



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 301**

51 Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99917921 .1**
96 Fecha de presentación : **26.03.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1071742**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.01.2001**

54 Título: **Composiciones detergentes y suavizantes de agua.**

30 Prioridad: **15.04.1998 GB 9807992**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

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

72 Inventor/es: **Gordon, James William**

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

ES 2 311 301 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).

ES 2 311 301 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones detergentes y suavizantes de agua.

5 Esta invención se refiere a composiciones en la forma de pastillas, que contienen un agente suavizante de agua. Estas pastillas pueden ser realizadas en forma de composiciones detergentes para ser usadas en el lavado de telas, o como pastillas suavizantes de agua, que podrían ser usadas en el lavado de telas junto con una composición que contiene un componente activo detergente o podría ser usada posiblemente en otras aplicaciones, por ejemplo, en una máquina lavavajillas como un producto anti-incrustaciones.

10 Las composiciones detergentes en forma de pastillas se describen, por ejemplo, en los documentos GB 911204 (Unilever), US 3953350 (Kao), JP 60-1500A (Lion), JP 6P-135497A (Lion) y JP 60-135498A (Lion), y son vendidas comercialmente. Las pastillas tienen diversas ventajas sobre otros productos en polvo: no requieren medición y, por tanto, son más fáciles de manejar y suministrar en la carga de lavado y son más compactas, facilitando así un almacenamiento más económico.

15 Las pastillas de detergentes se preparan generalmente comprimiendo o compactando un polvo de detergente, que incluye un componente activo de detergente y un mejorador de la detergencia. El documento EP-A-522766 explica que se han encontrado dificultades para proporcionar pastillas que tengan una resistencia adecuada cuando están secas, aunque se dispersen y disuelvan rápidamente cuando son añadidas al agua de lavado. El problema ha mostrado ser especialmente difícil con composiciones que contienen un aluminosilicato insoluble como mejorador de la detergencia, pero el problema surge también con pastillas que contienen tripolifosfato de sodio como el mejorador de la detergencia.

20 Este documento anterior expone que al menos algunas partículas de la composición deben estar revestidas con un aglutinante que ayude a mantener junta la pastilla y permita que se prepare una pastilla usando una presión de compactación inferior. El aglutinante puede funcionar también como un disgregante.

25 El documento EP-A-482627 expone que una composición detergente para una compactación en forma de pastilla con solubilidad mejorada debe incluir carbonato de potasio junto con un tensioactivo no iónico.

30 El documento EP-A-711827 expone que la velocidad de disgregación de las pastillas puede ser mejorada incluyendo un citrato altamente soluble en agua. Las composiciones de pastillas ilustradas en ese documento incluyen dihidrato de citrato de sodio y también polietilenglicol como un mejorador de la detergencia polímero orgánico. Este documento también menciona que se puede incluir acetato de sodio en una composición como un lubricante para ayudar a la formación de pastillas. No es citado el trihidrato de sodio. La cantidad de lubricante no se establece, pero sería apropiado incluir solamente una pequeña cantidad.

35 El documento WO 90/02165 menciona una gama de materiales que incluye trihidrato de acetato de sodio como adyuvante de la formación de pastillas, preferentemente usado en un pequeño porcentaje de la composición y, preferentemente, de tamaño de partículas fino. Se atribuye una gama de posibles funciones a estos adyuvantes de la formación de pastillas.

40 El documento EP-A-838519 no publicado previamente describe que se puede preparar una pastilla de una composición en forma de partículas compactadas que contiene un agente suavizante de agua para que se disgregue más rápidamente en el momento de uso incorporando en la pastilla, mezclada con el agente suavizante de agua, una sustancia seleccionada entre trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas.

45 El documento WO 91/12828 describe una composición y un método para adsorber olores, en el que un sustrato o zona que exhibe olores no deseables es tratado con una composición para reducir los olores que incluye cantidades de ácido cítrico y una sal de ácido cítrico y un agente anti-apelmazamiento, en el que el agente anti-apelmazamiento es una mezcla sales de sodio de mono- y di-metil-naftaleno-sulfonato.

50 El documento US 4.839.086 describe composiciones para el tratamiento y la regeneración de lechos de resinas de intercambio iónico normalmente usadas en sistemas suavizantes de agua para aplicaciones domésticas o industriales. Las composiciones incluyen cantidades de ácido cítrico y una sal de ácido cítrico como citrato de sodio o potasio, y preferentemente también un agente anti-apelmazante seleccionado entre el grupo que consiste en naftaleno-sulfonatos sustituidos con alquilo.

55 Sin embargo, se ha encontrado ahora que cuando estas sales disgregantes son manejadas a una escala industrial, tienen una tendencia a apelmazarse en forma de grumos incluso aunque sean sólidos cristalinos sencillos. Se ha encontrado que este problema, que se cree que no ha sido previamente reconocido, puede ser reducido aplicando un material en forma de partículas finalmente divididas al exterior de los cristales. Además de ello, se retiene sustancialmente la ventaja de una velocidad de disgregación mejorada.

