



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 051**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05077550 .1**  
86 Fecha de presentación : **09.11.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1669438**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2006**

54 Título: **Pastilla de detergente.**

30 Prioridad: **08.12.2004 EP 04078326**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2008**

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

72 Inventor/es: **Krieg, Johannes**

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

ES 2 292 051 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

Pastilla de detergente.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición limpiadora en la forma de pastillas. La invención se refiere también a composiciones limpiadoras en la forma de pastillas, para ser usadas en máquinas lavadoras de telas o lavavajillas.

10 Las composiciones detergentes en forma de pastillas tienen ventajas sobre los productos en polvo en cuanto que no requieren medición y, por tanto, son más fáciles de manejar y suministrar a la carga de lavado.

Las pastillas de una composición limpiadora están hechas generalmente comprimiendo o compactando una cantidad de la composición en forma de partículas.

15 Recientemente ha sido sugerido, por ejemplo, en los documentos EP 1.371.719, EP 1.405.900, EP 1.382.668, EP 1.375.636, EP 1.405.901, EP 1.405.902, EP 1.418.224 y WO 03/104380, preparar pastillas que comprenden una fase blanda y una fase sólida. Sin embargo, estas pastillas requieren la elaboración separada de la fase blanda y la fase sólida, seguida de una etapa de ensamblado y envasado. Esto hace que la elaboración de estas pastillas limpiadoras sea difícil, requiera tiempo y sea costosa.

20 Por lo tanto, es deseable disponer de un procedimiento o formato de producto alternativo que permita la producción económica de una pastilla de detergente que comprenda una fase blanda y una segunda fase de material en forma de partículas compactadas.

25 Otro problema de la producción de pastillas que comprenden una fase blanda y una compactada es la dificultad de conseguir una adherencia adecuada de la fase blanda a la fase compactada de la pastilla. A menudo, estas pastillas de fases múltiples necesitan una capa adhesiva para unir la capa blanda más gelatinosa a la capa sólida compacta.

Han sido sugeridos métodos alternativos para preparar pastillas de fases múltiples sin una capa adhesiva.

30 El documento WO 00/61717 describe la preparación de una pastilla de partículas comprimidas en cuya parte superior se prepara una capa (no comprimida) vertiendo una mezcla de componente no iónico y PEG seguido de un endurecimiento. Esta formulación y su método de preparación es desventajosa porque requiere una etapa de endurecimiento muy larga en el molde de las pastillas, durante la cual el molde de las pastillas no puede ser usado para una producción adicional, aumentando así significativamente el coste de la producción. Además, el molde necesita una limpieza después de ser usado.

35 El documento WO 99/24549 describe una pastilla de detergente que comprende una estructura sólida comprimida y una parte gelatinosa no comprimida dispuestas en un molde de dicha estructura. Este método requiere un molde previamente preparado en la superficie de las pastillas, que incluye etapas extras en el procedimiento y es necesaria también una instalación especial para preparar estos moldes.

45 La solicitud de patente europea en trámite EP 1.516.916 A1, publicada el 23.3.05, describe un método para preparar una pastilla de detergente que comprende una fase comprimida y una fase blanda. La fase blanda es pulverizada sobre la fase comprimida previamente formada. Con el fin de tener un buen cubrimiento superficial, la pulverización incluye la formación de gotitas pequeñas del material líquido y la pulverización tiene que ser hecha exactamente con el fin de evitar problemas de pérdidas y degradaciones. Además, la pulverización puede conducir a veces a la formación de fases blandas no uniformes que hacen que la pastilla sea menos atractiva para los consumidores.

50 Por lo tanto, la presente invención se dirige a proporcionar un procedimiento para la producción de pastillas de limpieza de fases múltiples que comprenden una fase comprimida y una segunda fase preferentemente blanda que proporciona una buena adherencia de la fase blanda a la fase comprimida sin necesidad de un adhesivo entre dichas fases, y sin necesidad de un procedimiento de producción complicado y sin necesidad de muescas o moldes en la superficie de la pastilla, y en el que la fase blanda puede ser fácilmente elaborada, evitando problemas de pérdidas y deterioros.

### Descripción de la figura

60 La figura 1 muestra una pastilla de limpieza de fases múltiples de la invención que comprende una fase sólida (1) y una fase blanda (2) con un recubrimiento (3). La pastilla comprende una superficie superior, una superficie inferior y una periferia formada por el (o los) lado(s) que conecta(n) dichas superficies.

### Sumario de la invención

65 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una pastilla de limpieza que comprende una pluralidad de zonas discretas con composiciones diferentes, en el que al menos una primera zona de la pastilla es una zona sólida de material en forma de partículas compactadas y una segunda zona es una zona blanda, caracterizado porque el método comprende las etapas de a) proporcionar una zona sólida de material en forma de

partículas compactadas, que forman así la primera zona; b) ajustar apretadamente un recubrimiento externo alrededor de la periferia de la primera zona, de forma que dicho recubrimiento se extienda por encima del área superficial de la primera zona, formando así un molde; c) introducir una composición fluida en el molde para formar dicha segunda zona; d) solidificar dicha segunda zona y, opcionalmente, retirar dicho recubrimiento.

5 En un segundo aspecto, la invención se refiere a una pastilla de limpieza que comprende una pluralidad de zonas discretas con composiciones diferentes, de las que al menos una primera zona de la pastilla es una zona sólida de material en forma de partículas compactadas y una segunda zona es una zona blanda, en la que la pastilla comprende un recubrimiento que está apretadamente ajustado alrededor de la periferia de la pastilla, y en la que el recubrimiento está hecho de una película soluble en agua.

