



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 628**

51 Int. Cl.:

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/08 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05076981 .9**

86 Fecha de presentación : **30.08.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1642960**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

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

30 Prioridad: **01.10.2004 EP 04077705**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

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

72 Inventor/es: **Dekker, Rob;**
Martens, Denis y
Torn, Lubertus Henricus

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

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 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de detergente en forma de cuerpos con forma, normalmente denominados como pastillas, que son adecuadas para uso en lavavajillas o colada automáticos, que son fabricados por un procedimiento que implica compactación de una composición en partículas, y que incluye una zona semi-sólida.

10 Antecedentes y técnica anterior

Las composiciones de detergente en forma de pastillas tienen ventajas sobre los productos en polvo ya que no requieren medición y así son más fáciles de manejar y dispensar en la carga de lavado.

15 Las pastillas de una composición de limpieza se fabrican generalmente comprimiendo o compactando una cantidad de la composición en forma de partículas.

También se han descrito pastillas que comprenden dos o más regiones. Por ejemplo, el documento WO 00/61717 describe una pastilla de detergente que se caracteriza porque al menos región de su superficie externa es semi-sólida. El documento WO 99/24549 describe una pastilla de detergente que comprende un cuerpo sólido comprimido y una porción gelatinosa no comprimida montada sobre un molde de dicho cuerpo. El documento WO 99/37746 divulga una pastilla de detergente de multicapas que comprende: a) un núcleo que tiene un primer agente activo detergente; b) una primera capa de encapsulación que rodea dicho núcleo, que tiene un segundo agente activo detergente; c) una segunda capa de encapsulación que rodea dicha primera capa de encapsulación. El documento EP 1.239.029 A1 describe una pastilla de limpieza o una zona de una pastilla fabricada de una composición en partículas compactada, que contiene una parte sustancial de un material plásticamente deformable. El documento US 6.313.080 B1 divulga una pastilla de detergente multifase para lavado de telas, que está compactada a partir de una(s) composición(ones) de detergente en partículas con un agente acondicionar de telas presente en una zona de la pastilla a una concentración superior que en otra zona. El documento US 6.589.932 B1 describe una pastilla de detergente multifase para uso en una máquina lavadora, comprendiendo la pastilla: a) una primera fase en forma de un cuerpo con forma que tiene al menos un molde en él; y b) una segunda fase en forma de un sólido en partículas comprimido dentro del molde. El documento DE 40 10 524 A1 divulga pastillas de detergente para máquina lavavajillas que comprenden silicato, tensioactivo no iónico, adyuvantes orgánicos, blanqueador y agua.

35 Un problema con las pastillas de detergente que incluyen una región semi-sólida en contacto con un cuerpo de la pastilla de, por ejemplo, material en partículas compactado sólido es la tendencia del semi-sólido a migrar al cuerpo de la pastilla. Además de ser estéticamente poco atractivo, dicha migración puede comprometer el rendimiento de la pastilla provocando que componentes químicamente incompatibles se mezclen.

40 Los presentes inventores han encontrado que este problema se puede resolver proporcionando una capa barrera de polímero de policarboxilato soluble en agua que forma una lámina entre la región semi-sólida y el cuerpo de la pastilla.

45 La capa barrera de acuerdo con la invención tiene estabilidad y apariencia superiores, así como buenas propiedades barrera.

Sumario de la invención

50 La invención proporciona una composición de detergente en forma de una pastilla, que incluye una región semi-sólida y un cuerpo de pastilla sólido, en la que la región semi-sólida se refiere a composiciones que son suficientemente sólidas para retener su forma a temperatura ambiente pero que no son completamente sólidas, caracterizada porque se interpone una capa barrera formada a partir de un polímero de policarboxilato hidratado entre la región semi-sólida y el cuerpo sólido de la pastilla.

55 Descripción detallada de la invención*Región semi-sólida*

60 La región semi-sólida de la pastilla es preferiblemente una capa separada de la pastilla. Sin embargo, la región también podría tener otras formas, tal como un núcleo o inserto.

La región semi-sólida es preferiblemente una parte discreta única de la pastilla pero también puede ser un número limitado (por ejemplo dígame 1 a 5) de partes semi-sólidas discretas. Preferiblemente, cada una de estas partes semi-sólidas es al menos 1 gramo, también preferiblemente cada una de estas partes semi-sólidas es sustancialmente de la misma composición. Si se hace referencia a la composición o peso de la región semi-sólida se entiende que se refiere al peso y a la composición total de estas partes semi-sólidas.

