



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 854**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03014785 .4**  
86 Fecha de presentación : **28.06.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1491621**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Granulados de  $\alpha$ -olefina y  $\alpha$ -olefina/celulosa como desintegrantes.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2007**

73 Titular/es: **Dalli-Werke GmbH & Co. KG.**  
**Zweifaller Strasse 120**  
**52224 Stolberg, DE**

72 Inventor/es: **Mol, René;**  
**De Boer, Robbert;**  
**Casteel, Sascha;**  
**Krichel, Jürgen y**  
**Philippsen-Neu, Elke**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 272 854 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 2 272 854 T3

### DESCRIPCIÓN

Granulados de  $\alpha$ -olefina y  $\alpha$ -olefina/celulosa como desintegrantes.

5 La invención se refiere a pastillas limpiadoras para lavavajillas que contienen un granulado que absorbe especialmente bien el agua y la conduce al interior. En este sentido se produce un aumento de volumen, de manera que este granulado es adecuado como desintegrante para cuerpos moldeados comprimidos, que se componen, en particular, de composiciones detergentes para lavavajillas.

10 El lavado de vajilla a máquina se compone en general de un ciclo de prelavado, uno o varios ciclos de lavado intermedios, un ciclo de aclarado y un ciclo de secado. Esto es válido en principio para el lavado a máquina tanto doméstico como en el ámbito industrial.

15 Los agentes usados para la limpieza de vajilla a máquina pueden ser líquidos, en forma de polvos, pastosos o en forma de pastillas. El uso de pastillas se aprecia cada vez más por su fácil manejo y dosificación. Se han descrito ya varios procedimientos de preparación por medio de los cuales se obtienen las pastillas con un comportamiento de disolución influenciado por el tiempo. Estas pastillas con frecuencia ya no se colocan en los cajetines dosificadores situados en la puerta de las máquinas, sino que se introducen directamente en el espacio interior de la máquina, de modo que una parte determinada de las pastillas se disuelve ya en el ciclo de prelavado, contribuyendo así químicamente al efecto del agua del grifo que normalmente carece de aditivos en esta fase de lavado.

20 Por el documento DE-A-3541145 se conocen pastillas limpiadoras alcalinas de composición uniforme para el lavado de vajilla que presentan un amplio perfil de solubilidad. Contienen una mezcla de metasilicato sódico noahidratado y metasilicato anhidro, así como trifosfato pentasódico anhidro y otros componentes.

25 Por el documento DE-A-4121307 se conocen pastillas detergentes estables, difuncionales, poco alcalinas que carecen de fosfato y metasilicato para el lavado de vajilla a máquina, cuyos ayudantes se usan en parte en forma anhidra y se rocían con agua durante la fabricación, lo que proporciona el perfil de solubilidad deseado y una muy buena compresibilidad.

30 En el documento EP-A-750662 se varía la solubilidad de los componentes individuales o de las mezclas de componentes añadiéndoles agentes hidrofobizantes con diferentes puntos de ebullición y de fusión. En este caso, los componentes en forma de polvo y/o cristalinos, que no contienen agua libre ni sales polihidratadas, se recubren, solos o junto con otros componentes inorgánicos altamente solubles en forma de polvo o, dado el caso, granulados, por rociado con un compuesto hidrofobizante líquido o licuado. La preparación se comprime en pastillas tras añadir componentes adicionales.

35 El documento DE-A-19502774 describe pastillas altamente solubles y estables a la rotura que se obtienen por adición de pentatrifosfato sódico con un elevado contenido en fase I.

40 En el caso de las pastillas que se comprimen a partir de compuestos previamente elaborados, existe la necesidad de acelerar la desintegración en los compuestos originales y a continuación también en los componentes individuales.

45 En el caso de las pastillas que se comprimen a partir de compuestos no elaborados previamente, a menudo se obtiene durante la compresión una densidad muy elevada que, en contacto con agua, retrasa la desintegración deseada de la pastilla. Esto con frecuencia no es deseable puesto que los componentes entonces sólo se disuelven con retraso.

50 Los desintegrantes para pastillas o granulados son coadyuvantes que influyen positivamente en la desintegración de las pastillas o del granulado en contacto con líquidos, especialmente con agua. Deben causar y acelerar tanto la desintegración de las pastillas en trozos gruesos como a continuación la desintegración en partículas más pequeñas.

55 Como desintegrantes para pastillas se conocen numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas, por ejemplo sustancias inorgánicas tales como bentonitas, también persales, acetatos, carbonatos/hidrogenocarbonatos alcalinos y ácido cítrico. Entre los compuestos orgánicos conocidos se encuentran almidón, almidón modificado y productos de degradación del almidón, celulosa, éteres de celulosa tales como metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa, poli(met)acrilatos, polivinilpirrolidona y polivinilpirrolidona reticulada transversalmente, alginatos, gelatina y pectinas.