### Descripción detallada de la invención

15 El recubrimiento está colocado en los bordes periféricos alrededor de la zona sólida de la pastilla, de modo que el recubrimiento está apretadamente dispuesto alrededor de la pastilla. Para los fines de la invención, “apretadamente ajustado” significa que hay esencialmente nada o muy poco espacio entre el recubrimiento y la pastilla. Preferentemente, el ajuste apretado asegura que normalmente la pastilla está fijada en el recubrimiento y no es posible ningún movimiento de la zona de la pastilla. Adecuadamente, la distancia entre el recubrimiento y la primera zona es entre 0,1 y 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ . Para los fines de la invención, la zona sólida tiene una superficie superior y una inferior y superficies laterales que son sustancialmente perpendiculares a la superficie superior y la inferior. Adecuadamente, las superficies laterales están cubiertas por el recubrimiento. Preferentemente, el recubrimiento está ajustado alrededor de las superficies laterales de la zona sólida, con lo que la superficie superior y la inferior de dicha zona no están sustancialmente cubiertas, como se ilustra en la figura 1.

25 El recubrimiento continúa por encima del área superficial, preferentemente la superficie superior de la primera zona, de forma que el recubrimiento se extiende por encima del área superficial formando así un molde, como se ilustra en la figura 1. Preferentemente, el recubrimiento se extiende entre 0,1 y 20 mm, más preferentemente entre 1 y 10 mm y lo más preferentemente entre 1 y 5 mm por encima de la superficie superior de la primera zona.

30 Después de la aplicación del recubrimiento, es introducido un fluido en el molde formado por dicho recubrimiento, para formar la segunda zona. Para los fines de esta invención, una composición fluida puede ser un líquido o puede tener una consistencia pastosa o de tipo gel. Puede ser, por ejemplo, vertida, dosificada, extruida o pulverizada.

35 Preferentemente, el recubrimiento está hecho de un material de película y es un material sustancialmente uniforme. Estos materiales de películas pueden ser producidos, por ejemplo, por soplado o extensión. Para los fines de la invención, “uniforme” significa que la película tiene sustancialmente la misma composición cuando se compara un trozo de la película con otro trozo de la película distanciado del primer trozo. Sin embargo, la propia película puede consistir en más de una capa. Los materiales adecuados son elastómeros, un material soluble en agua, una hoja contraída y una cinta adhesiva.

40 La hoja contraída es un material que se contrae tras calentar. La ventaja de usar una hoja contraída es la envoltura muy apretada del recubrimiento alrededor de la pastilla, evitando así pérdidas del material fluido entre el recubrimiento y la zona sólida. Además, la aplicación de la hoja no tiene que ser exacta, ya que la hoja se contraerá tras la aplicación de calor y se apretará así por sí misma alrededor de la pastilla.

45 La cinta adhesiva puede ser conveniente ya que la cinta se pega a la zona sólida y, por lo tanto, es fácilmente aplicable. Una cinta adhesiva doble tiene la ventaja adicional de que cuando la pastilla es adicionalmente envasada en un envoltorio, la cinta se pegará también al envoltorio. Cuando la pastilla es usada y el envoltorio es retirado, la cinta es también simultáneamente retirada y no queda ningún residuo de la cinta en la carga de lavado o la máquina lavadora.

55 La película es un material de película soluble en agua. El material soluble en agua tiene la ventaja clara de que la pastilla de fases múltiples puede ser directamente aplicada en el lavado, sin dejar un residuo después del lavado. El grado deseado de solubilización y resistencia puede ser conseguido haciendo coincidir el tipo de material y su grosor, de forma que se consiga el tiempo de solubilización deseado, al mismo tiempo que se mantiene la resistencia deseada. También preferentemente, el material de película es deformable bajo condiciones de calentamiento.

60 Los materiales solubles en agua que pueden ser usados para formar las películas solubles en agua están ampliamente descritos en la bibliografía e incluyen, por ejemplo, poliéster-amidas, poli(alcohol vinílico), copolímeros de alcohol vinílico y metacrilato, poli(óxido de etileno), alginatos, éteres de celulosa como carboximetil-celulosa y metil-celulosa, almidones y derivados de almidón, gelatina y cualquier combinación de estos. Es especialmente preferido el uso de poli(alcohol vinílico).

65 El material soluble en agua está compuesto principalmente por poli(alcohol vinílico) (PVA) o por un copolímero de (alcohol vinílico) y poli(acrilato de metilo) (PVA-PMA). El término “poli(alcohol vinílico)”, como se usa en la presente memoria descriptiva, incluye también poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados. La película soluble en agua puede contener también cantidades menores de plastificantes, antiespumantes, antioxidantes, tensioactivos, perfumes y similares.

## ES 2 292 051 T3

Preferentemente, el grosor de la película antes de la aplicación a la pastilla es de 30 a 150 micrómetros, más preferentemente de 40 a 100 micrómetros, lo más preferentemente de 60 a 90 micrómetros. Después de la aplicación, generalmente el grosor medio será de 10 a 150 micrómetros, más preferentemente de 20 a 100 micrómetros, lo más preferentemente de 30 a 80 micrómetros.

5

Preferentemente, el material fluido que va a ser vertido en el molde tendrá (justo antes del vertido) una viscosidad de 0,1 Pa.s a 12 Pa.s y una tensión de rendimiento de 5 a 80 Pa a una velocidad de cizallamiento de  $21 \text{ s}^{-1}$ . Estas viscosidades pueden ser determinadas, por ejemplo, a través del método descrito en el documento EP 1.032.642.

10

Antes de la introducción de la fase blanda, el material es preferentemente precalentado a una temperatura elevada, por ejemplo, de 50 a 150°C, más preferentemente de 60 a 140°C, lo más preferentemente de 70 a 130°C. El fluido, preferentemente un material fundido líquido, es seguidamente introducido, por ejemplo, vertido o dosificado en el molde formado por el recubrimiento apretadamente ajustado.

