éstos pueden ser absorbidos en las partículas de la composición.

En una pastilla para lavavajillas el tensioactivo puede ser totalmente iónico, en una cantidad inferior al 5% en peso de toda la pastilla, aunque se conoce la inclusión de algunos tensioactivos aniónicos y el uso de hasta el 10% en peso de tensioactivo en total.

### *Coadyuvante de detergencia*

35 Una composición que se usa en pastillas de la invención contendrá usualmente del 5 al 80%, más usualmente del 15 al 60% en peso de coadyuvante de detergencia. Esto se puede proporcionar completamente mediante materiales hidrosolubles o se puede proporcionar en gran medida o incluso totalmente mediante un material no hidrosoluble con propiedades de ablandamiento del agua. El coadyuvante de detergencia no hidrosoluble puede estar presente del 5 al 80% en peso, mejor del 5 al 60% en peso de la composición.

40 Los aluminosilicatos de metales alcalinos están muy considerados como coadyuvantes hidrosolubles aceptables desde el punto de vista ambiental para el lavado de materiales textiles. Los aluminosilicatos de metales alcalinos (preferiblemente sodio) pueden ser bien cristalinos o bien amorfos o mezclas de los mismos, teniendo en general la fórmula:



50 Estos materiales contienen algo de agua ligada (indicada como "xH<sub>2</sub>O") y se necesita que tengan una capacidad de intercambio del ión calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> (en la fórmula anterior). Tanto los materiales amorfos como los cristalinos se pueden preparar fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la bibliografía. Coadyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalino adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio de este tipo preferidos son las muy conocidos y comercialmente disponibles zeolitas A y X, la novedosa zeolita P descrita y reivindicada en el documento EP384070 (Unilever) y mezclas de las mismas.

60 Cabe la posibilidad de que un coadyuvante de detergencia hidrosoluble pueda ser un silicato de sodio laminado como se describe en el documento US4664839. NaSKS-6 es la marca comercial de un silicato laminado cristalino comercializado por Hoechst (comúnmente abreviado por "SKS-6"). El NaSKS-6 tiene la forma morfológica del Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> delta de silicato laminado. Se puede preparar mediante procedimientos tales como los descritos en los documentos DE-A-3.417.649 y DE-A-3.742.043. Se pueden usar otros silicatos laminados de este tipo, tales como los que tienen la fórmula general NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O, en la que M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4, preferiblemente 2, e y es un número de 0 a 20, preferiblemente 0.

65 Coadyuvantes de detergencia inorgánicos hidrosolubles que contienen fósforo incluyen los ortofosfatos, metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos de metales alcalinos. Ejemplos específicos de coadyuvantes de fosfato inorgánicos incluyen tripolifosfatos de sodio y potasio, ortofosfatos y hexametfosfatos.

## ES 2 313 539 T3

Los coadyuvantes hidrosolubles no fosforados pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los coadyuvantes inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonatos de metales alcalinos (generalmente sodio), mientras que los coadyuvantes orgánicos incluyen polímeros de policarboxilato, tales como poliacrilatos, copolímeros de acrílico/maléico, y fosfonatos acrílicos, policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, glicerol mono-  
5 di- y trisuccinatos, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos e hidroxietiliminodiacetatos.

Al menos una región (preferiblemente la segunda región) de una pastilla de limpieza de materiales textiles preferiblemente incluye polímeros de policarboxilato, más especialmente poliacrilatos y copolímeros de acrílico/maléico que pueden funcionar como coadyuvantes y también inhibir la deposición no deseada sobre el material textil desde el líquido de lavado.  
10

### *Sistema de blanqueo*

Las pastillas según la invención pueden contener un sistema de blanqueo en al menos una región de la pastilla, preferiblemente en la segunda región. Éste preferiblemente comprende uno o más peroxicompuestos de blanqueo, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que se pueden usar combinados con activadores para mejorar la acción de blanqueo a bajas temperaturas de lavado. Si está presente cualquier compuesto de peróxigeno, es probable que la cantidad esté en el intervalo del 10 al 25% en peso de la composición.  
15

Persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidrato y tetrahidrato, y percarbonato de sodio, ventajosamente usados junto con un activador. Los activadores de blanqueo, también denominados precursores de blanqueo, se han descrito ampliamente en la técnica. Ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo, tetraacetiletilendiamina (TAED), ahora de uso comercial muy extendido en combinación con perborato de sodio; y precursores de ácido perbenzoico. Los activadores de blanqueo de amonio y fosfonio cuaternarios divulgados en los documentos US4751015 y US4818426 (Lever Brothers Company) también son de interés. Otro tipo de activador de blanqueo que se puede usar, pero que no es un precursor de blanqueo, es un catalizador de metales de transición como se divulga en los documentos EP-A-458397, EP-A-458398 y EP-A-549272. Un sistema de blanqueo puede incluir también un estabilizador de blanqueo (quelante de metal pesado) tales como el etilendiamintetrametilfosfonato y el dietilentriaminopentametilfosfonato.  
20  
25  
30

Como se indicó anteriormente, si un blanqueador está presente y es un blanqueador de peróxigeno inorgánico hidrosoluble, la cantidad puede ser del 10% al 25% en peso de la composición.

### *Otros ingredientes del detergente*

Las pastillas de detergente de la invención también pueden contener (preferiblemente en la segunda región) una de las enzimas de detergencia bien conocidas en la técnica por su capacidad de degradar y ayudar a la eliminación de diversas suciedades y manchas. 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 materiales textiles. Ejemplos de proteasas adecuadas son Maxatase (marca registrada), suministrada por Gist-Brocades N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca registrada) y Savinase (marca registrada), suministradas por Novo Industri A/S, Copenhagen, Dinamarca. Las enzimas de detergencia se usan normalmente en forma de gránulos o sistemas, opcionalmente con un recubrimiento protector, en una cantidad de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 3% en peso de la composición; y estos gránulos o sistemas no presentan problemas respecto a la compactación para formar una pastilla.  
35  
40  
45

Las pastillas de detergente de la invención también pueden contener (preferiblemente en la segunda región) un fluorescente (avivador de colores), por ejemplo, Tinopal (marca registrada) DMS o Tinopal CBS disponibles en Ciba-Geigy AG, Basel, Suiza. Tinopal DMS es disulfonato de 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ilamino)etilbeno; y Tinopal CBS es 2,21-bis-(fenil-estiril)disulfonato de disodio.  
50

Un material antiespumante se incluye ventajosamente (preferiblemente en la segunda región), especialmente si una pastilla de detergente está destinada fundamentalmente para uso en lavadoras automáticas del tipo tambor de carga frontal. Los materiales antiespumantes adecuados están usualmente en forma granular, tal como los descritos en el documento EP266863A (Unilever). Tales gránulos antiespumantes típicamente comprenden una mezcla de aceite de silicona, vaselina, sílice hidrófoba y fosfato de alquilo como material antiespumante activo, absorbido sobre el material portador inorgánico basado en carbonato hidrosoluble absorbido poroso. Los gránulos antiespumantes pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 5% en peso de la composición.  
55

También puede ser deseable que una pastilla de 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 en niveles, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso, puede ser ventajosa proporcionando protección contra la corrosión de las partes metálicas en lavadoras, además de proporcionar alguna medida para aumentar y proporcionar beneficios de procesado en la fabricación del material del particulado que se compacta en pastillas.  
60

Una pastilla para el lavado de materiales textiles generalmente no contendrá más del 15% en peso de silicato. Una pastilla para lavavajillas a menudo contendrá más del 20% en peso de silicato. Preferiblemente, el silicato está presente en la segunda región de la pastilla.  
65

## ES 2 313 539 T3

Ingredientes adicionales que se pueden usar opcionalmente en un región del detergente de lavado de materiales textiles de la pastilla de la invención (preferiblemente en la segunda región) incluyen agentes antirre deposición tales como carboximetilcelulosa de sodio, polivinilpirrolidona de cadena lineal y los éteres de celulosa tales como metilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, agentes suavizantes para materiales textiles, quelantes de metales pesados tales como EDTA; perfumes; y colorantes o motas coloreadas.