60 En el documento WO 96/06156 se describe un procedimiento para la fabricación de pastillas limpiadoras o detergentes. Como desintegrantes se mencionan ácido cítrico y/o citratos, bicarbonatos y carbonatos, bisulfato y percarbonato, celulosa microcristalina, azúcares, sorbitol o silicatos estratificados capaces de hincharse, del tipo de las bentonitas o esmectitas. Los desintegrantes se usan como materia prima individual o como compuesto en cantidades de 1 a 25% en peso.

65 En el documento EP-A-846756 se incorporan desintegrantes de pastillas en la pastilla, preferentemente en la envoltura sólida exterior de la pastilla. Preferentemente se usan combinaciones de ácidos solubles y carbonatos alcalinos. Otros desintegrantes posibles se desprenden de "Handbook of Pharmaceutical Excipients" (1986). Como ejemplos

## ES 2 272 854 T3

se mencionan: Almidón (almidón modificado, gluconatos sódicos de almidón), goma (agar, guar y otras), celulosa, carboximetilcelulosa, alginatos, dióxido de silicio, arcilla, polivinilpirrolidona, polisacáridos y resinas de intercambio iónico.

5 En los documentos mencionados se destaca especialmente la necesidad de confeccionar las formulaciones.

El documento EP1043388 describe pastillas limpiadoras para lavavajillas que contienen un desintegrante granulado que comprende celulosa y polímeros/copolímeros de ácido (met)acrílico.

10 En resumen, el estado de la técnica presenta una clara optimización del desintegrante para formulaciones seleccionadas concretas. Se proponen muchas estrategias para optimizar las propiedades de desintegración de las pastillas detergentes y limpiadoras, pero la mayor parte de las mejoras son muy específicas de la formulación y, por lo tanto, es casi imposible aplicarlas universalmente. Además, para la optimización de las propiedades de la formulación se usan con frecuencia materiales que en sí contribuyen poco al rendimiento de lavado de las formulaciones.

15 Es objetivo de la invención proporcionar cuerpos moldeados comprimidos de formulaciones de lavado y limpiadoras, especialmente para lavavajillas, que contengan un desintegrante especialmente eficaz para que se desintegren rápida y eficazmente tanto en el cajetín dosificador como en el cesto para cubiertos del lavavajillas.

20 Este objetivo se alcanza mediante pastillas limpiadoras con contenido en fosfatos o exentas de fosfatos para lavavajillas, caracterizadas porque adicionalmente a los componentes habituales está contenido como desintegrante un granulado comprimido que contiene al menos un polímero que comprende  $\alpha$ -olefinas como unidades monoméricas.

25 En una forma de realización, el desintegrante contiene una combinación de un polímero de este tipo con celulosa y/o derivados de celulosa o material con contenido en celulosa hinchable en agua.

30 La celulosa hinchable en agua se usa en forma de fibras de celulosa o celulosa microcristalina, pudiendo presentar los elementos estructurales supramoleculares la forma de fibrillas en cuya dirección longitudinal pueden alternar zonas cristalinas y amorfas. Han resultado especialmente adecuadas las fibrillas de celulosa nativa con una longitud máxima de 300  $\mu\text{m}$ . Se pueden usar (derivados de) celulosa tanto microcristalinos como amorfos y mezclas de ellos.

35 El "material con contenido en celulosa" debe ser aquel en el que la celulosa, o al menos la mayor parte de ella, esté presente químicamente inalterada. Como material con contenido en celulosa se consideran en primer lugar la TMP (Thermo Mechanical Pulp, pasta termomecánica) y la CTMP (Chemo Thermo Mechanical Pulp, pasta químico-termomecánica). Constituyen dos tipos de la denominada pasta de madera. En el procedimiento de la TMP se desfilan recortes de madera a presión de vapor y aproximadamente 130°C en refinadores a presión para dar la TMP. Si en la vaporización de los recortes de madera se usan agentes químicos, se obtiene la CTMP (véase Römpp Chemie-Lexikon 9ª edición (1995), página 3207, palabra clave "Papier"). El material con contenido en celulosa se usa preferentemente con unos tamaños de partícula de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 40 a 60  $\mu\text{m}$  (antes de la compactación).

40 Si se usa la celulosa en forma purificada (celulosa comercial), ésta presenta preferentemente unos pesos a granel de 40 g/l a 350 g/l, con especial preferencia de 65 g/l a 170 g/l. Si se usan tipos ya granulados, su peso a granel es superior y puede ascender a entre 350 g/l y 550 g/l. Los pesos a granel de los derivados de celulosa pueden encontrarse en el intervalo de 50 g/l a 1.000 g/l, preferentemente en el intervalo de 100 g/l a 800 g/l.

50 El tamaño de partícula de la celulosa puede oscilar entre 30  $\mu\text{m}$  y 400  $\mu\text{m}$  y, en el caso de los tipos granulados, el tamaño medio de partícula se encuentra entre 350  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula de los derivados de celulosa o de los materiales con contenido en celulosa puede ascender a entre 30  $\mu\text{m}$  y 3.000  $\mu\text{m}$ .