15

La solidificación del material fluido puede ser realizada mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, enfriamiento, gelificación o por supresión del cizallamiento. Preferentemente, la solidificación incluye el enfriamiento de la fase fluida, preferentemente a temperatura ambiente.

20

La fase sólida de las pastillas de limpieza según la invención es elaborada preferentemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de insertar una composición en forma de partículas en un molde de pastillas y comprimir la composición en forma de partículas para formar una pastilla comprimida, seguido de la retirada de la pastilla comprimida del molde de pastillas.

25

En una realización preferida de la invención, la composición en forma de partículas es comprimida a una fuerza de 0,1 a 20 kN/cm<sup>2</sup>. Después de la compresión, la pastilla comprimida es preferentemente retirada del molde de pastillas.

Opcionalmente, la superficie superior de la composición comprimida puede ser tratada con uno o más materiales, por ejemplo, barreras, antes de la aplicación de la segunda zona.

30

Después de la solidificación de la composición fluida, el recubrimiento puede permanecer sobre la pastilla o puede ser suprimido. Si el recubrimiento va a ser suprimido, el material fluido es al menos parcialmente solidificado, de forma suficiente para tener una retención de la forma antes de la supresión del recubrimiento.

35

Opcionalmente, la pastilla de la invención puede ser envasada en un material de envase adecuado después de la producción. Puede ser usada ventajosamente una película soluble en agua.

40

El uso del procedimiento de la presente invención tiene varias ventajas, el vertido de la composición líquida en la parte superior de la zona sólida conduce generalmente a una buena adherencia de la fase blanda a la fase comprimida, y puede conducir generalmente a una necesidad reducida o incluso a la ausencia de la necesidad de un adhesivo entre la fase comprimida y la fase blanda. Otras ventajas del procedimiento de la presente invención son que no es necesario un molde metálico caro. Para los recubrimientos que permanecen en la pastilla, las ventajas adicionales son que no son necesarias etapas de limpieza de la instalación de moldeo entre dos pastillas sucesivas y que los tiempos de tratamiento son acortados, ya que no hay necesidad de un tiempo de espera hasta que la fase fluida solidifica antes de que se prepare una siguiente pastilla. Además de ello, la presencia de un recubrimiento alrededor de la pastilla permite la sujeción y el manejo de dicha pastilla sin necesidad de tocar el material detergente.

45

También, las pastillas de limpieza producidas mediante el método de la invención generalmente no necesitan partes entrantes sustanciales en su superficie (por ejemplo, moldes, muescas o cavidades) para retener la fase blanda. Generalmente, la superficie superior de la fase comprimida puede ser sustancialmente lisa, evitando así la necesidad de usar una instalación complicada para producir dicha pastilla y evitando también la debilidad de la pastilla debido a superficies no uniformes.

50

En otra realización preferida, la presente invención se refiere a una pastilla de lavado que comprende una pluralidad de zonas discretas con composiciones diferentes, en la que al menos una primera zona de la pastilla es una zona sólida de material en forma de partículas compactadas y una segunda zona es una zona blanda, en la que la pastilla comprende un recubrimiento que está apretadamente ajustado alrededor de la periferia de la pastilla. Adecuadamente, la distancia entre el recubrimiento y la pastilla es entre 0,1 y 1000  $\mu\text{m}$ . Preferentemente entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ . El recubrimiento está hecho de una película soluble en agua.

60

El recubrimiento alrededor de la pastilla tiene varias ventajas. Las pastillas con un recubrimiento son muy atractivas para los consumidores; el recubrimiento proporciona a la pastilla una apariencia limpia, puede ser evitado un contacto directo entre los materiales de la pastilla y el consumidor y la pastilla es muy estable frente a las roturas y desmenuzamientos.

65

Las zonas de la pastilla de limpieza son posiblemente capas separadas en una pastilla. Preferentemente, la segunda zona cubre un parte sustancial de la superficie superior de la zona sólida, por ejemplo, preferentemente al menos un 65%, más preferentemente un 75%, lo más preferentemente más de 90% o incluso sustancialmente la totalidad de la superficie superior de la primera zona está cubierta por la segunda zona. Para los fines de la invención, la

## ES 2 292 051 T3

expresión “superficie superior” se refiere a la de los lados principales de la pastilla de limpieza que, colocando la pastilla en una superficie lisa, podrían ser clasificados como la superficie superior. Especialmente, la primera zona es adecuadamente una capa de material en forma de partículas compactadas que tiene preferentemente una superficie superior sustancialmente lisa.

5

La primera zona de la pastilla es una zona sólida preparada mediante compresión de una composición en forma de partículas.

Preferentemente, la primera zona tiene un peso de 10 a 50 gramos, más preferentemente de 15 a 40 gramos. Preferentemente, la zona lisa tiene un peso de 0,5 a 15 gramos más preferentemente a 10 gramos, lo más preferentemente 2 a 6 gramos.

En una realización preferida de la invención, la zona sólida de material compactado comprende nada o solamente niveles bajos de tensioactivos. Preferentemente, el nivel de tensioactivos en la primera zona es de menos de 10% en peso (basado en el peso total de la pastilla o incluso menos de 10% en peso basado en el peso de la primera zona), más preferentemente de 0 a 9% en peso, lo más preferentemente de 1 a 8% en peso.