Ingredientes adicionales que se pueden usar opcionalmente en la pastilla de la invención, preferiblemente en la segunda región, son ayudas de dispersión. Ejemplos de ayudas de dispersión son polímeros que se hinchan con el agua (por ejemplo, SCMC), materiales muy solubles (por ejemplo, citrato de sodio, carbonato de potasio o acetato de sodio) o tripolifosfato de sodio con preferiblemente al menos el 40% de la forma de la fase anhidra I.

### *Tamaño y distribución de partículas*

La primera región rica en jabón de la pastilla de detergente se puede preparar ventajosamente compactando partículas con un alto contenido en jabón como se describió anteriormente. Preferiblemente estas partículas tienen un tamaño de partícula medio de desde 100 a 1000  $\mu\text{m}$ . La segunda región de una pastilla de detergente de esta invención es preferiblemente una matriz de partículas compactadas.

Preferiblemente, la composición de particulado tiene un tamaño de partícula medio en el intervalo de 200 a 2000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 250 a 1400  $\mu\text{m}$ . Las partículas finas, más pequeñas de 180  $\mu\text{m}$  o 200  $\mu\text{m}$  se pueden eliminar mediante tamizado antes de la formación de pastillas, si se desea, aunque hemos observado que esto no es esencial siempre.

Aunque la composición del particulado de partida puede tener, en principio, cualquier densidad volumétrica, la presente invención es especialmente relevante para pastillas hechas compactando polvos con densidad volumétrica relativamente alta, debido a su mayor tendencia a mostrar problemas de desintegración y dispersión.

Tales pastillas tienen la ventaja de que, comparadas con una pastilla procedente de un polvo de baja densidad volumétrica, una dosis dada de composición se puede presentar como una pastilla más pequeña.

Así, la composición del particulado de partida puede adecuadamente tener una densidad volumétrica de 400 g/litro, preferiblemente de al menos 500 g/litro, y quizás al menos de 600 g/litro.

La maquinaria de formación de pastillas capaz de llevar a cabo la fabricación de pastillas de esta invención se conoce, por ejemplo, prensas para pastillas adecuadas están disponibles en Fette y en Korch.

La formación de pastillas se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura por encima de la ambiente lo que puede permitir adecuar la fuerza que se debe lograr con menos presión aplicada durante la compactación. Para llevar a cabo la formación de pastillas a una temperatura que esté por encima de la ambiente, la composición del particulado se suministra preferiblemente a la maquinaria de formación de pastillas a una temperatura elevada. Esto, por supuesto, suministra calor a la maquinaria de formación de pastillas, pero la maquinaria se puede calentar también de otras formas.

El tamaño de una pastilla variará adecuadamente de 10 a 160 gramos, preferiblemente de 15 a 60 gramos, dependiendo de las condiciones del uso al que está destinada, y si representa una dosis para una carga media en el lavado de materiales textiles o lavavajillas o una fracción de dicha dosis. Las pastillas pueden tener cualquier forma. Sin embargo, para facilidad de envasado son preferiblemente bloques de sección transversal sustancialmente uniforme, tal como cilindros o cuboides. La densidad global de una pastilla preferiblemente está en un intervalo de 1040 o 1050 gm/litro hasta 1600 gm/litro.

La presente invención se explicará ahora con más detalle mediante los ejemplos no limitativos siguientes.