55 El polímero que se usa para el desintegrante puede estar presente en forma de un homopolímero o copolímero que puede comprender unidades de al menos una  $\alpha$ -olefina de cualquier tipo, por ejemplo olefinas con 2 a 18 átomos de C, en la que el(los) enlace(s) doble(s) pueden encontrarse en cualquier posición. Para el desintegrante de acuerdo con la invención se usa preferentemente un copolímero formado por una  $\alpha$ -olefina y un ácido cis-difuncional, con especial preferencia ácido maleico. La formación de sales se realiza preferentemente con cationes alcalinos, amoníaco y aminas y/o sus mezclas. Un desintegrante especialmente preferido comprende un copolímero de ácido maleico/olefina que se puede adquirir en forma de su sal sódica bajo la marca de fábrica Sokalan® CP9, de BASF, Alemania.

60 Hasta la fecha Sokalan® CP9 sólo era conocido como dispersante para sólidos orgánicos e inorgánicos en medios acuosos y acuoso-orgánicos, y concretamente, en forma líquida. No se ha descrito hasta ahora el uso en forma de granulado ni el uso como desintegrante.

65 El tamaño de partícula del polímero/copolímero usado en el granulado preferentemente no debería sobrepasar los 800  $\mu\text{m}$ , puesto que si no las partículas se pueden depositar de forma visible sobre el material que se ha de lavar.

El desintegrante puede estar compuesto íntegramente por el polímero mencionado o puede ser una mezcla de un polímero de este tipo con (derivados de) celulosa y/o material con contenido en celulosa.

## ES 2 272 854 T3

En un “granulado mixto”, la proporción de (derivados de) celulosa o del material con contenido en celulosa en el granulado desintegrante puede encontrarse entre 50 y 99% en peso, preferentemente entre 70 y 97% y con especial preferencia entre 80 y 95% en peso.

5 La proporción de polímero puede constituir entre 50 y 1% en peso, preferentemente entre 30 y 3% en peso, con especial preferencia entre 20 y 5% en peso del granulado desintegrante.

En una forma de realización del granulado desintegrante también se pueden usar celulosas regeneradas, tales como viscosa.

10 Por su capacidad para absorber agua también se pueden usar derivados de celulosa hinchables en agua, tales como éteres de celulosa y ésteres de celulosa, así como modificaciones mixtas de ellos. Los éteres de celulosa adecuados son, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como carboximetilcelulosa modificada. Los granulados pueden contener además derivados de celulosa y almidón o derivados de almidón hinchables  
15 en agua, así como otros polisacáridos y poligalactomananas hinchables, por ejemplo celulosas y almidones modificados con iones, tales como celulosa y almidón modificados con carboximetilo, celulosas y almidones modificados de forma no iónica, tales como celulosas y almidones alcoxilados como, por ejemplo, hidroxipropil- e hidroxietilalmidón y/o hidroxipropil- e hidroxietilcelulosa y productos eterificados con alquilo como, por ejemplo, metilcelulosa, así como celulosas y almidones con modificaciones mixtas formadas por las modificaciones antes mencionadas que  
20 conducen a la reticulación. Los almidones adecuados son también los almidones hinchables en frío que se forman mediante reacciones mecánicas o degradadoras que transcurren en el grano de almidón. Entre ellos se encuentran sobre todo almidones pregelatinizados procedentes de procesos de secado por extrusión y en tambor, así como productos modificados enzimáticamente, por oxidación o por degradación con ácido. Los derivados químicos de los almidones contienen preferentemente sustituyentes que están enlazados con las cadenas polisacáridicas mediante un número  
25 suficiente de grupos éster y éter.

El granulado que se va a usar de acuerdo con la invención también puede presentar celulosa y derivados de celulosa puros junto con otros derivados de polisacáridos modificados hinchables en agua, como, por ejemplo, almidón y/o derivados de almidón.

30 Los almidones que están modificados con sustituyentes iónicos, como, por ejemplo, grupos carboxilato, hidroxialquilo o fosfato, han resultado especialmente ventajosos. Para mejorar el comportamiento de hinchamiento también ha resultado útil el uso de almidones fácilmente reticulables. También se pueden usar almidones tratados con álcali por su buena hinchabilidad en agua fría.

35 En una forma de realización ventajosa también ha resultado útil la combinación de celulosa con derivados de celulosa y/o almidón y/o derivados de almidón. Las relaciones cuantitativas pueden oscilar dentro de amplios límites; la proporción de los derivados de celulosa y/o de almidón y/o de los derivados de almidón preferentemente asciende, respecto a la combinación, a entre 0,1 y 85% en peso, con especial preferencia a entre 5 y 50% en peso.