ES 2 294 628 T3

La expresión “semi-sólido” se refiere a composiciones que son por un lado suficientemente sólidas para mantener su forma a temperatura ambiente pero que no son completamente sólidas. Un ensayo adecuado para comprobar si una composición se puede considerar como semi-sólida se describe e ilustra en el documento WO 03/104380. En este ensayo, se comprime una pastilla cilíndrica de la composición a ensayar con un diámetro de 45 mm y una altura de 20 mm, entre las placas de una máquina de ensayo de materiales hasta la fractura de la pastilla. En la posición inicial, las placas están en contacto con la pastilla pero no la aplican fuerza. Se aplica la fuerza para comprimir la pastilla, siendo la velocidad vertical de la placa superior de 25 mm/minuto. La máquina de ensayo mide la fuerza aplicada (F) y también el desplazamiento (x) de las placas una hacia la otra a medida que la pastilla es comprimida. También se conoce la distancia (y) entre las placas antes de que se aplique la fuerza, que es el diámetro de la pastilla. En el fallo, la pastilla se rompe y la fuerza necesaria para mantener el desplazamiento cae. La medición se detiene cuando la fuerza aplicada necesaria para mantener el desplazamiento ha caído un 25% de su valor máximo. La fuerza máxima es la fuerza en el fallo (F_f). La energía de ruptura es el área bajo el gráfico de la fuerza frente al desplazamiento, hasta el punto de ruptura. Esto se da por la ecuación:

$$E_b = \int_{0-x_f} F(x) dx$$

en la que E_b es la energía de ruptura en mJulios, x es el desplazamiento en metros y F es la fuerza aplicada en Newtons a desplazamiento x, y x_f es el desplazamiento en el fallo.

Las composiciones semi-sólidas se caracterizan por una relación F_f a E_b de menos de 1,0, más preferiblemente desde 0,1 hasta 0,9, lo más preferiblemente desde 0,2 hasta 0,6, mientras que las pastillas tradicionales de materiales en partículas compactados se caracterizan generalmente por una relación de F_f a E_b de más de 1, más generalmente de más de 1,25 e incluso de más de 1,5, hasta por ejemplo 6.

Preferiblemente, la región semi-sólida comprende desde 20 hasta 80% en peso de tensioactivo (basado en el peso total de la región semi-sólida), más preferiblemente desde 30 hasta 70% en peso, lo más preferiblemente desde 40 hasta 55% en peso.

Los tensioactivos preferidos para la región semi-sólida incluyen tensioactivos no iónicos, por ejemplo en una concentración de 30 a 50% en peso basado en el peso de la región semi-sólida.

La región semi-sólida puede también comprender preferiblemente jabón, por ejemplo a una concentración de 0,1 a 10% en peso basado en el peso de la región semi-sólida.

De forma adecuada la región semi-sólida de la pastilla comprende materiales diluyentes tales como polietilenglicol o (mono-) o (di-) propilenglicol. Un material diluyente preferido el di-propilenglicol. Preferiblemente la concentración de estos diluyentes es desde 10 hasta 70% en peso, más preferiblemente desde 15 hasta 60% en peso, lo más preferiblemente desde 40 hasta 55% en peso basado en el peso de la región semi-sólida.

Preferiblemente la región semi-sólida comprende poco o ninguna concentración de agua. Preferiblemente la concentración de agua es menor de 20% en peso basado en el peso de la región semi-sólida, más preferiblemente menor de 15% en peso, lo más preferiblemente desde 2 hasta 10% en peso.

Preferiblemente el peso total de los tensioactivos en la región semi-sólida es desde 0,01 hasta 20 gramos, más preferiblemente desde 0,1 hasta 10 gramos, lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 2 gramos.

Cuerpo de pastilla sólido

El cuerpo de pastilla sólido de acuerdo con la invención es un sólido que puede, por ejemplo, prepararse por compresión o fundido. Preferiblemente, el cuerpo de pastilla es una composición de partículas compactada.