### Ejemplo 1

*Preparación de una pastilla de detergente que comprende una primera fase que comprende perfumes encapsulados, una segunda fase homogénea y una tercera fase compactada sólida*

#### *Preparación de los gránulos de perfume*

Los encapsulados de perfume se hicieron con la composición siguiente usando un procedimiento de lecho fluidizado con mezcladora de elevada cizalla de etapa doble usando 34,8 partes en peso de zeolita 4A y 17,5 partes en peso de azúcar sobre lo que se aplican 17,7 partes de una suspensión de cápsulas de perfume (suspensión que contiene el 42% en peso de cápsulas de melamina formaldehído-urea que incorporan perfume como se obtienen de Basf) mediante rociado con una boquilla.

## ES 2 313 539 T3

Sistema de pulverización: pistola pulverizadora Eminent E13

Espec. de la boquilla: boquilla 20 HTE.

5 Mezcladora: mezcladora de hormigón estándar.

Tiempo de mezcla: 15 minutos.

Tamaño de lote: 20 kg.

10 Velocidad de pulverización: 0,8 kg h<sup>-1</sup>

Concentración de cápsulas en la suspensión: 42% en peso (equilibrio: agua)

15 *Fase comprimida sólida*

Una -tercera- fase compactada sólida se preparó como sigue. Se hizo un polvo de la composición (I) siguiente mediante pregranulación de los ingredientes de los gránulos, seguida de dosificación posterior del resto de los ingredientes.

Composición I

<b>Ingrediente</b>	<b>Partes en peso</b>
Sulfonato de alquilbenceno lineal, sal de sodio	8,5
Alcohol etoxilado no iónico, prom. 7EO	3,7
Zeolita A24	19,0
Acetato de sodio, 3aq.	2,4
Carbonato de sodio	2,8
40 Carboximetilcelulosa de sodio	0,4
Jabón	0,7
<b>Dosis posterior</b>	
Complemento antiespumante	0,6
Tripolifosfato de sodio	38,1
50 Disilicato de sodio	2,2
Tetraacetildietilendiamina (TAED)	2,9
Percarbonato de sodio	10,9
55 Secundarios (humedad, perfume, enzimas)	hasta 100

60 Se introdujeron 20 gramos de la composición de particulados en un troquel de 45 mm de una máquina de formación de pastillas, opcionalmente seguido de una etapa de alisado. Todo el material se comprime a 30 kN en una única pastilla.

65 *Preparación de la fase -primera- deformable*

Se mezcló 1 parte en peso de partículas de jabón C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 1 parte en peso de sulfato de sodio y 0,6 partes del gránulo de perfume. Se dosificaron 2 gramos de la mezcla en el molde de pastillas en la parte superior de la fase sólida,

## ES 2 313 539 T3

seguido por una segunda etapa de compresión de 10 kN que tiene como resultado la formación de una primera fase rica en perfume en la parte superior de la fase sólida.

### Preparación de la segunda fase homogénea

La fase homogénea se preparó con la composición siguiente:

Ingrediente	Partes en peso
Na-las	39.1
7EO no iónico	33.5
Jabón C <sub>12</sub>	7.3
Monopropilenglicol	hasta 100

La mezcla se calentó hasta 80°C y se coló en moldes y se enfrió hasta 20°C para formar partes de 5 gramos firmes homogéneas de 45 mm de diámetro.

Una parte homogénea se aplicó entonces a la parte superior de la pastilla, por ejemplo, mediante compresión suave. La pastilla resultante es una pastilla de tres capas por lo que la capa rica en perfume está situada como una barrera entre la fase homogénea y la fase compactada sólida.

### Ejemplo 2

Una pastilla A de referencia de dos capas se preparó como sigue:

1. Se introdujeron 33 gramos de composición I en un troquel de formación de pastillas de 45 mm.
2. Se mezcló 1 parte en peso de composición I con 0,1 partes de gránulos de perfume del ejemplo 1, entonces se introdujeron 6,1 gramos de la mezcla en el troquel sobre la parte superior de la capa de composición I.
3. Las composiciones se comprimieron conjuntamente a 19 kN para obtener como resultado la pastilla (A) de referencia que comprende una fase rica en perfume en la parte superior de una fase sólida compactada.