40 Además del polímero que comprende una  $\alpha$ -olefina como unidades monoméricas, el granulado desintegrante también pueden comprender otros tipos de polímeros, como, por ejemplo, soluciones acuosas y/o de partículas finas de polímeros solubles de ácido (met)acrílico o copolímeros de ácido (met)acrílico o sales de ellos o mezclas de este tipo de polímeros o copolímeros o sales de ellos con una gran capacidad para absorber agua. Se pueden considerar adecuados los polímeros lineales de ácido (met)acrílico, los copolímeros de ácido (met)acrílico o sales de ellos con pesos  
45 moleculares ponderados de 5.000 a 70.000 y los polímeros reticulados transversalmente de ácido (met)acrílico, los copolímeros de ácido (met)acrílico o sales de ellos con pesos moleculares ponderados de 1.000.000 a 5.000.000. En el caso de los copolímeros se trata preferentemente de copolímeros de ácido (met)acrílico y ácido maleico o anhídrido del ácido maleico que contienen, por ejemplo, de 40 a 90% en peso de ácido (met)acrílico y de 60 a 10% en peso de  
50 ácido maleico o anhídrido del ácido maleico y cuya masa molecular relativa respecto a los ácidos libres se encuentra entre 3.000 y 100.000, preferentemente entre 3.000 y 70.000 y con especial preferencia entre 5.000 y 50.000.

Asimismo pueden estar contenidos policarboxilatos ter- y tetrapoliméricos preparados a partir de ácido (met)acrílico, ácido maleico y alcohol vinílico o derivados de alcohol vinílico, o a partir de ácido (met)acrílico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y derivados de azúcares, o a partir de ácido (met)acrílico, ácido maleico, derivados de alcohol vinílico y monómeros con contenido en grupos ácido sulfónico. Ejemplos de tales polímeros se encuentran en los documentos DE4300772, DE4221371 y WO 95/17444.

60 En la preparación del granulado, los polímeros se usan preferentemente en forma de sus soluciones acuosas, pero también se pueden usar en forma de polvos finos.

Los polímeros/copolímeros usados de acuerdo con la invención se pueden incorporar con especial facilidad si presentan un tamaño máximo de 800  $\mu\text{m}$ .

65 Los coaglutinantes adecuados, que al mismo tiempo poseen un carácter tensioactivo, son los denominados agentes tensioactivos poliméricos. Por ellos se entienden productos de reacción que, además de las estructuras poliméricas típicas de los polímeros antes mencionados, presentan elementos estructurales adicionales que despliegan un efecto tensioactivo. Ejemplos de ellos son polímeros de injerto con alcohol graso alcoxilado o polímeros con contenido en

## ES 2 272 854 T3

carboxilato y con unidades monoméricas de óxido de metoxialquileo, asimismo copolímeros de ácido maleico/éteres vinílicos/aminas grasas de cadena larga, así como semiamidas de copolímeros de ácido maleico y copolímeros de ácido acrílico con acrilatos de cadena larga. En una forma de realización preferida, los agentes tensioactivos poliméricos contienen unidades de óxido de alquileo. Los agentes tensioactivos poliméricos también se pueden incorporar en los  
5 granulados desintegrantes solos, es decir, sin componente aglutinante polimérico ni componente tensioactivo. Como componente adicional los agentes tensioactivos poliméricos estarán contenidos en el granulado desintegrante en una proporción de hasta 30% en peso y como componente único, en una proporción de 1 a 40% en peso, preferentemente de 5 a 20% en peso.

10 En una forma de realización especialmente preferida del “granulado mixto”, los polímeros/copolímeros que contienen  $\alpha$ -olefinas como unidades monoméricas, por ejemplo  $\alpha$ -olefinas y ácido maleico, o sus sales se combinan en el granulado con (derivados de) celulosa o material con contenido en celulosa y, dado el caso, derivados de polisacáridos adicionales modificados e hinchables en agua, pudiendo ascender la relación de peso ((derivado de) celulosa/material con contenido en celulosa:polímero) a entre 50:1 y 1:1, preferentemente a entre 20:1 y 5:1, prefiriéndose especialmente  
15 una relación de peso de 12:1 a 8:1.

En esta forma de realización preferida, los polímeros/copolímeros o sus sales se dispersan previamente en agua junto con (derivados de) celulosa y/o el material con contenido en celulosa, se granulan en húmedo y a continuación se secan. Por la granulación en húmedo y la evaporación siguiente el granulado adquiere una estructura porosa en la  
20 que el polímero/copolímero o su sal está asociado a la superficie de la celulosa, del derivado de celulosa o del material con contenido en celulosa.

El granulado se seca preferentemente hasta un contenido de agua residual de 1 a 8% en peso respecto al peso del granulado.  
25

La estructura porosa proporciona una capacidad de absorción especialmente favorable para líquidos, con un rápido aumento de volumen en el caso del agua.

La preparación del granulado desintegrante que se ha de usar de acuerdo con la invención se lleva a cabo en primer lugar mezclando los componentes del granulado que se han de usar de acuerdo con la invención mediante  
30 procedimientos de mezclado habituales. Se pueden usar, por ejemplo, mezcladores de las empresas Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel o Fukae. En este primer paso de mezclado y granulación se preparan compuestos previos mediante procedimientos de aglomeración. Estos compuestos previos constituyen un producto granulado que presenta un contenido en agua de 10 a 80% en peso. El contenido de agua requerido en la mezcla previa depende del dispositivo de compactación usado. Para lograr una buena compactación y una elevada absorción de líquido en el granulado seco  
35 posterior, se requiere un contenido en agua de al menos 10% en peso, preferentemente de 20% en peso. Cuando los contenidos en agua ascienden a entre 60 y 80% en peso, debe tenerse en cuenta que en determinados aparatos de compactación, como, por ejemplo, en la prensa de matriz anular, puede ocurrir que durante el proceso de compresión se expulse el agua de la mezcla, mientras que, por el contrario, este tipo de fenómenos no se observa en las extrusoras. Esto quiere decir que la técnica de compactación debe adaptarse finalmente al contenido de agua en la mezcla previa. Para las prensas de matriz anular y las prensas pelletizadoras ha resultado ventajoso un contenido en agua de 20 a 60%  
40 en peso, preferentemente de 20 a 40% en peso.