60 Consecuentemente, en un primer aspecto, esta invención proporciona un procedimiento para la producción de una pastilla de una composición en forma de partículas compactadas, mezclando

(i) un agente suavizante de agua, y

ES 2 311 301 T3

(ii) una sal cristalina soluble en agua seleccionada entre dihidrato de citrato de sodio, trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas, y compactar la composición mixta resultante en forma de pastillas o zonas de las pastillas, caracterizado por la presencia de partículas de otra sustancia en la superficie de los cristales de dicha sal cristalina (ii) antes de mezclarse con el agente suavizante de agua (i), en el que dicha otra sustancia es un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o aluminosilicato de sodio.

El procedimiento puede incluir una etapa de aplicación de partículas de material a la superficie de cristales de la sal cristalina. Sin embargo, esto se puede llevar a cabo por el fabricante de esa sal, en el lugar y el momento de su producción, antes del transporte al lugar en el que se preparan las pastillas mediante mezcla y compactación.

En las pastillas de la presente invención y, análogamente, en las composiciones en forma de partículas preparadas mezclando los materiales de ingredientes (i), (ii) y opcionalmente otros materiales (iii) preparatorios para una compactación en forma de pastillas, la cantidad de agente suavizante de agua será generalmente al menos un 15% en peso de la composición. Dependiendo de la función a la que estén destinadas las pastillas, la cantidad puede variar en un intervalo hasta 90 o 93% en peso. En formas significativas de esta invención, hay al menos un 15% en peso de la composición de un agente suavizante de agua insoluble en agua.

La cantidad del ingrediente (ii), es decir, dihidrato de citrato de sodio, trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio o una mezcla de ellos, puede ser al menos un 7% en peso de la composición, a menudo al menos 10% o 13% en peso. Generalmente no sobrepasará un 35% en peso de la composición y frecuentemente no sobrepasará un 25% o 30% en peso de la composición.

En otro aspecto, esta invención proporciona el uso de cristales de trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio o una mezcla de ellos, que portan partículas de otra sustancia en la superficie de los cristales de dicha sal, en el que dicha otra sustancia es un carbonato de metal alcalino, en una pastilla de composición en forma de partículas compactadas o una zona de la misma, para aumentar la disgregación de la pastilla en agua.

El trihidrato de acetato de sodio y el acetato de potasio son preferidos sobre el dihidrato de citrato de sodio. Aunque el acetato de potasio es muy eficaz, es higroscópico. Se ha encontrado que es más fácil usar trihidrato de acetato de sodio que es por tanto el material preferido. Si se usa una mezcla de estos materiales, es preferido que el trihidrato de acetato de sodio proporcione al menos un 5% en peso de la composición que sea compactada en forma de una pastilla o zona de una pastilla.

Es altamente preferido que los cristales de dihidrato de citrato de sodio, trihidrato de acetato de sodio y/o acetato de potasio tengan un tamaño medio de partículas de por encima de 250 μm , preferentemente por encima de 300 μm (0,3 mm), mejor, por encima de 500 μm (0,5 mm) para facilitar el manejo antes y durante la compactación. El tamaño de cristales tendrá probablemente un valor medio de menos de 2 mm, preferentemente menos de 1 mm. La cantidad de estas partículas es preferentemente al menos 7%, mejor al menos 10% o 13% del peso de la composición.

Adecuadamente, el material en la superficie de los cristales tiene un tamaño de partículas más pequeño que los cristales. El tamaño medio de partículas de este material puede ser de no más de 180 μm o 100 μm . Con algunos materiales, el tamaño medio de partículas puede ser de no más de 20 μm y puede ser de no más de 10 μm o 5 μm , especialmente si es insoluble en agua. Por tanto, el material en la superficie de los cristales puede tener un tamaño medio de partículas que no sea de más de una décima o una decimotercera parte del tamaño medio de los cristales.

Se ha encontrado que un cierto número de sustancias son adecuadas para ser aplicadas a la superficie de las partículas de la sal cristalina. Los materiales que se ha encontrado que son adecuados incluyen carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, aluminosilicatos de sodio y partículas de polietilenglicol.

Las partículas de aluminosilicato de sodio son particularmente preferidas porque funcionan como un agente suavizante de agua cuando se usa la composición.

55 *Agente suavizante de agua*

Está particularmente previsto que esta invención sea aplicada a pastillas que contienen un agente suavizante de agua insoluble en agua, particularmente un aluminosilicato de metal alcalino. Sin embargo, pudo apreciarse que las pastillas que contenían agentes suavizantes de agua tanto solubles como insolubles, como pueden ser usado en países en los que está permitida una cantidad restringida de mejorador de la detergencia de fosfato.

Es muy bien conocido que los aluminosilicatos de metales alcalinos insolubles en agua pueden funcionar para suavizar el agua, separar iones de calcio y, en menor medida, iones de magnesio, mediante intercambio iónico. Los aluminosilicatos han resultando grandemente favorecidos como mejoradores de la detergencia aceptables para el medio ambiente.

Los aluminosilicatos de metales alcalinos (preferentemente sodio) usados en las pastillas de la presente invención pueden ser cristalinos, amorfos o una mezcla de los dos. Estos aluminosilicatos tienen generalmente una capacidad

ES 2 311 301 T3

de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de Cao por gramo de aluminosilicato, cumpliendo la fórmula general:

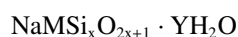


e incorporan algo de agua. Los aluminosilicatos de sodio preferidos en la fórmula anterior contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 . Los aluminosilicatos tanto amorfos como cristalinos pueden ser preparados mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía.