Aunque la zona sólida puede comprender materiales tensioactivos, esta zona comprende preferentemente ingredientes de la pastilla distintos de los tensioactivos. Ejemplos de estos ingredientes son, por ejemplo, aglutinantes, sistemas de blanqueo, enzimas, etc. Preferentemente, los mejoradores de la detergencia en la pastilla están presentes predominantemente en la zona sólida. Preferentemente, el sistema de blanqueo está presente predominantemente en la zona sólida. Preferentemente, las enzimas están presentes predominantemente en la zona sólida. Para los fines de esta invención, salvo que se establezca otra cosa, la expresión “predominantemente presente” se refiere a una situación en la que al menos un 90% en peso de un ingrediente está presente en una zona, más preferentemente más de 98% en peso, lo más preferentemente de forma sustancial un 100% en peso.

La segunda zona de la pastilla es una zona blanda. Para los fines de esta invención, la expresión “fase blanda” se refiere a composiciones que por una parte son suficientemente sólidas para retener su forma a temperatura ambiente y, por otra parte, son blandas en apariencia. Las texturas blandas son generalmente de porosidad baja o nula y tienen, a una distancia normal de observación, la apariencia de una fase continua, por ejemplo, al contrario que una apariencia porosa y en forma de partículas de un material en forma de partículas compactadas. Sin embargo las zonas blandas verdaderas pueden tener pequeñas irregularidades en su superficie superior provocadas, por ejemplo, por una solidificación no uniforme o por la inclusión de pequeñas burbujas de aire en la zona. Sin embargo, generalmente la zona es todavía blanda en apariencia y es claramente distinguible de la apariencia generalmente no uniforme de los materiales en forma de partículas compactadas.

Preferentemente la segunda zona es al mismo tiempo una zona lisa y una zona semi-sólida. Para los fines de esta invención, el término “semi-sólida” se refiere a composiciones que por una parte son suficientemente sólidas para mantener su forma a temperatura ambiente, pero que tampoco son completamente sólidas.

Un ensayo adecuado para comprobar si una composición puede ser considerada semi-sólida puede ser descrito como sigue:

Una pastilla cilíndrica con un diámetro de 45 mm y una altura de 20 mm es comprimida radialmente entre las placas de una máquina de ensayo de materiales hasta que la pastilla se rompe. En la posición de partida las placas entran en contacto con la pastilla pero no se aplica ninguna fuerza a la misma. Es aplicada una fuerza, para comprimir la pastilla, y la de la velocidad vertical de la placa superior es de 25 mm/minuto. La máquina de ensayo mide la fuerza aplicada (F), y también el desplazamiento (x) de las placas una hacia otra a medida que la pastilla es comprimida. La distancia (y) entre las placas antes de que se aplique la fuerza, que es el diámetro de la pastilla, es también conocida. En el fallo, la pastilla se rompe y cae la fuerza aplicada necesaria para mantener el desplazamiento. La medición es interrumpida cuando la fuerza aplicada necesaria para mantener el desplazamiento ha caído en un 25% desde su valor máximo. Es medido también el desplazamiento en el fallo ( $x_f$ ).

Puede hacerse un gráfico de la fuerza (x) frente al desplazamiento (x). La fuerza máxima es la fuerza en el fallo ( $F_f$ ). La energía de rotura es el área bajo el gráfico de la fuerza frente al desplazamiento, hasta el punto de rotura, y viene dada por la ecuación:

60

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

65

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

## ES 2 292 051 T3

Las composiciones semi-sólidas están caracterizadas por una relación de  $F_f$  a  $E_b$  de menos de 1,0 más preferentemente de 0,1 a 0,9, lo más preferentemente de 0,2 a 0,6, mientras que las pastillas tradicionales de materiales en forma de partículas compactadas están caracterizadas generalmente por una relación de  $F_f$  a  $E_b$  de más de 1, más generalmente más de 1,25 o incluso más de 1,5 hasta, por ejemplo, 6.

5 Preferentemente la segunda zona tiene un grosor medio de 0,5 a 5 mm, más preferentemente 1 a 4 mm, por ejemplo 1,5 a 3 mm.

10 En una realización ventajosa de la invención, la segunda zona blanda o semi-sólida comprende de 40-100% en peso de tensioactivos (basados en el peso total de la segunda zona), más preferentemente de 50-95% en peso, lo más preferentemente la segunda zona está constituida predominantemente por tensioactivo, por ejemplo, más de 60% en peso, por ejemplo, 70 a 90% en peso. Se ha encontrado que la combinación de una zona blanda o semi-sólida separada y estos niveles elevados de tensioactivos proporcionan a la pastilla propiedades dispersantes y limpiadoras muy buenas.

15 Preferentemente, el peso total de tensioactivos en la segunda zona es de 0,5 a 10 gramos, más preferentemente de 1 a 5 gramos.

20 Preferentemente, los tensioactivos en la segunda zona comprenden una combinación de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos y no jabonosos en una relación en peso de 5:1 a 1:5, más preferentemente 3:1 a 1:3, más preferentemente 2:1 a 1:2. Otros tensioactivos, por ejemplo, los tensioactivos catiónicos, pueden estar igualmente presentes, por ejemplo, a un nivel de 0,1 a 10% en peso basado en el peso de la parte blanda o semi-sólida. También ventajosamente, la zona blanda o semi-sólida puede comprender jabón, por ejemplo aun nivel de 0,1 a 10% en peso basado en el peso de la parte blanda o semi-sólida.

25 También, ventajosamente, la segunda zona de la pastilla puede comprender materiales diluyentes, por ejemplos, polietilenglicol, mono-propilenglicol o di-propilenglicol. Preferentemente, el nivel de estos diluyentes es de 0 a 40% en peso, más preferentemente 2 a 30, lo más preferentemente 10-25% en peso basado en el peso de la zona.

30 La segunda fase comprende preferentemente nada o solamente niveles bajos de agua. Preferentemente, el nivel de agua es de menos de 20% en peso basado en el peso de fase, más preferentemente menos de 15% en peso, lo más preferentemente de 5 a 12% en peso. Lo más preferentemente la segunda fase está sustancialmente exenta de agua, lo que significa que aparte de los bajos niveles de humedad (por ejemplo, para neutralizar o en forma de agua cristalina) no está presente agua añadida adicional.