En la siguiente etapa se compactan mecánicamente estos compuestos previos. Para el comportamiento de hinchamiento y de absorción de agua del granulado de acuerdo con la invención es fundamental la compactación final. La compactación por aplicación de presión se puede llevar a cabo de diferentes maneras. Los productos se pueden compactar entre dos superficies de presión en compresores de cilindros, por ejemplo lisos o perfilados. La expulsión del producto compactado se realiza en forma de barra. Los procedimientos de compactación en matrices con pistones o rodillos cojín dan como resultado productos compactados en forma de, por ejemplo, pastillas o briquetas. Como  
50 máquinas de compactación se pueden usar compactadores de rodillos, extrusoras, prensas de rodillos o de cubos, así como prensas granuladoras.

Ha resultado especialmente adecuada la compactación con prensas pelletizadoras, en la que, mediante una conducción adecuada del proceso, se obtienen granulados que se pueden secar sin triturarlos adicionalmente. Las empresas  
55 Amandus Kahl y Fitzpatrick, por ejemplo, fabrican prensas pelletizadoras adecuadas.

En el proceso de secado se ajusta un contenido en agua de 1 a 8% en peso, preferentemente de 2,5 a 7% en peso y con especial preferencia de 3 a 5% en peso. Para ello son adecuados los secadores habituales, como, por ejemplo, secadores de cilindros (temperaturas de, por ejemplo, 95 a 120°C) o secadores de lecho fluidizado (temperaturas de,  
60 por ejemplo, 70 a 100°C).

Las partículas gruesas compactadas se trituran, para lo cual son adecuados, por ejemplo, molinos, máquinas cortadoras o molinos de cilindros. La trituración se puede realizar antes o después del secado. Los granulados se ajustan a una distribución del tamaño de partícula de 0,05 a 3 mm, preferentemente de 0,1 a 1,5 mm. La eliminación de  
65 fracciones de polvo inferiores a 0,1 mm se puede realizar, por ejemplo, con dispositivos de tamizado habituales.

Sin querer restringirse a la siguiente aclaración, se supone que por la granulación en húmedo del granulado de acuerdo con la invención y el secado siguiente se forma una “corteza” del polímero/copolímero sobre las fibras de

## ES 2 272 854 T3

celulosa o sobre la celulosa microcristalina, el derivado de celulosa o el material con contenido en celulosa, que en los puntos de contacto de las fibras o partículas individuales conduce a una asociación estable. "Corteza" significa en la presente invención una cubierta no uniforme que puede ser irregularmente gruesa o delgada, o faltar en algunos puntos aislados.

Para la preparación del granulado desintegrante descrito en el presente documento también se puede usar cualquier otro procedimiento habitual, como, por ejemplo, la pulverización en la granulación por pulverización en lecho fluidizado, si bien para el comportamiento de hinchamiento y de absorción de agua del granulado desintegrante de acuerdo con la invención ha resultado especialmente adecuada la granulación en húmedo y el secado siguiente.

Sorprendentemente se descubrió que el uso de un polímero que comprende unidades de al menos una  $\alpha$ -olefina en un granulado provoca un fuerte efecto desintegrante en las pastillas comprimidas. Lo que sigue es un intento de explicar el efecto desintegrante descubierto, pero esta teoría no debe ser limitante para la invención reivindicada.

Mediante los procesos de granulación y de secado el polímero usado se "congela" en una determinada configuración "tensa" tridimensional. En contacto con agua, la configuración "congelada" cambia muy rápidamente a favor de otra configuración en la que las regiones hidrófobas e hidrófilas del polímero se orientan en el agua de tal manera, que el polímero pasa a un estado energéticamente lo más estable posible. El efecto desintegrante se basa, por lo tanto, en un cambio de configuración del polímero usado.

El cambio de configuración es especialmente pronunciado cuando el granulado usado como desintegrante se compone íntegramente de un polímero que contiene a menos una  $\alpha$ -olefina.

En el caso del "granulado mixto" se obtienen, mediante la granulación en húmedo y el secado siguiente de la celulosa/derivados de celulosa o del material con contenido en celulosa y/o el almidón/derivados de almidón previamente dispersos en agua junto con el polímero/copolímero, un granulado que presenta igualmente un fuerte efecto desintegrante. La eficacia se logra presumiblemente mediante el efecto de capilaridad de los poros y, en consecuencia, mediante la rápida penetración del agua en el granulado.