El cuerpo de pastilla sólido es preferiblemente una parte discreta única de la pastilla pero también puede estar compuesta de un número limitado (por ejemplo de 1 a 5) de partes sólidas, tales como capas separadas en la pastilla. Preferiblemente cada una de estas partes sólidas tiene un peso de al menos 10 gramos de la misma composición. Si se hace referencia a la composición o peso del cuerpo de pastilla sólido se entiende que se refiere al peso y a la composición total de estas partes sólidas.

Preferiblemente el cuerpo de pastilla sólido comprende nada o pocas concentraciones de tensioactivos. Preferiblemente la concentración de tensioactivos en el cuerpo de pastilla es menor de 10% en peso (basado en el peso total del cuerpo de pastilla), más preferiblemente desde 0,1 hasta 5% en peso, lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 2% en peso.

El cuerpo de pastilla sólido comprende preferiblemente ingredientes de la pastilla distintos de los tensioactivos. Ejemplos de estos ingredientes son adyuvantes, sistemas de blanqueo, enzimas. Preferiblemente los adyuvantes en la pastilla están presentes de forma predominante en el cuerpo de pastilla sólido. Preferiblemente las enzimas están

presentes de forma predominante en el cuerpo de pastilla sólido. Para el propósito de esta invención la expresión “presentes de forma predominante” se refiere a una situación en la que al menos 90% en peso de un ingrediente está presente en el cuerpo de pastilla sólido, más preferiblemente más de 95% en peso, lo más preferiblemente más de 98% en peso.

Capa barrera

Una capa barrera formada a partir de un polímero de policarboxilato hidratado se interpone entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.

Polímeros de policarboxilato adecuados para formar la capa barrera deberían tener un número de requisitos funcionales, tales como buena solubilidad en agua, formación de lámina coherente y buen adhesión a la región semi-sólida al cuerpo de pastilla sólido.

Es deseable una solubilidad de al menos 10 g por 100 g de agua desionizada a 20°C. Se prefieren solubilidades mayores, tales como al menos 20 g por 100 g.

Es deseable una temperatura de fundido o ablandado por encima de la ambiente, convenientemente por encima de 35°C, mejor al menos 40°C dependiendo de donde se vayan a vender y usar las pastillas. Preferiblemente la temperatura de fundido no debe superar los 80°C, o incluso 70°C, ya que una temperatura de fundido menor facilita la fusión de las partículas de polímero de policarboxilato durante la compactación.

Los polímeros de policarboxilato adecuados para formar la capa barrera de acuerdo con la invención son preferiblemente polímeros de ácidos monocarboxílicos no saturados o ácidos dicarboxílicos no saturados. Monómeros monocarboxílicos adecuados incluyen ácidos acrílico, metacrílico, vinilacético, y protónico; monómeros dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos maleico, fumárico, itacónico, mesacónico y citracónico y sus anhídridos. Los polímeros también pueden contener unidades derivadas de monómeros no carboxílicos, preferiblemente en cantidades minoritarias.

Polímeros de policarboxilato adecuados para formar la capa barrera de acuerdo con la invención tienen generalmente un peso molecular promedio en peso desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 400.000 Daltons.

Son especialmente preferidos los homopolímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácidos acrílico y maleico. Ejemplos disponibles en el comercio de tales materiales son los copolímeros acrílico/maleico disponibles de BASF como la serie Sokalan CP (marca comercial) y los poliácridatos disponibles de BASF como Sokalan® CPS y preferiblemente Sokalan® PA 25C1. Los polímeros están disponibles como polvos y gránulos.

También pueden ser adecuadas para formar la capa barrera de acuerdo con la invención mezclas de cualquiera de los polímeros de policarboxilato descritos anteriormente.

La hidratación del polímero de policarboxilato es importante para reducir o eliminar cualquier tendencia del polímero de policarboxilato a absorber agua de medio que rodea la pastilla. Esto puede provocar hinchamiento, ruptura y decoloración que conduce a una apariencia de la pastilla inaceptable. Este es un problema particular asociado con polímeros de policarboxilato que tienen propiedades higroscópicas.

La hidratación del polímero de policarboxilato se puede llevar a cabo almacenándolo en un medio altamente húmedo antes de la formación de la pastilla. Sin embargo, lo más preferido es que la hidratación tenga lugar *in situ*, de modo que la formación de la pastilla se puede realizar en un proceso continuo.