35 La descripción anterior de la pastilla ha sido proporcionada con referencia a una pastilla constituida por dos zonas. Sin embargo, debe entenderse que cada una de las zonas puede estar compuesta por un número limitado de zonas discretas.

40 Además de la zona blanda y la zona compactada sólida, las pastillas de limpieza de la invención pueden comprender opcionalmente zonas adicionales, por ejemplo, la pastilla puede estar parcial o completamente revestida.

45 Una pastilla de esta invención puede estar destinada para ser usada en una máquina lavavajillas. Esta pastilla es probable que contenga tensioactivo en una concentración baja como 0,5 a 12% en peso basado en la pastilla completa, aunque pueden ser usadas concentraciones superiores que varíen en un intervalo hasta 10% en peso. Esta pastilla contendrá normalmente sales, por ejemplo por encima de 60% en peso, a menudo por encima de 85% en peso de la pastilla.

50 Las sales solubles en agua normalmente usadas en las composiciones para máquinas lavavajillas son fosfatos (incluidos fosfatos condensados), carbonatos y silicatos, generalmente en forma de sales de metales alcalinos. Las sales de metales alcalinos solubles en agua seleccionadas ente fosfatos, carbonatos y silicatos pueden proporcionar 60% en peso o más de una composición para lavavajillas.

55 Otra posibilidad preferida es que una pastilla de esta invención esté destinada para un lavado de telas. En este caso la pastilla es probable que contenga al menos 2% en peso, probablemente al menos 5% en peso, hasta 40 ó 50% en peso de tensioactivo basado en la pastilla completa, y de 5 a 80% en peso de mejorador de la detergencia, basado en la pastilla completa.

Las pastillas según la invención pueden ser colocadas en una bandeja de suministro o, preferentemente, de forma directa con la carga de lavado en el tambor de la máquina lavadora.

60 Se expondrían seguidamente en detalle materiales que pueden ser usados en las pastillas de esta invención.

### *Compuestos Tensioactivos*

65 Las composiciones que son usadas en las pastillas de la invención contendrán uno o más tensioactivos detergentes. En una composición para el lavado de telas, estos proporcionan preferentemente de 5 a 50% en peso de la composición global de la pastilla, más preferentemente de 8 ó 9% en peso de la composición global hasta 40% o 50% en peso. El tensioactivo puede ser aniónico (jabonoso o no jabonoso), catiónico, de iones híbridos, anfótero, no iónico o una combinación de estos.

## ES 2 292 051 T3

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

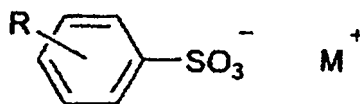
Los tensioactivos aniónicos sintéticos (es decir, no jabonosos) son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen alquilbenceno-sulfonatos, particularmente (alquilo lineal)-benceno-sulfonato de sodio que tiene una longitud de la cadena alquílica de C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; olefino-sulfonatos; alcano-sulfonatos; dialquil-sulfosuccinatos y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos.

Un alquil-sulfato primario que tiene la fórmula



en la que R es una cadena de alquilo o alqueno de 8 a 18 átomos de carbono, especialmente 10 a 14 átomos de carbono y M<sup>+</sup> es un catión solubilizante, es comercialmente importante como un tensioactivo aniónico.

El (alquilo lineal)-benceno-sulfonato de fórmula



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

Frecuentemente, este (alquilo lineal)-benceno-sulfonato o (alquilo primario)-sulfato de la fórmula anterior, o una mezcla de los mismos, será el tensioactivo aniónico deseado y puede proporcionar 75 a 100% en peso de cualquier tensioactivo no jabonoso aniónico en la composición.

En algunas formas de esta invención, la cantidad de tensioactivo aniónico no jabonoso se sitúa en un intervalo de 5 a 20% en peso de la composición de la pastilla.

Puede ser deseable también incluir uno o más jabones de ácidos grasos. Estos son preferentemente jabones de sodio derivados de ácidos grasos que se producen de forma natural, por ejemplo, los ácidos grasos de aceite de coco, sebo vacuno, aceite de girasol o de semilla de colza hidrogenado.

Los compuestos tensioactivos no iónicos adecuados que pueden ser usados 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 alquil-fenoles con óxidos de alqueno, especialmente óxido de etileno.

Los compuestos de tensioactivos no iónicos específicos son condensados de (alquil C<sub>8-22</sub>)-fenol-óxido de etileno, los productos de condensación de alcoholes primarios o secundarios de C<sub>8-20</sub> alifáticos, lineales o ramificados, con óxido de etileno y productos preparados por la condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etileno-diamina.

Son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes primarios y secundarios de C<sub>9-11</sub> y C<sub>12-15</sub> etoxilados con una media de 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

En algunas pastillas para el lavado de telas de esta invención, la cantidad de tensioactivo no iónico se sitúa en un intervalo de 4 a 40%, mejor 4 ó 5 a 30% en peso de la pastilla completa.

Muchos tensioactivos no iónicos son líquidos. Estos pueden ser absorbidos sobre partículas de la composición.

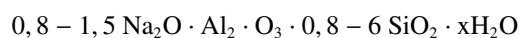
En una pastilla para máquina lavavajillas el tensioactivo puede ser completamente no iónico, en una cantidad por debajo de 5% en peso de la pastilla completa, aunque es conocido incluir algún tensioactivo aniónico y usar hasta 10% en peso de tensioactivo en total.