Se describen mejoradores de la detergencia de intercambio iónico de aluminosilicatos de sodio cristalinos adecuados, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas Z y X disponibles comercialmente bien conocidas, y sus mezclas. Es también de interés la nueva zeolita P descrita y reivindicada en el documento EP 384070 (Unilever).

Otra categoría de material insoluble en agua que puede funcionar como un agente suavizante de agua y mejorador de la detergencia son los mejoradores de la detergencia de aluminosilicatos de sodio en capas descritos en los documentos US-A-4464839 y US-A-4820439 y también en el documento EP-A-551375.

Estos materiales se define en el documento US-A-4820439 que son un silicato de sodio en capas cristalino de fórmula general



en la cual M indica sodio o hidrógeno, x es de 1,9 a 4 e y es de 0 a 20.

Las referencias citadas que describen la preparación de estos materiales incluyen Glastechn. Ber. 37, 194-200 (1964), Zitschrift für Kristallogr. 129, 396-404 (1969), Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 95, 371-382 (1972) y Amer. Mineral., 62, 763-771 (1977). Estos materiales funcionan también para separar iones de calcio y magnesio del agua.

Es habitual usar un mejorador de la detergencia soluble en agua (agente suavizante de agua) conjuntamente con el aluminosilicato, para mejorar la eficacia de suavización del agua. Estos co-mejoradores de la detergencia solubles en agua son usados generalmente en una cantidad que no es mayor que la cantidad de aluminosilicato, a menudo menos de la mitad de la cantidad del aluminosilicato. Los mejoradores de la detergencia solubles en agua 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, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos e hidroxietiliminodiacetatos.

Mejoradores de la detergencia complementarios especialmente preferidos son polímeros de policarboxilatos, más especialmente poliacrilatos y copolímeros acrílicos/maleicos y policarboxilatos monómeros, más especialmente ácido cítrico y sus sales.

Si una pastilla contiene solamente un agente suavizante de agua soluble, este puede ser tripolifosfato de sodio, que es ampliamente usado como un mejorador de la detergencia en algunos países.

Cuando se usa un aluminosilicato u otro mejorador de la detergencia insoluble/agente suavizante de agua, es a menudo un requisito comercial o legal evitar los fosfatos. Algunas composiciones de pastillas de la invención no contienen más de 5% en peso de mejoradores de la detergencia de fosfatos inorgánicos, y de forma deseable están sustancialmente exentos de mejoradores de la detergencia de fosfatos. Sin embargo, las composiciones en forma de pastillas que contienen algún mejorador de la detergencia de fosfato están también dentro del amplio alcance de la invención. En particular, una pastilla o zona de la misma puede contener al menos 15% de agente suavizante de agua insoluble, además de fosfato u otro mejorador de la detergencia soluble en agua.

Como se mencionó anteriormente, las composiciones de esta invención pueden ser realizadas en forma de composiciones detergentes para un uso en el lavado de telas, en cuyo caso la composición contendrá generalmente de 15 a 60% en peso de un mejorador de la detergencia, particularmente un aluminosilicato insoluble en agua, junto con 5 a 50% en peso de uno o más compuestos activos como detergentes. Esta composición puede contener de 0,5 a 15% en peso de un mejorador de la detergencia complementario, particularmente un policarboxilato, y también otros ingredientes de detergencia.

Otra posibilidad es que la invención se puede realizar en pastillas cuyas función principal o única es la supresión de la dureza del agua. En estas pastillas los agentes suavizantes de agua, especialmente aluminosilicato insoluble en agua, pueden proporcionar de 50 a 98% de la composición de la pastilla. Puede ser incluido un mejorador de la detergencia complementario soluble en agua, por ejemplo, en una cantidad de 2% a 30% en peso de la composición.

ES 2 311 301 T3

Las pastillas suavizantes de agua realizadas en esta invención pueden incluir algún componente activo detergente. Particularmente, las pastillas suavizantes de agua pueden incluir un tensioactivo no iónico que puede actuar como un lubricante durante la fabricación de la pastilla y como un detergente de baja formación de espuma durante su uso. La cantidad puede ser pequeña, por ejemplo, de 0,2 o 0,5% en peso de la composición hasta 3% o 5% en peso.

5

Pastillas de detergentes

Las pastillas para ser usadas en el lavado de telas contendrán generalmente de 5% a 50% en peso del componente activo como detergente, preferentemente de 5% o 9% en peso a 40% o 50% en peso. El material activo como detergente presente puede ser aniónico (jabonoso o no jabonoso), catiónico, de iones híbridos, anfótero, no iónico o cualquier combinación de estos.

Los compuestos activos como detergentes aniónicos pueden estar presentes en una cantidad de 0,5 a 40% en peso, preferentemente de 2% o 4% a 30% o 40% en peso.

Los tensioactivos aniónicos sintéticos (es decir, no jabonosos) son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos incluyen alquilbenceno-sulfonatos, particularmente alquilbenceno-sulfonatos lineales de sodio que tienen una longitud de la cadena alquílica de C₈-C₁₅; olefino-sulfonatos; alcano-sulfonatos; dialquil-sulfosuccinatos y sulfonatos de ésteres de ácidos grasos.