Una forma particularmente preferida de conseguir la hidratación *in situ* del polímero de policarboxilato es aplicar el polímero de policarboxilato a la pastilla en mezcla con una sal hidratada, seguido de una etapa de compactación de presión suficiente para provocar una liberación del agua de cristalización de la sal hidratada. El agua de cristalización así liberada es consecuentemente absorbida por el polímero de policarboxilato para proporcionar una capa barrera formada a partir de polímero de policarboxilato hidratado de ese modo.

Una capa barrera formada por el método descrito anteriormente comprenderá por tanto el polímero de policarboxilato hidratado y la sal anhidra derivada de la sal hidratada menos su agua de cristalización.

El peso total de la capa barrera en una pastilla de acuerdo con la invención estará generalmente en el intervalo desde 0,1 hasta 15% en peso, preferiblemente desde 2 hasta 10% en peso, más preferiblemente desde 5 hasta 8% en peso (del peso total de la capa barrera basado en el peso total de la pastilla).

La relación en peso apropiada de polímero de policarboxilato a sal hidratada para la mezcla para formar la capa barrera de acuerdo con la invención dependerá de algún modo de la concentración de agua de cristalización en la fórmula molecular de la sal hidratada. Generalmente, la relación en peso de polímero de policarboxilato a sal hidratada puede estar en el intervalo desde 5:1 hasta 1:5, preferiblemente desde 2:1 hasta 1:2, más preferiblemente alrededor de 1:1.

ES 2 294 628 T3

Las sales hidratadas adecuadas para formar la capa barrera de acuerdo con la invención son aquellas que liberan su agua de cristalización cuando se someten a presiones de compactación típicas encontradas en la fabricación de las composiciones de detergente en forma de pastilla. La presión de compactación usada para fabricar pastillas para máquina lavavajillas, pastillas blanqueadoras u otras pastillas que no contienen más de 7 a 8% en peso de tensioactivo es probable que esté en un intervalo desde 30 hasta 250 Mpa (por ejemplo 30 a 200 kN aplicados a una sección transversal de la pastilla de 8 a 10 cm²). La presión de compactación usada para fabricar pastillas para lavar tejidos con un contenido de tensioactivo por encima de 7% en peso es probable que estén en un intervalo desde 4 hasta 40 Mpa (por ejemplo 6 a 60 kN aplicados a una sección transversal de pastilla de aproximadamente 15 cm²).

Es deseable una solubilidad en agua de al menos 10 g por 100 g de agua desionizada a 20°C para la sal hidratada. Son preferidas solubilidades mayores, tales como al menos 20 g por 100 g.

Son preferidas las sales inorgánicas hidratadas. Ejemplos de sales hidratadas incluyen acetatos, sulfatos, carbonatos, sesquicarbonatos, fosfatos, citratos, silicatos, percarbonatos y perboratos de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio y mezclas de los mismos.

Son preferidos los acetatos de metal alcalino hidratados, siendo particularmente preferido el acetato de sodio trihidratado.

Formas del producto y proporciones

Las pastillas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para colada o lavado de vajillas automático.

Una pastilla para lavado de colada contendrá generalmente, en total, desde 5% hasta 50% en peso de tensioactivo y desde 5% hasta 80% en peso de adyuvante de la detergencia que es un agente de ablandamiento de agua. Pueden estar presentes partículas que promueven la desintegración solubles en agua en una cantidad desde 5% hasta 25% en peso de la composición.

Las pastillas para lavado de vajillas automático contienen típicamente una alta proporción de sales solubles en agua, tales como 50% a 95% en peso, al menos algunas de las cuales, ejemplificadas por el tripolifosfato de sodio, citrato de sodio y silicato de sodio tienen propiedades de ablandamiento de agua.

Los materiales que se pueden usar en las pastillas de esta invención serán descritos ahora en más detalle.

Tensioactivo

Típicamente puede estar presente en las pastillas para lavar telas un tensioactivo en una cantidad desde 0,5 hasta 50% en peso, preferiblemente desde 4 hasta 30 ó 40% en peso del peso total de los tensioactivos aniónicos basado en el peso total de la composición de la pastilla. Puede ir acompañado por un tensioactivo no iónico en una cantidad desde 3 hasta 20% en peso del peso total de tensioactivo no iónico basado en el peso total de la composición de la pastilla.