Los cuerpos moldeados con formulaciones limpiadoras de diferentes composiciones que presentan este granulado de acuerdo con la invención se desintegran rápida y eficazmente cuando se usan en los cajetines dosificadores o cuando se añaden directamente a los cestos para vajilla de los lavavajillas domésticos o industriales.

Los granulados desintegrantes que se han de usar de acuerdo con la invención presentan pesos a granel de 80 g/l a 800 g/l, preferentemente de 100 g/l a 500 g/l, con especial preferencia de 250 g/l a 400 g/l, y están contenidos en la(s) capa(s)/zona(s) de los cuerpos moldeados en la(s) que están contenidos en cantidades de 1% en peso a 15% en peso, preferentemente de 2% en peso a 10% en peso y con especial preferencia de 3 a 6% en peso.

En contacto con agua, el granulado la absorbe rápidamente aumentando de volumen y, por lo tanto, es adecuado como desintegrante para cuerpos moldeados comprimidos para producir su rápida desintegración en agua.

Este tipo de cuerpos moldeados deben presentar una estabilidad y resistencia suficientes para permitir su manipulación, envasado y almacenamiento, pero deben desintegrarse rápidamente en contacto con agua con el fin de que los componentes puedan desplegar el efecto deseado.

La invención se refiere a cuerpos moldeados comprimidos, por ejemplo de pastillas, cubos, paralelepípedos, esferas y similares, en los que está contenido un granulado poroso compactado como desintegrante. Los cuerpos moldeados pueden presentar cualquier tipo de composición que se pueda desintegrar en sus componentes individuales, especialmente composiciones detergentes.

Se prefieren especialmente los cuerpos moldeados con formulaciones detergentes para lavavajillas en forma de pastilla, barra o cubo.

Los cuerpos moldeados con detergente pueden ser comprimidos a partir de una sola composición detergente (pastillas monofásicas) o pueden componerse de varias fases, capas o zonas, es decir que pueden constituir, por ejemplo, cuerpos moldeados bi- o trifásicos (por ejemplo, "3 en 1"). En este caso se pueden separar componentes individuales del detergente de tal manera que se proporcionen en momentos diferentes del proceso de limpieza. Un ejemplo de ello es la separación de la función de limpieza, la función de sal y la función de abrillantado en zonas individuales del cuerpo moldeado usado.

La estructura tridimensional de los cuerpos moldeados puede estar adaptada, en cuanto a sus dimensiones, al cajetín dosificador del lavavajillas, pero se pueden realizar todas las estructuras manejables apropiadas. Entre ellas también se encuentran, por ejemplo, configuraciones cilíndricas con una sección transversal ovalada o circular y cuerpos moldeados con una estructura plana o laminar. Un cuerpo moldeado preferido se compone de segmentos gruesos y largos que se alternan con segmentos delgados y cortos, de manera que una barra de este tipo se puede romper en segmentos individuales por los puntos de rotura controlada representados por los segmentos cortos y delgados que se pueden introducir en el cajetín o el cesto para cubiertos de la máquina. Este principio de cuerpo moldeado en forma de barra se puede realizar igualmente en otras formas geométricas poligonales.

## ES 2 272 854 T3

Una pastilla fabricada de esta manera presenta preferentemente un peso de 5 a 120 g, con especial preferencia de 10 a 30 g, prefiriéndose unos diámetros de 20 a 50 mm.

En principio se conocen pastillas detergentes para diversos fines, en especial para lavavajillas.

Este tipo de formulaciones detergentes configuradas como cuerpo moldeado contienen en general ayudantes, blanqueadores y activadores de blanqueo, agentes tensioactivos, coadyuvantes de compresión, desintegrantes y otros aditivos y coadyuvantes habituales.

Para la invención descrita en el presente documento no es decisiva la composición del detergente presente en forma de cuerpo moldeado comprimido, siempre que se trate de una composición adecuada como detergente, en particular para el uso en un lavavajillas. Cualquier composición habitual que se pueda conformar por compresión y que sea adecuada para este fin se puede mezclar y comprimir con el granulado desintegrante de acuerdo con la invención. Las composiciones descritas a continuación representan únicamente formas de realización preferidas de las composiciones detergentes, lo que no significa que el granulado sólo se puedan usar en estas composiciones.

En las solicitudes de patente DE10140535 A1, DE19959589 A1, EP 0282482 ó DE10136002 A1 dadas a conocer, entre otras, se describen ejemplos de formulaciones limpiadoras conocidas y habituales en el campo de los limpiadores para lavavajillas.

Una forma de realización preferida de la invención consiste en una pastilla limpiadora con contenido en fosfatos para lavavajillas, que contiene:

10 a 75 partes en peso	polifosfato(s),
60 a 0 partes en peso	otros ayudantes inorgánicos,
20 a 0 partes en peso	ayudantes orgánicos,
7 a 20 partes en peso	blanqueador de peróxido,
10 a 1 partes en peso	activadores de blanqueo,
0 a 16 partes en peso	agente(s) tensioactivo(s),
0,1 a 10 partes en peso	granulado desintegrante,
2 a 6 partes en peso	otros coadyuvantes y aditivos habituales.