Un alquil-sulfato primario 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⁺ es un catión solubilizante, es comercialmente significativo como un componente activo como detergente aniónico. Frecuentemente es el detergente aniónico deseado y puede proporcionar 75 a 100% de cualquier detergente no jabonoso aniónico en la composición.

En algunas formas de esta invención, la cantidad de detergente aniónico no jabonoso se sitúa en un intervalo de 0,5 a 15% de la composición de la pastilla.

Puede ser deseable también incluir uno o más jabones de ácidos grasos. Preferentemente son jabones de sodio derivados de ácidos grasos que se producen de forma natural, por ejemplo, los ácidos grasos de aceite de coco, sebo de ternera, girasol o aceite de linaza hidrogenado.

Los compuestos detergentes 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 alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno.

Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil (C₈₋₂₂)-fenol-óxido de etileno, los productos de condensación de alcoholes primarios o secundarios de C₈₋₂₀ alifáticos lineales o ramificados con óxido de etileno y productos preparados mediante la condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilen-diamina. Otros compuestos detergentes no iónicos incluyen alquilpoliglicósidos, óxidos de aminas de cadena larga, óxidos de fosfinas terciarias y dialquil-sulfóxidos.

Son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes primarios y secundarios de C₉₋₁₁ y C₁₂₋₁₅ etoxilados con una media de 5 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

En ciertas formas de esta invención, la cantidad de detergente no iónico se sitúa en un intervalo de 4 a 40%, mejor 4 ó 5 a 30% en peso de la composición.

Muchos compuestos activos como detergentes no iónicos son líquidos. Estos pueden ser absorbidos en un soporte poroso. Los soportes preferidos incluyen zeolita; zeolita granulada con otros materiales, por ejemplo, Wessalith CS (marca registrada) o Vegabond GB (marca registrada); monohidrato de perborato de sodio; Burkeite (carbonato y sulfato de sodio secados por aspersión, como se describe en el documento EP-A-221776 de la empresa Unilever); y silicato de sodio en capas como se describe en el documento US-A-4664839.

Sistema blanqueador

Las composiciones detergentes en forma de pastillas según la invención pueden contener un sistema blanqueador. 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

ES 2 311 301 T3

blanqueadora a bajas temperaturas de lavado. Si está presente cualquier compuesto de peroxígeno, la cantidad se sitúa probablemente 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 empleados junto con un activador. Los activadores de blanqueo, también conocidos como precursores de blanqueo, han sido ampliamente descritos en la técnica. Ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo, tetraacetiletilen-diamina (TAED), actualmente en uso comercial ampliamente extendido conjuntamente con perborato de sodio; y precursores de ácido perbenzoico. Los activadores de blanqueo de amonio cuaternario y fosfonio descritos en los documentos US 4751015 y US 4818426 (Lever Brothers Company) son también de interés. 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-148398 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 soluble en agua, la cantidad puede ser de 10% a 25% en peso de la composición.

Otros ingredientes

Las pastillas de detergentes de la invención pueden contener también 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 telas. Ejemplos de proteasas adecuadas con Maxatase (marca registrada), suministrada por la empresa Gist-Bocades N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca registrada) y Savinase (marca registrada) suministradas por la empresa Novo Industri A/S, Copenhague, 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 un agente de contraste (abrillantador óptico), por ejemplo, Tinopal (marca registrada) DMS o Tinopal CBS disponibles en la empresa Ciba-Geigy AG, Basilea, Suiza. Tinopal DMS es 4,4'-bis-(2-morfonilo-4-anilino-s-triazin-6-ilamino)-estilbena-disulfonato de disodio; y Tinopal CBS es 2,2'-bis-(fenil-estiril)-disulfonato.

Es ventajosamente incluido un material antiespumante, especialmente si la pastilla de detergente está destinada principalmente para ser usada en máquinas lavadoras automáticas de tipo tambor de carga frontal. Los materiales antiespumantes adecuados están habitualmente en forma granular, como los descritos en el documento EP 266863A (Unilever). Estos gránulos de antiespumante comprenden normalmente una mezcla de aceite de silicona, vaselina de petróleo, sílice hidrófoba y alquil-fosfato como material activo antiespumante, absorbidos en un material de soporte inorgánico basado en un carbonato soluble en agua absorbido en una materia porosa. 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 detergente de la invención incluya una cantidad de un silicato de metal alcalino, preferentemente orto-, meta- o preferentemente silicatos de metales alcalinos, particularmente sodio, por ejemplo de 0,1 a 10% en peso, que puede ser ventajoso para proporcionar una protección contra la corrosión de las partes metálicas en máquinas lavadoras, aparte de proporcionar alguna medida de mejora de la detergencia y suministrar ventajas de tratamiento.

Otros ingredientes que pueden ser opcionalmente empleados en la pastilla de detergente de la invención incluyen agentes anti-redepósito como carboximetilcelulosa de sodio, polivinilpirrolidona de cadena lineal y éteres de celulosa como metil-celulosa y etil-hidroxi-til-celulosa, agentes suavizantes de telas; secuestrantes de metales pesados como EDTA; perfumes; colorantes o partículas coloreadas y adyuvantes de la formación de pastillas como aglutinantes y lubricantes.