En una composición para lavavajillas automático, en general el tensioactivo es probable que constituya desde 0,5 hasta 8% en peso, lo más probable desde 0,5 hasta 6% en peso del peso total de tensioactivo basado en el peso total de la composición de la pastilla, y es probable que consista en tensioactivo no iónico, ya sea solo o en mezcla con tensioactivos aniónicos.

Los tensioactivos aniónicos sintéticos (es decir, no jabón) son bien conocidos por los expertos en la materia. Ejemplos preferidos incluyen alquilbencenosulfonatos, particularmente alquilbencenosulfonatos lineales de sodio que tienen una longitud de cadena alquilo C₈-C₁₅; olefinsulfatos; alcanosulfonatos; dialquilsulfosuccinatos; éstersulfonatos de ácidos grasos; y alquilsulfatos primarios que tienen una longitud de cadena alquilo C₈-C₁₈.

También puede ser deseable incluir uno o más jabones de ácidos grasos. Estos son preferiblemente jabones de sodio derivados de ácidos grasos de origen natural, por ejemplo, ácidos grasos de aceite de coco, de sebo de vacuno, de aceite de girasol o de colza endurecido.

Compuestos de tensioactivo no iónicos adecuados que pueden ser utilizados incluyen, en particular, los productos de reacción de los compuestos que tienen un grupo hidrofóbico y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, sobre todo óxido de etileno.

Compuestos tensioactivos no iónicos específicos son condensados de alquil(C₈₋₂₂)fenol con óxido de etileno, los productos de condensación alcoholes alifáticos C₈₋₂₀ primarios o secundarios, lineales o ramificados con óxido de etileno, y los productos fabricados por la condensación del óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.

Especialmente preferidos son los etoxilatos de alcohol primarios y secundarios, especialmente los alcoholes etoxilados C₉₋₁₁ y C₁₂₋₁₅ primarios y secundarios con un promedio de entre 5 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

ES 2 294 628 T3

Tensioactivos no iónicos preferidos para uso EN pastillas de máquinas lavavajillas son tensioactivos no iónicos de bajo o ningún grado de formación de espuma que contengan óxido de etileno y/o residuos de óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes etoxilados de cadena lineal, de bajo o ningún grado de formación de espuma que son tensioactivos no iónicos preferidos en el lavado de vajilla a máquina son la serie Plurafac LF de BASF, la serie Synperonic de ICI; la serie Lutensol® LF, de BASF, y la serie Triton® DF, de Rohm & Haas. También de interés son los etoxilados desactivados disponibles como la serie SLF 18B de Olin.

Adyuvantes de la detergencia

Pastillas de acuerdo con la invención o regiones de las mismas pueden contener un denominado adyuvante que sirve para eliminar o secuestrar iones calcio y/o magnesio en el agua.

Cuando está presente un adyuvante de la detergencia de ablandamiento de agua, su cantidad generalmente oscila desde 5 hasta 80% en peso, más probablemente desde 15 hasta 80% en peso, del peso total de adyuvante de detergencia basado en el peso total de la composición de pastilla.

Adyuvantes de ablandamiento de agua, solubles en agua, sin fósforo, pueden ser orgánicos o inorgánicos. Productos inorgánicos que pueden estar presentes incluyen zeolitas, silicatos estratificados, carbonato de metal alcalino (generalmente sodio); mientras que productos inorgánicos incluyen polímeros de policarboxilato, tales como poliacrilatos, copolímeros acrílico/maleico, y fosfonatos acrílicos, policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y triglicerolsuccinatos, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos, nitrilotriacetatos e hidroxietiliminodiacetatos.

Las composiciones de pastillas incluyen preferiblemente polímeros de policarboxilato, más especialmente copolímeros de poliacrilatos y acrílico/maleico que tienen algunas funciones como agentes de ablandamiento de agua y también inhiben la deposición no deseada en la tela de un licor de lavado de colada o en vidrio de un licor de lavado de vajilla automático.

La categoría de adyuvantes inorgánicos que contienen fósforo, solubles en agua, incluye ortofosfatos, metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos de metales alcalinos. Ejemplos específicos de adyuvantes de detergencia inorgánicos de fosfato incluyen tripolifosfatos, ortofosfatos y hexametafosfatos de sodio y potasio. El tripolifosfato de sodio es un adyuvante preferido que contiene fósforo para pastillas de lavavajillas automáticos. Este existe en forma hidratada, anhidra o parcialmente hidratada, y se pueden utilizar mezclas de estas formas para regular la velocidad de disolución y desintegración de la pastilla.