Otra forma de realización preferida de la invención consiste en una pastilla limpiadora exenta de fosfatos para lavavajillas, que contiene:

0 a 50 partes en peso	citrato(s)/ácido cítrico,
36 a 0 partes en peso	silicato,
32 a 0 partes en peso	carbonato sódico,
0 a 20 partes en peso	hidrogenocarbonato,
10 a 0 partes en peso	ayudantes orgánicos poliméricos,
4 a 18 partes en peso	blanqueador de peróxido,
8,8 a 1 partes en peso	activador(es) de blanqueo,
0,2 a 16 partes en peso	agente(s) tensioactivo(s),
10 a 0,1 partes en peso	granulado desintegrante,
1 a 5 partes en peso	otros coadyuvantes y aditivos habituales.

Para todas las formas de realización se prefieren tanto las pastillas monofásicas como las bi- o trifásicas.

El desintegrante puede estar contenido en todas las capas/fases de la pastilla limpiadora, aunque preferentemente está contenido en una sola o en dos (en caso de existir varias capas/fases) capas/fases. Esto se prefiere para disolver en poco tiempo una primera capa/fase que contiene componentes que deben actuar rápidamente en el agua de lavado y para proporcionar así los componentes, mientras que otra capa/fase que contiene componentes que deben actuar en un momento posterior del proceso de lavado se disuelve más despacio puesto que contiene un desintegrante "más lento" o ninguno.

Como ayudantes se pueden usar en la composición detergente todos los reforzantes habituales y conocidos como tales, en especial polifosfatos, pirofosfatos, metafosfatos o fosfonatos, silicatos estratificados, silicatos amorfos, disilicatos amorfos y zeolitas, así como cargas tales como carbonato sódico, sulfato sódico, sulfato de magnesio, hidrogenocarbonato sódico, citrato y ácido cítrico, ácido succínico, ácido tartárico levógiro y ácido málico. Como coadyuvante con frecuencia se utilizan correforzantes y dispersantes. Estos correforzantes o dispersantes pueden ser, entre otros, ácidos poliacrílicos o copolímeros con ácido poliacrílico y sus sales de sodio.

## ES 2 272 854 T3

Los blanqueadores habituales son, por ejemplo, perborato sódico tetrahidrato y perborato sódico monohidrato, percarbonato sódico, peroxipirofosfatos, citratos perhidratados, así como sales perácidas que proporcionan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, perácidos tales como perbenzoatos, peroxifitalatos, ácido diperacelaico y diácidos diperdodecanoicos. No obstante, también pueden estar presentes en la composición otros blanqueadores o sistemas de blanqueadores conocidos.

5 Como compuestos peroxídicos adecuados para el uso en los agentes de acuerdo con la invención se consideran en particular peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que en las condiciones de lavado ceden peróxido de hidrógeno, entre las que se encuentran perboratos de metales alcalinos como, por ejemplo, perborato sódico tetrahidrato y perborato sódico monohidrato, asimismo carbonatos de metales alcalinos perhidratados, tales como carbonato sódico perhidrato ("percarbonato sódico"), así como persilicatos y/o persulfatos de metales alcalinos, tales como caroato. El sistema de blanqueadores de la formulación detergente puede contener, en general adicionalmente a estos compuestos peroxo inorgánicos, perácidos orgánicos o inorgánicos, en particular ácidos percarboxílicos, por ejemplo ácidos percarboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ácidos dipercarboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, ácidos imidopercaproicos o ácidos arildipercaproicos. Ejemplos preferidos de los ácidos que se pueden usar son el ácido peracético, el ácido perbenzoico, monoperácidos octanoicos, 15 nonanoicos, decanoicos o dodecanoicos lineales o ramificados, diperácidos decanoico y dodecanoico, ácidos mono- y diperftálicos, -isofotálicos y -tereftálicos, ácido ftalimidopercaproico, ácido tereftaloildiamidopercaproico y ácido e-ftalimido-peroxo-hexanoico (PAP). Estos ácidos percarboxílicos se pueden usar en forma de ácidos libres o en forma de sales de los ácidos, preferentemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos. En caso de que se vayan a usar compuestos peroxídicos sólidos, éstos se pueden usar en forma de polvos o granulados que también pueden estar 20 envueltos de manera conocida en principio. Un perácido que se usa con especial preferencia es el perácido que se puede adquirir con el nombre comercial Eureco® (Ausimont, Italia). Los compuestos peroxídicos están presentes en cantidades de hasta preferentemente 50% en peso, en especial de 5% en peso a 30% en peso y con especial preferencia de 8% en peso a 25% en peso. Puede ser conveniente añadir pequeñas cantidades de estabilizadores conocidos para blanqueadores, como, por ejemplo, fosfonatos, boratos y/o metaboratos y metasilicatos, así como sales de magnesio, 25 tales como sulfato de magnesio.

El contenido de blanqueadores en las pastillas asciende preferentemente a entre 5 y 60% en peso y en especial a entre 7 y 20% en peso.