La composición mixta en forma de partículas que es compactada en forma de pastillas puede tener en principio cualquier densidad aparente. Sin embargo, la presente invención es especialmente relevante para pastillas preparadas compactando polvos de densidad aparente relativamente elevada, debido a su mayor tendencia a exhibir problemas de disgregación y dispersión. Estas pastillas tienen la ventaja de que, en comparación con una pastilla derivada de un polvo de baja densidad aparente, puede ser presentada una dosis dada de composición en 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 ventajosamente al menos 700 g/litro.

Una pastilla de la invención puede ser homogénea o heterogénea. En la presente memoria descriptiva, el término "homogénea" se usa para indicar una pastilla producida mediante la compactación de una única composición en forma de partículas, pero esto no implica que todas las partículas de esa composición sean necesariamente de una

ES 2 311 301 T3

misma composición. De hecho, es probable que la composición contenga el trihidrato de acetato de sodio o acetato de potasio como partículas separadas.

5 El término “heterogénea” es usado para indicar una pastilla que consiste en una pluralidad de zonas discretas, por ejemplo, capas, inserciones o revestimientos, cada una derivada mediante compactación a partir de una composición en forma de partículas y suficientemente grande para constituir de 10 a 90% del peso de la pastilla completa.

10 Es posible que el acetato de potasio, trihidrato de acetato de sodio o dihidrato de citrato de sodio estén contenidos en una o más, pero no en todas estas zonas discretas de una pastilla heterogénea, como una capa o una inserción. La presencia de esta capa o inserción podría ayudar a descomponer la pastilla completa cuando se coloque en agua.

15 Preferentemente, la composición de la pastilla o zona de la pastilla contiene partículas en las que el componente activo como detergente es mezclado con otros materiales, y separa partículas de la sal cristalina, especialmente trihidrato de acetato de sodio, que tiene deseablemente un tamaño medio de partículas por encima de 0,3 mm. Por tanto, el agente suavizante de agua que es el ingrediente (i) puede ser granulado con detergente y seguidamente mezclado con la sal cristalina (ii) y otros ingredientes opcionales (iii) para proporcionar la mezcla que es compactada en forma de pastillas o zonas de pastillas. Las partículas de la sal cristalina, separada del componente activo como detergente, pueden ser al menos 7%, mejor al menos 10% o 13% en peso de la composición y la pastilla o zona de pastilla compactada a partir de la misma.

20

Formación de pastillas

25 La formación de pastillas supone la compactación de una composición en forma de partículas. Es conocida una diversidad de maquinarias de formación de pastillas, y pueden ser usadas. Generalmente, funcionará estampando una cantidad de la composición en forma de partículas que es confinada en una matriz.

30 La formación de pastillas se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura por encima de la ambiente, que puede permitir que se consiga una resistencia adecuada con menos presión aplicada durante la compactación. Con el fin de llevar la formación de pastillas a una temperatura que esté por encima de la ambiente, la composición en forma de partículas es preferentemente suministrada 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 de cualquier otra forma también.

35 Si se suministra cualquier calor, está previsto que este sea suministrado convencionalmente, como haciendo pasar la composición en forma de partículas a través de una estufa, en lugar de mediante cualquier aplicación de energía microondas. Sin embargo, esta invención podría ser utilizada en un procedimiento en el que la etapa de formación de pastillas incluya la aplicación de energía de microondas a la composición.

40

Ejemplo 1

El carbonato y bicarbonato de sodio se demostró que reducían el apelmazamiento del trihidrato de acetato de sodio, usando el siguiente procedimiento de ensayo:

45

Se mezcló trihidrato de acetato de sodio cristalino (suministrado por la empresa Verdugt) con un tamaño medio de partículas de 770 μm con carbonato de sodio o bicarbonato de sodio en cantidades variables hasta 5% en peso.

50 El carbonato de sodio era sosa ligera (suministrada por la empresa Akzo). Era anhidro y tenía un tamaño medio de partículas por debajo de 200 μm , estimado de 140 μm .

55 El bicarbonato de sodio (suministrado por la empresa Solvay) era análogamente anhidro y se hizo pasar a través de un tamiz de 180 μm antes de ser usado. El tamaño medio de partículas del material tamizado se estimó que era de aproximadamente 90 μm .

60

Se mezclaron cantidades de 3,5 kg de trihidrato de acetato de sodio a mano con el carbonato o bicarbonato de sodio. Cualesquiera grumos presentes en el trihidrato de acetato de sodio se separaron y se descompusieron o desecharon antes de pesar la cantidad de 3,5 kg.