Una pastilla de dos capas según la invención B se preparó como sigue:

1. Se introdujeron 33 gramos de composición I en un troquel de formación de pastillas de 45 mm.
2. Se mezcló una parte en peso de la composición I con 1 parte en peso de las partículas de jabón de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> deformables plásticamente y 0,2 partes de gránulos de perfume del ejemplo 1 para formar una mezcla.
3. Se introdujeron 6,1 gramos de la mezcla en el troquel sobre la parte superior de la capa de composición I.
4. Las composiciones se comprimieron conjuntamente a 19 kN para tener como resultado la pastilla (B) de limpieza que comprende una fase rica en perfume en la parte superior de una fase sólida compactada.

Tras la formación de la pastilla de referencia A y de la pastilla de limpieza B, ambas pastillas se evaluaron para determinar el grado en el que los encapsulados de perfume se rompieron durante el procedimiento de producción. Esto se determinó comprobando la fuga de perfume de la pastilla disolviendo la pastilla sin agitación en agua a 40°C y midiendo el espacio de aire por encima de las pastillas después de 30 minutos. Cuanto mayor es la concentración de perfume en el espacio de aire, mayor es el número de cápsulas que se rompieron durante la formación de las pastillas. La fuga se calculó como un % de lo que hubiera sido la fuga si todos los encapsulados hubieran sufrido daños.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

*Pastilla A:* 15% de fuga antes de de la formación de la pastilla, 50% de fuga después de la formación de la pastilla.

*Pastilla B:* 15% de fuga antes de de la formación de la pastilla, 32% de fuga después de la formación de la pastilla.

Este ejemplo muestra que la incorporación de los encapsulados de perfume integrados a una matriz de un material que es deformable plásticamente (aquí jabón) tiene como resultado un grado marcadamente menor de daño a los encapsulados de perfume durante la etapa de compresión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una pastilla de limpieza que tiene una pluralidad de regiones discretas con composiciones diferenciadas, en la que al menos una primera región de la pastilla comprende un material de perfume encapsulado integrado en una matriz de un material que es deformable plásticamente bajo presión, en la que dicha primera región es una composición de un particulado comprimido, que comprende del 30 al 70% en peso del material deformable plásticamente, basado en el peso de la primera fase, y en la que el material o sustancia deformable plásticamente está en forma de sólido o particulado bajo presión y temperatura ambiente y que, bajo presión moderada, puede aglutinarse o fluir.
- 10 2. Una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que los materiales de perfume encapsulado son núcleos encapsulados con revestimiento.
- 15 3. Una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que la sustancia deformable plásticamente se selecciona de polietilenglicoles, jabón, tensioactivos no iónicos de cadena larga, sulfatos de alquilo primarios, sulfonatos de alquilbencenos lineales o mezclas de los mismos que son sólidos a temperatura ambiente.
- 20 4. Una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que el material sólido hidrosoluble se selecciona de citratos de sodio y potasio, cloruros, acetatos, sulfatos, carbonatos, percarbonatos o bicarbonatos; urea y azúcar o mezclas de los mismos.
- 25 5. Una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una segunda región que es una región homogénea.
- 30 6. Una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una región de materiales particulados compactados.
- 35 7. Una pastilla de limpieza según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una segunda región homogénea y una tercera región sólida de materiales particulados compactados, en la que la primera región está presente como una barrera entre la región homogénea y la región sólida.
- 40 8. Un procedimiento para producir una pastilla de limpieza según una o más de las reivindicaciones precedentes, por el que la primera región se obtiene mediante compresión de un material de particulado que comprende del 30 al 70% en peso de sustancia deformable plásticamente, basado en el peso de la primera fase, y del 1 al 20% en peso de encapsulados de perfume, y en el que el material o sustancia deformable plásticamente está en forma de sólido o particulado bajo presión y temperatura ambiente y que, bajo presión moderada, puede aglutinarse o fluir.
- 45 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la compresión tiene lugar a una presión de 0,1 a 2 kN/cm<sup>2</sup>.
- 50
- 55
- 60
- 65