### *Mejorador de la detergencia*

Una composición que es usada en las pastillas de la invención contendrá de 5 a 80%, más habitualmente 15 a 60% en peso de un mejorador de la detergencia. Este puede ser proporcionado completamente por materiales solubles en agua, o puede ser proporcionado en gran parte o incluso completamente por un material insoluble en agua con propiedades de ablandamiento del agua. El mejorador de la detergencia insoluble en agua puede estar presente como 5 a 80% en peso, mejor 5 a 60% en peso de la composición.

## ES 2 292 051 T3

Los aluminosilicatos de metales alcalinos son altamente favorables como mejoradores de la detergencia insolubles en agua y aceptables para el medio ambiente para el lavado de telas. Los aluminosilicatos de metales alcalinos (preferentemente sodio) pueden ser cristalinos o amorfos o mezclas de los mismos, que tienen la fórmula general:



Estos materiales contienen algo de agua unida (indicada como "xH<sub>2</sub>O") y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> (en la fórmula anterior). Los materiales tanto amorfos como cristalinos pueden ser preparados fácilmente mediante una reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como es ampliamente descrito en la bibliografía.

Los mejoradores de la detergencia de intercambio de iones de aluminosilicato de sodio cristalinos adecuados son descritos, 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 y disponibles en el comercio, la nueva zeolita P descrita y reivindicada en el documento EP 384070 (Unilever) y sus mezclas.

Supuestamente un mejorador de la detergencia insoluble en agua podría ser un silicato de sodio en capas como se describe en el documento US 4664839. El NaSKS-6 es la marca registrada para un silicato cristalino en capas comercializado por la empresa Hoeschst (comúnmente abreviado, "SKS-6"). El NaSKS-6 tiene la morfología delta-Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> de un silicato en capas. Puede ser preparado mediante métodos como se describe en los documentos DE-A-3.417.649 y DE-A-3.742.043. Pueden ser usados otros silicatos en capas, 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, preferentemente 2 e y es un número de 2 a 20, preferentemente 0.

Los mejoradores de la detergencia inorgánicos que contienen fósforo solubles en agua incluyen los ortofosfatos, metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos de metales alcalinos. Ejemplos específicos de mejoradores de fosfatos inorgánicos incluyen tripolifosfatos, ortofostatos y hexametafosfatos de sodio y potasio.

Los mejoradores de la detergencia solubles en agua que no son de fósforo pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los mejoradores de la detergencia inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de metal alcalino (generalmente sodio); mientras que los mejoradores de la detergencia orgánicos incluyen polímeros de policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros acrílicos/maleicos y fosfonatos acrílicos, policarboxilatos monómeros como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono-, di- y tri-succinatos de glicerol, carboxiloximetilosuccinatos, carboximetiloximatonatos, dipicolinatos e hidroxietiliminodiacetatos.

Al menos una zona (preferentemente la zona sólida) de una pastilla para el lavado de telas incluye preferentemente polímeros de policarboxilatos, más especialmente poliacrilatos y copolímeros acrílicos/maleicos, que pueden actuar como mejoradores de la detergencia e inhibir también los depósitos no deseados sobre la tela desde el líquido de lavado.

### *Sistema de blanqueo*

Las pastillas según la invención pueden contener un sistema de blanqueo en al menos una zona de una pastilla, preferentemente en la zona blanda. Este comprende preferentemente uno o más compuestos blanqueadores de peroxígeno, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden ser empleados conjuntamente con activadores para mejorar la acción blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. Si está presente cualquier compuesto de peroxígeno, la cantidad es probable que se sitúe en un intervalo de 10 a 25% en peso de la composición.

Las persales inorgánicas preferidas son monohidrato y tetrahidrato de perborato de sodio y percarbonato de sodio, ventajosamente empleadas junto con un activador. Los activadores de blanqueo, también denominados precursores de blanqueo, han sido ampliamente descritos en la técnica. Ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo, tetraacetilileno-diamina (TAED), actualmente en un uso comercial ampliamente extendido conjuntamente con perborato de sodio y precursores de ácido perbenzoico. Son también de interés los activadores de blanqueo de amonio cuaternario y fosfonio descritos en los documentos US 4751015 y US 4818426 (Lever Brothers Company). Otro tipo de activador de blanqueo que puede ser usado, 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 puede incluir también un estabilizador de blanqueo (secuestrante de metales pesados) como etilendiamino-tetrametileno-fosfonato y dietilentriamino-pentametileno-fosfonato.

Como se indicó anteriormente, si está presente un blanqueador y es un blanqueador de peroxígeno inorgánico insoluble en agua, la cantidad puede ser de 10% a 25% en peso de la composición.

*Otros ingredientes Detergentes*

Las pastillas de limpieza de la invención pueden contener también preferentemente en la zona blanda una de las enzimas de detergencia bien conocidas en la técnica por su capacidad para degradar y ayudar a la supresión de diversas suciedades y manchas. Las enzimas adecuadas incluyen las diversas proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y sus mezclas, que están diseñadas para suprimir una diversidad de suciedades y manchas de las telas. Ejemplo de proteasas adecuadas son Maxatase (marca registrada) suministrada por la empresa Gist-Brocades N.V., Delft, Holanda y Alcalase (marca registrada) y Savinase (marca registrada) suministrada por la empresa Novo Industri A/A, Copenhage, Dinamarca. Las enzimas de detergencia son comúnmente empleadas en la forma de gránulos o aglomerados, opcionalmente con un revestimiento protector, en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3,0% en peso de la composición; y estos gránulos o aglomerados no presentan problemas con respecto a la compactación para formar una pastilla.