65 Después de mezclar, la mezcla se almacenó en un cubo cerrado durante diversos períodos a 25°C o 37°C. Antes y después del almacenamiento, se vertió una parte del acetato de sodio a través de un tamiz con aberturas de 3,35 mm. El material retenido en el tamiz se consideró apelmazado. Se pesó y se expresó como un porcentaje de la cantidad total. Se obtuvieron los siguientes resultados:

ES 2 311 301 T3

		% apelmazado después del período de almacenamiento					
Aditivo	Temp. (°C)	antes almacenamiento	1 día	2 días	3 días	7 días	33 días
ninguno	20	0		15,4	22,0	30,4	51,0
	37	0	27,9	24,5	47,1	54	73,3
carbonato al 2,5%	20	0	11,1	25,5	23,8	24,5	34,8
	37	0	22,9		36,5	44,1	57,3
carbonato al 5%	20	0	6,4	15,7	9,5	14,6	29,9
	37	0	22,3		27,0	36,4	40,5

		% apelmazado después del período de almacenamiento			
Aditivo	Temp (°C)	antes almacenamiento	10 días	41 días	43 días
Bicarbonato al 2%	20	0	1,4	0,75	
	37	0			48,1

Ejemplo 2

El ejemplo previo se repitió con materiales adicionales, todos los cuales eran inorgánicos, como sigue:

Alusil N, un adyuvante de flujo de aluminosilicato comercial disponible en la empresa Crosfields, tamaño medio de partículas de 6 μm .

Zeolita 4A, tamaño medio de partículas en un intervalo de 2 a 5 μm .

Zeolita A24, una zeolita P con contenido máximo de aluminio disponible en la empresa Crosfields, tamaño medio de partículas en un intervalo de 0,7 a 1,5 μm .

El almacenamiento fue durante siete días en cada caso.

El material que pasó a través del tamiz de 3,35 mm se ensayó en cuanto a su grosor mediante el siguiente ensayo denominado "ensayo de compresión". Se coloca un molde cilíndrico hecho en dos mitades sobre una superficie lisa con su eje vertical. Este define seguidamente una cámara cilíndrica de 9 cm de diámetro y 11 cm de altura. Esta se rellena con el material que va a ser ensayado. El material se comprime seguidamente en el molde por medio de un peso de 10 kg durante dos minutos. El peso y el molde se retiran seguidamente para dejar un material compacto cilíndrico que se mantenía libremente en pie del material del ensayo. Se aplica progresivamente un peso a la parte superior de este material compacto hasta que se desmorona. El resultado se expresa como el peso aplicado en gramos.

ES 2 311 301 T3

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Aditivo	% apelmazado			ensayo de compresión (g)		
	antes de almacenamiento	7 días a 20°C	7 días a 37°C	antes de almacenamiento	7 días a 20°C	7 días a 37°C
ninguno	0%	40,9%	64,6%	952	707	1206
0,2% A24	0%	0,6%	7,9%	2457	1959	2458
0,4% A24	0%	1,0%	7,7%	2457	2457	2458
0,6% A24	0%	0,7%	3,7%	2457	2457	2959
1% A24	0%	0,1%	0,35%	2457	2208	2208
2% A24	0%	0,3%	0,4%	2958	1708	2208
0,6% 4A	0%	11,6%	18,5%	2209	1959	1959
0,6% Alusil-N	0%	0,9%	1,3%	1708	1457	1707

Se puede observar a partir de los resultados en esta tabla que la aplicación de estos materiales aumenta la pegajosidad del material comparado con el trihidrato de acetato de sodio solo. Sin embargo, a pesar de esto, se reduce enormemente el apelmazamiento en forma de grumos.

Ejemplo 3

(Ejemplo de referencia)

Se repitió el ejemplo 2, usando como aditivo polietilenglicol de peso molecular de 1500. Este estaba en la forma de un polvo fino que se hizo pasar a través de un tamiz de 180 μm antes de ser usado. Su tamaño medio de partículas se estimó que era de aproximadamente 90 μm .

Se obtuvieron los siguientes resultados:

% PEG	% apelmazado después de		ensayo de compresión	
	8 días a 20°C	8 días a 37°C	8 días a 20°C	8 días a 37°C
ninguno	40,8%	60,9%	1099	1200
0,5%	31,3%	48,6%	702	350
1%	26,4%	44,8%	601	350
2%	33,5%	37,8%	601	450
4%	22,4%	41,2%	bajo	700

Se puede observar a partir de la tabla anterior que el PEG 1500 era eficaz para reducir el apelmazamiento. Además de ello, se observó que los grupos que se formaron eran relativamente blandos y se descomponían fácilmente, mientras que los grupos formados cuando el trihidrato de acetato de sodio no se trató con polietilenglicol eran grumos más duros. Esta diferencia es congruente con los resultados del ensayo de compresión, en el que se puede observar que la aplicación de polietilenglicol redujo la pegajosidad de trihidrato de acetato de sodio.

Ejemplo 4

Se prepararon pastillas adecuadas para ser usadas en la suavización de agua a partir de mezclas de gránulos de zeolita y trihidrato de acetato de sodio con partículas de zeolita en la superficie de los cristales de trihidrato de acetato de sodio.

ES 2 311 301 T3

Los gránulos de zeolita eran un producto comercial disponible en la empresa Norsohaas bajo la denominación WLZ-10. Su composición era:

Policarboxilato	9-11%
Zeolita A	69,5-73,5%
Agua	17-20%

El policarboxilato era un copolímero de acrilato y maleato. Estos polímeros son bien conocidos como mejoradores de la detergencia solubles en agua que aumentan la eficacia de suavización del agua de la zeolita e inhiben también el re-depósito de suciedad desde un líquido de lavado. En estos gránulos, el policarboxilato sirve como un aglutinante para el polvo de zeolita.