Ingredientes opcionales adicionales

Activadores de blanqueo

Las pastillas de acuerdo con la invención pueden contener activadores de blanqueo, conocidos también como precursores de blanqueo. Ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo, tetraacetilendiamina (TAED), y precursores de ácido perbenzoico. También son de interés los activadores de blanqueo de fosfonio y amonio cuaternario divulgados en los documentos US4751015 y US4818426 (Lever Brothers Company). Otro tipo de activador de blanqueo que se puede utilizar, pero que no es un precursor de blanqueo, es un catalizador de metal de transición como se divulga en los documentos EP-A-458397, EP-A-458398 y EP-A-549272. Un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales pesados) también puede estar presente tal como etilendiamintetrametilenfosfonato y dietilentriaminpentametilenfosfonato.

Enzimas

Las pastillas de acuerdo con la invención pueden contener una de las enzimas de detergencia bien conocidas en la materia por su capacidad para degradar y ayudar en la eliminación de las diversas suciedades y manchas. Enzimas adecuadas para tejidos incluyen las diversas proteasas, celulasas, lipasas, amilasas, y mezclas de las mismas, que están diseñadas para eliminar una variedad de suciedades y manchas de las telas. Ejemplos de proteasas adecuadas son Maxatase (marca comercial), suministrada por Genencor, y Alcalase (marca comercial), y Savinase (marca comercial), suministradas por Novo Industri A/S, Copenhague, Dinamarca.

Las enzimas para lavar platos son lipasas, amilasas y proteasas. Las enzimas comúnmente más utilizadas en las composiciones para lavar la vajilla a máquina son enzimas amilolíticas. Preferiblemente la composición también contiene una enzima proteolítica.

Las enzimas de detergencia son empleadas comúnmente en forma de gránulos o marumes, opcionalmente con una capa protectora, en una cantidad que varía generalmente desde 0,1 hasta 5,0% en peso, del peso total de la enzima basado en el peso total de la composición de la pastilla.

Agente quelatante

Un agente quelante de iones metálicos (a menudo denominado secuestrante de iones metálicos) puede estar presente en la composición. Si está presente, se prefiere que la concentración de agente quelante sea de 0,5 a 3% en peso del peso total de agente quelante basado en el peso total de la composición de la pastilla. Puede funcionar para estabilizar el blanqueador de la descomposición prematura catalizado por metales de transición y/o para inhibir la formación a escala de carbonato de calcio.

Los agentes quelantes preferidos incluyen fosfonatos orgánicos, aminocarboxilatos, compuestos polifuncionalmente sustituidos, y mezclas de los mismos.

Los agentes quelantes orgánicos particularmente preferidos son fosfonatos orgánicos tales como α -hidroxi-2-feniletildifosfonato, etilendifosfonato, hidroxil-1,1-hexilideno, viniliden-1,1-difosfonato, 1,2-dihidroxietan-1,1-difosfonato e hidroxil-etilen-1,1-difosfonato. El más preferido es el ácido hidroxil-etilen-1,1-difosfonato, 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico o sales del mismo.

Ingredientes adicionales que opcionalmente pueden ser empleados incluyen agentes anti-empañamiento para lavar vajilla, blanqueadores ópticos para colada, gránulos antiespumantes, aditivos de desintegración de pastillas tales como partículas de hinchamiento o sales altamente solubles en agua, perfumes, colorantes o motas de color. Las pastillas para lavar telas pueden incluir agentes suavizantes y/o anti-redeposición tal como carboximetilcelulosa de sodio lineal, poli(pirrolidona de vinilo) de cadena lineal y éteres de celulosa, tal como metilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa.

Las pastillas para lavar vajilla a máquina pueden incluir polímeros para inhibir la formación a escala y polímeros para inhibir el manchado de vidrio.

Método de fabricación

En otro aspecto, esta invención proporciona un método para fabricar una composición de detergente en forma de pastilla, (es decir, en forma de cuerpo), en el que la pastilla incluye una región semi-sólida y un cuerpo de pastilla sólido, caracterizado porque una capa barrera formada por un polímero de policarboxilato hidratado está interpuesta entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.