Las pastillas de detergentes de la invención pueden contener también (preferentemente en la zona sólida) un agente de contraste (abrillantador óptico), por ejemplo, Tinopal (marca registrada) DMS o Tinopal CBS disponibles en la empresa Ciba-Geigy AG, Basilea, Suiza. El Tinopal DMS es 4-4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-5-triazin-6-ilamino)-estilbeno-disulfonato de disodio; y Tinopal CBS es 2,2'-bis-(fenil-estiril)-disulfonato de disodio.

Es ventajosamente incluido un material antiespumante (preferentemente en la zona sólida), especialmente si una pastilla de detergente está destinada principalmente para ser usada en máquinas lavadoras automáticas de tipo de tambor de carga frontal. Los materiales antiespumantes adecuados están habitualmente en forma granular, como se describe en el documento EP 266863 A (Unilever). Estos gránulos antiespumantes comprenden normalmente una mezcla de aceite de silicona, vaselina de petróleo, sílice hidrófoba y alquil-fosfato como material activo antiespumante, absorbido en un material portador inorgánico basado en carbonato de sodio, poroso y absorbido en agua. Los gránulos de antiespumante pueden estar presentes en una cantidad hasta 5% en peso de la composición.

Puede ser deseable también que una pastilla de limpieza de la invención incluya una cantidad de un silicato de metal alcalino, particularmente orto-, meta- o di-silicato de sodio. La presencia de estos silicatos de metales alcalinos a niveles, por ejemplo, de 0,1 a 10% en peso puede ser ventajosa para proporcionar una protección contra la corrosión de las partes metálicas en las máquinas lavadoras, aparte de proporcionar alguna medida de mejora de la detergencia y proporcionar ventajas de tratamiento en la elaboración del material en forma de partículas que es compactado en forma de pastillas.

Una pastilla para el lavado de telas generalmente no contendrá más de 15% en peso de silicato. Una pastilla para una máquina lavavajillas contendrá a menudo más de 20% en peso de silicato. Preferentemente, el silicato está presente en la primera zona de la pastilla.

Otros ingredientes que pueden ser opcionalmente empleados en una zona de un detergente para el lavado de telas de la pastilla de la invención (preferentemente la zona sólida) incluyen agentes anti-redepósito como carboximetilcelulosa de sodio, polivinilpirrolidona de cadena lineal y los éteres de celulosa como metil-celulosa y etil-hidroxiethyl-celulosa, agentes suavizantes de telas, secuestrantes de metales pesados como EDTA, perfumes y colorantes o partículas coloreadas.

Otros ingredientes que pueden ser opcionalmente usados en las pastillas de la invención, preferentemente en la zona blanda, son adyuvantes de dispersión. Ejemplos de adyuvantes de dispersión adecuados son polímeros hinchables en agua (por ejemplo, SCMC), materiales altamente solubles (por ejemplo, citrato de sodio, carbonato de potasio o acetato de sodio) o tripolifosfato de sodio con preferentemente al menos 40% de la forma anhidra de la fase I.

*Tamaño y distribución de partículas*

La zona sólida de una pastilla de limpieza de esta invención es preferentemente una matriz de partículas compactadas.

Preferentemente, la composición en forma de partículas tiene un tamaño medio de partículas en el intervalo de 200 a 2000  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 250 a 1400  $\mu\text{m}$ . Las partículas finas, más pequeñas que 180  $\mu\text{m}$  o 200  $\mu\text{m}$ , pueden ser eliminadas tamizando antes de la formación de las pastillas, si se desea, aunque se ha observado que esto no siempre es esencial.

Aunque la composición en forma de partículas de partida puede tener en principio cualquier densidad aparente, la presente invención es especialmente relevante para zonas sólidas preparadas mediante la compactación de polvos de densidad aparente relativamente elevada, debido a su mayor tendencia a exhibir problemas de disgregación y dispersión. Estas zonas sólidas tienen la ventaja, en comparación con una pastilla derivada de un polvo de baja densidad aparente, de que una dosis dada de composición puede ser presentada de forma de una pastilla más pequeña.

Por tanto, la composición en forma de partículas de partida puede tener adecuadamente una densidad aparente de al menos 400 g/litro, preferentemente al menos 500 g/litro y quizás al menos 600 g/litro.

## ES 2 292 051 T3

La maquinaria de formación de pastillas capaz de llevar a cabo la elaboración de la zona sólida de la invención es conocida, por ejemplo, están disponibles prensas adecuadas para pastillas en la empresa 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, que pueda permitir que se consiga una resistencia adecuada con menos presión aplicada durante la compactación. Con el fin de llevar a cabo la formación de pastillas a una temperatura que este por encima de la ambiente, la composición en forma de partículas es suministrada preferentemente a la maquinaria de formación de pastillas a una temperatura elevada. Naturalmente, esto suministrará calor a la maquinaria de formación de pastillas, pero la maquinaria puede ser calentada también de algún otro modo.

El tamaño de una pastilla variará adecuadamente en el intervalo de 10 a 160 gramos, preferentemente de 15 a 60 g, dependiendo de las condiciones del uso previsto, y de si representa una dosis para una carga media en una máquina lavadora de telas o lavavajillas o una parte fraccionada de esta dosis. Las pastillas pueden ser de cualquier forma. Sin embargo, para una mayor facilidad de envasado, son preferentemente bloques de sección transversal sustancialmente uniforme, como cilindros o cuboides. La densidad global de una pastilla se sitúa preferentemente en un intervalo de 1040 o 1050 g/litro hasta 1600 g/litro.

Preferentemente, el diámetro de la zona sólida es sustancialmente igual al diámetro de la zona blanda. Para los fines de la invención, "sustancialmente el mismo diámetro" significa que el diámetro de la primera fase difiere en menos de 5 mm con respecto al diámetro de la segunda fase, más preferentemente menos de 3 mm o incluso menos de 1 mm.