La granulometría de WLZ-10 se determinó como:

Tamaño medio de partículas de colofonia Rammler	625 micrómetros
Índice de N de colofonia Rammler	1,88
Densidad aparente	777 kg/m ³

El trihidrato de acetato de sodio era una calidad técnica de la empresa Verdugt que tenía un tamaño medio de partículas de 770 μm y que contenía un 5% de materiales finos, más pequeños que 180 μ . El trihidrato de acetato de sodio se mezcló con zeolita A24 como la usada en el ejemplo 2 en una cantidad de 0,6% basada en el peso de trihidrato de acetato de sodio.

Los gránulos de zeolita WLZ-10 y el trihidrato de acetato de sodio, con zeolita en su superficie, se mezclaron en seco en una relación en peso 3:1 y seguidamente se estamparon partes de cada mezcla en las pastillas.

Ejemplo 5

(Ejemplo de referencia)

Se mezcló trihidrato de acetato de sodio (de la empresa Verdugt, tamaño medio de partículas 770 μm) con 2% de su propio peso de polietilenglicol de tamaño medio de partículas 1500 (PEG 1500) en la forma de un polvo fino. Esta mezcla de trihidrato de acetato de sodio más PEG 1500 se mezcló posteriormente con un polvo de base granulado y otros ingredientes, como se expone en las siguientes tablas. Como una comparación, se usó trihidrato de acetato de sodio sin PEG 1500 mezclado. Esta formulación comparativa se muestra también en las siguientes tablas.

Polvo de base granulado	Partes en peso
Alquilbenceno-sulfonato lineal	9,4
Detergente no iónico	4,1
Carbonato de sodio	3,1
Jabón	0,7
Carboximetil-celulosa de sodio	0,4
Zeolita A24 (anhidra)	20,9
Trihidrato de acetato de sodio	2,7
Humedad y material orgánico no detergente	3,7
TOTAL	45

ES 2 311 301 T3

		% en peso	
		con PEG	comparativo
5	Polvo de base	45	45
	Percarbonato de sodio	15,3	15,3
10	Gránulos de TAED (83% activo)	5,2	5,2
	Disilicato de Na (80% de silicato)	3,6	3,6
15	Secuestrante de fosfonato	0,7	0,7
	Polímero supresor de la suciedad	1,1	1,1
20	Gránulos de antiespumante (18% activo)	1,8	1,8
	Gránulos de agente de contraste (15% activo)	1,0	1,0
25	Copolímero de acrilato-maleato	1,3	1,3
	Trihidrato de acetato de sodio + 2% PEG 1500	2,0	2,0
30	Trihidrato de acetato de sodio	23,0	-
	TOTAL	-	23,0
35		100	100

40 Las pastillas se prepararon a partir de estas dos formulaciones, usando una prensa del laboratorio Carver para preparar pastillas cilíndricas con un peso de 35 g. Se usaron diversas cantidades de fuerza para estampar las pastillas.

45 Las pastillas resultantes se ensayaron mediante el siguiente ensayo para la resistencia de pastillas. Se coloca una pastilla entre las placas de una máquina de ensayo de materiales de forma que estén en el extremo de un plano diametral a través de la pastilla cilíndrica. La máquina aplica una fuerza para comprimir la pastilla hasta que la pastilla se rompe. 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. Es también conocida la distancia (y) entre las placas antes de que se aplique la fuerza, que es el diámetro de la pastilla. La fuerza máxima aplicada es la fuerza en el fallo (F_f). A partir de esta
50 medición de la fuerza, puede ser calculado un parámetro del ensayo denominado tensión de fractura diametral, usando la ecuación

$$55 \quad \sigma = \frac{2F_f}{\pi D t}$$

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

60 La velocidad de disgregación de las pastillas se ensayó por medio de un procedimiento en el que una pastilla se colocó en un tamiz de plástico con un tamaño de mallas de 2 mm que se sumerge en 9 litros de agua desmineralizada a temperatura ambiente de 20°C. La conductividad del agua se verifica hasta que alcanzó un valor constante. El tiempo para la disolución de las pastillas se toma como el tiempo (T₉₀) para un cambio en la conductividad del agua hasta alcanzar un 90% de su magnitud final.

65 Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente tabla, en la que "comp." indica las pastillas comparativas sin PEG.

ES 2 311 301 T3

Fuerza de compactación aplicada (kN)	F _f (Newtons)		DFS (kPa)		T ₉₀ (minutos)	
	comp.	con PEG	comp.	con PEG	comp.	con PEG
0					1,25	1,4
4	15,6	13,5	9,5	8,1	2,1	1,85
9	36,5	34,8	24,5	23,6	2,5	3,0
14	53,1	55,3	37,1	38,6	3,35	3,5

En la tabla anterior, la fuerza de compactación cero indica la formulación en forma de partículas antes de la compactación.