Las pastillas de acuerdo con la invención son fabricadas preferiblemente por un proceso que comprende las etapas de:

(a) insertar una composición en partículas en un molde de pastillas,

(b) insertar una mezcla de un polímero de policarboxilato y una sal hidratada en el molde de pastillas,

(c) co-comprimir la composición para formar un cuerpo de pastilla sólido de la composición en partículas compactada y una capa barrera de polímero de policarboxilato hidratado, y

(d) preparar una región semi-sólida y aplicarla a la composición de modo que la capa barrera esté interpuesta entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.

Las etapas (a) y (b) pueden estar en cualquier orden, aunque preferiblemente la composición en partículas se introduce primero en el molde de pastilla, seguido de la colocación de la mezcla de polímero de policarboxilato y sal hidratada en el molde.

Preferiblemente la composición de partículas es aplanada o pre-comprimida antes de introducir la mezcla polímero de policarboxilato y sal hidratada (etapa (b)). Lo más preferiblemente la composición en partículas es pre-comprimida a una fuerza de 0,01 a 5 kN/cm² antes de la introducción de la mezcla polímero de policarboxilato y sal hidratada.

Preferiblemente la co-compresión en la etapa (c), tiene lugar a una fuerza de desde 0,1 hasta 20 kN/cm². Especialmente si la composición en partículas ha sido pre-comprimida la co-compresión en la etapa (c), pueden ser ventajosamente a una fuerza de 0,01 a 10 kN/cm², más preferiblemente 2 a 8 kN/cm².

La región semi-sólida en la etapa (d) puede ser preparada mezclando sus ingredientes constitutivos. La presión para preparar la región semi-sólida puede variar de 0 a 5 kN/cm², preferiblemente de 0,01 a 5 kN/cm².

La aplicación de la región semi-sólida en la etapa (d) puede tener lugar por pulverización o bajo la aplicación de una fuerza de co-compresión. Esa co-compresión puede tener lugar adecuadamente a una fuerza de desde 0,1 hasta 20 kN/cm².

La maquinaria de hacer pastillas capaz de llevar a cabo la fabricación de las pastillas de la invención es conocida, por ejemplo prensas de pastillas adecuadas están disponibles en Carver y en Korsch.

ES 2 294 628 T3

El tamaño de una pastilla variará adecuadamente desde 10 hasta 160 gramos, preferiblemente desde 15 g hasta 60 g, dependiendo de las condiciones de uso pretendidas.

Las pastillas pueden ser de cualquier forma. Sin embargo, para facilitar el envase son preferiblemente bloques de sección transversal sustancialmente uniforme, tales como cilindros o cuboides.

La densidad global de una pastilla para el lavado de telas se encuentra preferiblemente en un intervalo desde 1040 ó 1050 g/l, preferiblemente al menos 1100 g/l, hasta 1400 g/l. La densidad de la pastilla se puede encontrar también en un intervalo hasta no más de 1350 o incluso 1250 g/l.

La densidad global de una pastilla para lavar vajilla a máquina o como aditivo de blanqueo, puede variar hasta 1700 g/l y con frecuencia se encontrará en un intervalo de 1300 a 1550 g/l.

La invención ahora se ilustrará en el siguiente ejemplo no limitativo, en el que todos los porcentajes son partes en peso sobre la base de peso total a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo

Una composición en polvo con los ingredientes tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, se preparó y pre-comprimió a una presión de 0,25 kN/cm² en una prensa de laboratorio Carver, para formar pastillas de 18,5 gramos.

TABLA 1

Ingrediente	% en peso
Tripolifosfato de sodio	69,5
Carbonato de sodio	3,0
Tensioactivo no iónico (SLF 18B, de Olin)	1,0
Blanqueador de oxígeno	15,0
Copolímero sulfonatado	3,5
Activador de blanqueo	2,5
Proteasa	2,5
Amilasa	0,9
Catalizador de blanqueo	1,0
Difosfonato	1,0
Perfume, colorante	0,1
Total:	100,0

En un ensayo de comparación de pares, se añadieron los siguientes ingredientes a las pastillas de la siguiente manera:

Pastilla 1: 0,75 gramos de acetato de sodio trihidratado y 0,75 gramos de Sokalan® PA 25Cl (de BASF)

Pastilla 2: 0,75 g de acetato de sodio anhidro y 0,75 gramos de Sokalan® PA 25Cl.