### Ejemplo

Se preparó un polvo de detergente de la siguiente composición, granulando previamente los ingredientes de los gránulos, seguido de una dosificación posterior del resto de los ingredientes

<i>Ingrediente</i>	<i>Partes en peso</i>
<b>Gránulos</b>	
Na-las	1,1
No iónico 7EO	0,5
Jabón (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	0,1
Zeolita A24	2,4
NaAc · 3H <sub>2</sub> O	0,3
Sosa ligera	0,4
SCMC (68%)	0,1
Humedad/componentes menores	0,4
<b>Dosificación posterior</b>	
EAG (17% silicona)	3,0
Agente de contraste (15%)	2,2
STP HPA	28,3
STP LV	34,0
Disilicato de Na (80%)	3,8
TAED (83%)	4,3
Percarbonato	16,9
Dequest 2047	1,9
Componentes menores/enzimas/color	hasta 100

## ES 2 292 051 T3

Las pastillas se prepararon como sigue:

Se insertaron 25 gramos del polvo en una matriz de 45 mm de una máquina de formación de pastillas, seguido opcionalmente de una etapa de alisamiento, el material se comprimió a 6 KN/cm<sup>2</sup> en forma de una única pastilla, seguido de la expulsión de la pastilla.

Se cortó una pieza de tipo cinta a partir de una lámina de película de PVA. Está "cinta" tenía una altura que era ligeramente mayor que la altura de la fase sólida; en este caso la altura de la cinta era de aproximadamente 2 cm. La longitud de la cinta era un poco mayor que la circunferencia o periferia de la pastilla para proporcionar una superposición para pegar la cinta conjuntamente en forma de un recubrimiento. La longitud de la cinta era de aproximadamente 14,5 cm. La cinta fue plegada en una forma circular, como un recubrimiento periférico, y los extremos fueron conjuntamente pegados con agua. El diámetro del recubrimiento era aproximadamente 2 mm más pequeño que el diámetro de la pastilla, para obtener un ajuste apretado del recubrimiento alrededor de la pastilla. El recubrimiento fue estirado y colocado alrededor de la pastilla de forma que el borde inferior del recubrimiento estuviera a la misma altura que la parte inferior de la pastilla, y la parte superior del recubrimiento se extendiera 3-6 mm por encima de la superficie superior de la pastilla. Después de la liberación, el recubrimiento se contrajo hasta un diámetro más pequeño y se aplicó apretadamente como envoltorio alrededor de la periferia de la fase sólida para formar un molde.

Se prepararon composiciones fluidas mezclando los siguientes ingredientes

<i>Ingrediente</i>	<i>Partes en peso</i>
Na-las	39,1
No iónico 7EO	33,5
Jabón (C <sub>12</sub> )	7,3
Monopropilenglicol	Hasta 100

La mezcla se calentó a 80°C para proporcionar una composición líquida fundida. Se dosificaron 5 gramos del líquido fundido en el molde formado por el recubrimiento para formar una capa de aproximadamente 3 mm. El líquido fundido se dejó solidificar durante 2 a 3 minutos.

Las pastillas preparadas según los métodos anteriores proporcionan una buena adherencia de la parte blanda o semi-sólida al resto de la pastilla, evitando así la necesidad de usar materiales adhesivos. Además de ello, las pastillas de la invención muestran una rápida dispersión de la zona de polvos compactados durante el procedimiento de lavado, permitiendo con ello la temprana liberación, por ejemplo, de los componentes mejoradores de la detergencia en el líquido de lavado. La parte blanda muestra una dispersión retardada, proporcionando así los tensioactivos en una etapa posterior durante el procedimiento de lavado.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para preparar una pastilla de limpieza, que comprende una pluralidad de zonas discretas con composiciones diferentes, en el que al menos una primera zona de la pastilla es una zona sólida de material en forma de partículas compactadas y una segunda zona es una zona blanda, **caracterizado** porque el método comprende las etapas de

- 10 a) proporcionar una sólida de material en forma de partículas compactadas, que forma así la primera zona;
- 10 b) ajustar apretadamente un recubrimiento externo alrededor de la periferia de la primera zona, en que dicho recubrimiento se extiende por encima del área superficial de la primera zona, formando así un molde;
- 15 c) introducir una composición fluida en el molde para formar la segunda zona;
- 15 d) solidificar dicha segunda zona;
- 15 e) opcionalmente, retirar dicho recubrimiento.

20 2. Un método según la reivindicación 1, en el que la primera zona está sustancialmente exenta de muescas, moldes y cavidades.

25 3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha composición fluida que es introducida en el molde es una composición fundida y tiene preferentemente una temperatura de 50 a 150°C, más preferentemente de 70 a 150°C.

30 4. Una pastilla de limpieza, que comprende una pluralidad de zonas discretas con composiciones diferentes, en la que al menos una primera zona de la pastilla es una zona sólida de material en forma de partículas compactadas y una segunda zona es una zona blanda, en que la pastilla comprende un recubrimiento que está apretadamente ajustado alrededor de la periferia de la pastilla y en que el recubrimiento está hecho de una película soluble en agua.

5. Una pastilla de limpieza según la reivindicación 4, o un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la distancia entre el recubrimiento y la pastilla es entre 0,1 y 1000  $\mu\text{m}$ .

35 6. Una pastilla de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, o un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la película soluble en agua es poli(alcohol vinílico) (PVA) o un copolímero de poli(alcohol vinílico) y poli(acrilato de metilo) (PVA-PMA).

40 7. Una pastilla de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, o un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que la segunda zona comprende 40-100% en peso de tensioactivos.

8. Una pastilla de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, o un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una capa de barrera entre la primera zona y la segunda zona.

45 9. Uso de una pastilla de limpieza según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, para el lavado de telas o lavado mecánico de vajillas.

50

55

60

65

Fig.1.