Se puede observar a partir de esta tabla que la presencia del PEG 1500 tiene muy poco efecto sobre las propiedades de las pastillas. En una modificación para este ejemplo, el trihidrato de acetato de sodio usado para preparar el polvo de base se mezcló también con 2% de su propio peso de PEG 1500.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del ejemplo previo usando trihidrato de acetato de sodio, que se mezcló antes de ser usado con 1% o 2% de su propio peso de zeolita A24. Esta zeolita era como se describió en el ejemplo 2. Se prepararon pastillas comparativas usando trihidrato de acetato de sodio que no había sido mezclado con otro material antes de ser usado. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Fuerza de compactación aplicada (kN)	F _f (Newtons)			T ₉₀ (minutos)		
	porcentaje de zeolita			porcentaje de zeolita		
	ninguno	1%	2%	ninguno	1%	2%
0				1,5	1,45	1,3
3,9	21,2	14,6	13,2	2,1	2,1	1,8
8,3	43,5	35,8	33,9	3,4	2,85	3,0
13,3	61,6	57,7	45,3	5,45	4,15	4,2

Se puede observar en este caso nuevamente que el uso de un pequeño porcentaje de zeolita sobre el trihidrato de acetato de sodio para evitar el apelmazamiento no tiene ningún efecto perjudicial grave sobre las propiedades de la pastilla. La incorporación de trihidrato de acetato de sodio conduce a una reducción considerable del tiempo para la disolución de la pastilla, en comparación con pastillas que no incluyen este material, y esta ventaja se obtiene también cuando el trihidrato de acetato de sodio es tratado de antemano con partículas de zeolita como en este ejemplo o partículas de PEG 1500 como en el ejemplo precedente.

ES 2 311 301 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de una pastilla de una composición en forma de partículas compactadas, mezclando
- (i) un agente suavizante de agua, y
- (ii) una sal cristalina soluble en agua seleccionada entre citrato de sodio anhidro o hidratado, acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas,
- 10 y compactar la composición mixta resultante en forma de pastillas o zonas de las pastillas, **caracterizado** por la presencia de partículas finamente divididas de otra sustancia en la superficie de los cristales de dicha sal cristalina (ii) antes de ser mezclada con el agente suavizante de agua (i), en el que dicha otra sustancia es un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o aluminosilicato de sodio.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal cristalina soluble en agua se selecciona entre dihidrato de citrato de sodio, trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas.
- 20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que incluye una etapa de aplicar partículas de material a la superficie de dichos cristales de la sal cristalina (ii) antes de que la sal se mezcle con otros ingredientes de la composición.
- 25 4. Un procedimiento para la producción de una pastilla de una composición en forma de partículas compactadas, aplicando partículas finamente divididas de material a la superficie de cristales de una sal cristalina soluble en agua seleccionada entre citrato de sodio anhidro o hidratado, acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas, en el que las partículas son de un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o aluminosilicato de sodio; mezclando posteriormente un agente suavizante de agua y opcionalmente otros materiales con dicha sal cristalina y compactando la composición mixta resultante en forma de pastillas o zonas de pastillas.
- 30 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que la sal cristalina soluble en agua se selecciona entre dihidrato de citrato de sodio, trihidrato de acetato de sodio, acetato de potasio y sus mezclas.
- 35 6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición mixta y las pastillas o zonas de pastillas compactadas a partir de la misma contienen de 15% a 93% en peso de un agente suavizante de agua insoluble en agua.
- 40 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición mixta y las pastillas o zonas de pastillas compactadas a partir de la misma contienen de 5% a 35% en peso de trihidrato de acetato de sodio.
- 45 8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición mixta y la pastilla o zonas de pastillas compactadas a partir de la misma incorporan partículas separadas, que incluyen partículas activas como detergentes y separadas que contienen al menos parte de dicha sal cristalina soluble en agua.
- 50 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición mixta y las pastillas o zonas de las pastillas compactadas a partir de la misma contiene de 15% a 60% en peso de agente suavizante de agua insoluble en agua junto con 5% a 50% en peso de uno o más compuestos activos como detergentes y de 5% a 35% en peso de trihidrato de acetato de sodio o acetato de potasio.
- 55 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el componente activo como detergente está presente en partículas que contienen un agente suavizante de agua, y la composición mixta y las pastillas o zonas de las pastillas contienen al menos 10% y preferentemente al menos 13% en peso de trihidrato de acetato de sodio con un tamaño medio de partículas por encima de 250 μm , preferentemente por encima de 300 μm .
- 60 11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente suavizante de agua es aluminosilicato de metal alcalino, silicato en capas cristalino o una mezcla de los mismos.
- 65 12. Uso de cristales de acetato de sodio anhidro o hidratado, acetato de potasio o mezclas de ellos en una pastilla de una composición en forma de partículas compactadas o una zona de la misma, para aumentar la disgregación de la pastilla en agua, **caracterizado** porque los cristales portan partículas finamente divididas de otra sustancia en su superficie, en el que dicha otra sustancia es un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o aluminosilicato de sodio.
13. Uso de cristales de trihidrato de acetato de sodio anhidro o hidratado, acetato de potasio o mezclas de ellos, como un ingrediente para mezclar con un agente suavizante de agua y opcionalmente otros materiales, para formar una composición en forma de partículas mixta para una compactación en forma de una pastilla o zona de la misma, en

ES 2 311 301 T3

el que dicha sal cristalina sirve para aumentar la disgregación de la pastilla en agua, **caracterizado** porque los cristales portan partículas finamente divididas de otra sustancia en su superficie, en el que dicha otra sustancia es un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o aluminosilicato de sodio.

5 14. Uso según la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en el que dicha sal es trihidrato de acetato de sodio.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65