Los productos resultantes fueron prensados a 5 kN/cm² en la prensa Carver y los productos fueron almacenados en condiciones moderadas (es decir, 20°C y 65 HR).

Después de dos semanas de almacenamiento, la capa hecha de acetato de sodio anhidro (pastilla 2) había hinchado, causando grietas en la pastilla.

Por el contrario, la capa hecha con el acetato de sodio trihidratado (pastilla 1) no había hinchado. Tenía una superficie atractiva y brillante y debajo de la pastilla no mostró fisuras.

ES 2 294 628 T3

Una composición semi-sólida con los ingredientes mostrados en la Tabla 2 a continuación fue preparada mezclando, calentando la mezcla a 80°C y moldeando en moldes.

TABLA 2

Ingrediente	partes en peso
Tensioactivo no iónico	40
Jabón de sebo	6
Di-propilenglicol	48
Agua	hasta 100

En un ensayo de comparación de pares, 2 ml de la composición semi-sólida fue pulverizada en la parte superior de cada una de las pastillas 1 y 2, tal como se describe más arriba.

Después de dos semanas de almacenamiento en condiciones normales ambientes (es decir, 20°C y 65 HR), el producto de acuerdo con la invención (es decir, usando acetato de sodio trihidratado por lo que el polímero está hidratado) se mantuvo estable, no hinchado y de apariencia atractiva. Por el contrario, el producto comparativo (es decir, usando acetato de sodio anhidro por lo que el polímero no está hidratado) tenía un aspecto poco atractivo. La capa de polímero estaba hinchada, distorsionando la forma global de la pastilla, y un montón puntos de coloración marrón rojizo fueron evidentes en toda la parte sólida de la pastilla.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de detergente en forma de una pastilla, que incluye una región semi-sólida y un cuerpo de pastilla sólido, en la que la región semi-sólida se refiere a composiciones que son suficientemente sólidas para mantener su forma a temperatura ambiente pero que no son completamente sólidas, **caracterizada** porque una capa barrera formada de un polímero de policarboxilato hidratado está interpuesta entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.
- 10 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la región semi-sólida comprende de 20 a 80% en peso de tensioactivos (basado en el peso total de la región semi-sólida).
3. Una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el cuerpo de pastilla sólido es una composición en partículas compactada.
- 15 4. Una composición según la reivindicación 1, en la que el polímero de policarboxilato se selecciona de homopolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácidos acrílico y maleico, y mezclas de los mismos.
- 20 5. Un método de fabricación de una composición de detergente en forma de una pastilla, en el que la pastilla incluye una región semi-sólida y un cuerpo de pastilla sólido, en la que la región semi-sólida se refiere a composiciones que son suficientemente sólidas para mantener su forma a temperatura ambiente pero que no son completamente sólidas, **caracterizado** porque una capa barrera formada de un polímero de policarboxilato hidratado está interpuesta entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.
- 25 6. Un método según la reivindicación 5, en el que el polímero de policarboxilato se aplica a la pastilla en mezcla con una sal hidratada, seguido de una etapa de compactación a presión suficiente para provocar una liberación de agua de cristalización de la sal hidratada, de manera que el agua de cristalización así liberada es absorbida por el polímero de policarboxilato para proporcionar una capa barrera formada a partir del polímero de policarboxilato hidratado de ese modo.
- 30 7. Un método según la reivindicación 6, en el que la sal hidratada se selecciona acetatos, sulfatos, carbonatos, sesquicarbonatos, fosfatos, citratos, silicatos, percarbonatos y perboratos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio, y mezclas de los mismos.
- 35 8. Un método según la reivindicación 7, en el que la sal hidratada es un acetato de metal alcalino hidratado, preferiblemente acetato de sodio trihidratado.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende las etapas de:
 - 40 (a) insertar una composición en partículas en un molde de pastillas,
 - (b) insertar una mezcla de un polímero de policarboxilato y una sal hidratada en el molde de pastillas,
 - (c) co-comprimir la composición para formar un cuerpo de pastilla sólido de la composición en partículas compactada y una capa barrera de polímero de policarboxilato hidratado, y
 - 45 (d) preparar una región semi-sólida y aplicarla a la composición de modo que la capa barrera esté interpuesta entre la región semi-sólida y el cuerpo de pastilla sólido.