30 Como catalizadores de blanqueo se usan normalmente iminas o sulfoiminas cuaternizadas, como las que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A-5.360.568, US-A-5.360.569 y EP-A-453003, así como complejos de manganeso, como los que se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 94/21777. Otros catalizadores de blanqueo con contenido en metal que se pueden usar se describen en los documentos EP-A-458397, EP-A-458398 y EP-A-549272. Los catalizadores de blanqueo se usan generalmente en cantidades de hasta 1% en peso, en especial de 35 0,01 a 0,5% en peso, respecto a la formulación detergente.

Los activadores de blanqueo adecuados son los compuestos N-acilados y O-acilados que forman perácidos orgánicos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, preferentemente diaminas N,N'-tetraaciladas, anhídridos de ácidos carboxílicos y ésteres de polioles, tales como pentaacetato de glucosa. Asimismo se pueden usar mezclas acetiladas de sorbitol y manitol. Son especialmente 40 adecuados como activadores de blanqueo la N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED), la 1,5-diacetil-2,4-dioxo-hexahidro-1,2,5-triacina (DADHT) y mezclas acetiladas de sorbitol y manitol (SORMAN).

Además se pueden usar compuestos de las clases de sustancias que comprenden azúcares o derivados de azúcares poliacilados con restos acilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente con restos acetilo, propionilo, octanoilo, nonanoilo o benzoilo, en especial con restos acetilo. Como azúcares o derivados de azúcares se pueden usar mono- o disacáridos, así como sus 45 derivados reducidos u oxidados, preferentemente glucosa, manosa, fructosa, sacarosa, xilosa o lactosa. Los activadores de blanqueo especialmente adecuados de esta clase de sustancias son, por ejemplo, pentaacetilglucosa, tetraacetato de xilosa, 1-benzoil-2,3,4,6-tetraacetilglucosa y 1-octanoil-2,3,4,6-tetraacetilglucosa.

50 Como activadores de blanqueo se pueden usar asimismo ésteres de O-aciloxima, como, por ejemplo, O-acetilacetoxima, O-benzoilacetoxima, bis(propilimino)carbonato o bis(ciclohexilimino)carbonato. Este tipo de oximas y ésteres de oxima acilados se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-028432 y EP-A-267046.

Igualmente se pueden usar como activadores de blanqueo N-acilcaprolactamas, como, por ejemplo, N-acetilcaprolactama, N-benzoilcaprolactama, N-octanoilcaprolactama o carbonilbiscaprolactama. 55

Además se pueden usar como activadores de blanqueo

- aminas N-diaciladas y N,N'-tetraaciladas, por ejemplo N,N,N',N'-tetraacetilmetildiamina y -etilendiamina 60 (TAED), N,N-diacetil-anilina, N,N-diacetil-p-toluidina o hidantoínas 1,3-diaciladas, tales como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína;

- N-alquil-N-sulfonil-carbonamidas, por ejemplo N-metil-N-metil-acetamida o N-metil-N-metil-benzamida;

65 - hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles acilados o urazoles, por ejemplo hidrazida del ácido monoacetilmaleico;

- hidroxilaminas O,N,N-trisustituidas, por ejemplo hidroxilaminas O,N,N-trisustituidas, por ejemplo O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina u O,N,N-triacetilhidroxilamina;

## ES 2 272 854 T3

- N,N'-diacilsulfurilamidas, por ejemplo N,N'-dimetil-N,N'-diacetilsulfuril-amida o N,N'-dietil-N,N'-dipropionilsulfurilamida;

- cianuratos de triacilo, por ejemplo cianurato de triacetilo o cianurato de tribenzoílo;

- anhídridos de ácidos carboxílicos, por ejemplo anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido m-clorobenzoico o anhídrido del ácido ftálico;

- 1,3-diacil-4,5-diaciloxi-imidazolina, por ejemplo 1,3-diacetil-4,5-diacetoxi-imidazolina;

- tetraacetilglucolorilo y tetrapropionilglucolorilo;

- 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina;

- productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetilpropilendiurea, por ejemplo tetraacetilpropilendiurea;

-  $\alpha$ -aciloxi-poliacil-malonamidas, por ejemplo  $\alpha$ -acetoxi-N,N'-diacetil-malonamida;

- diacil-dioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina.

Asimismo se pueden usar como activadores de blanqueo 2-alkil- o 2-aril-(4H)-3,1-benzoxain-4-onas, como las que se describen, por ejemplo, en los documentos EP-B-332294 y EP-B-502013. En particular se pueden usar la 2-fenil-(4H)-3,1-benzoxain-4-ona y la 2-metil-(4H)-3,1-benzoxain-4-ona.

Igualmente se pueden usar activadores de blanqueo de las clases de sustancias que comprenden compuestos N- u O-acilados, por ejemplo alquilendiaminas poliaciladas, en particular tetraacetiletilendiamina, glucolorilos acilados, en particular tetraacetilglucolorilo, hidantoinas, hidrazidas, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos N-acilados, además anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular anhídrido del ácido ftálico, ésteres de ácidos carboxílicos, en particular nonanoiloxi-bencenosulfonato sódico, isononanoiloxi-bencenosulfonato sódico, y derivados de azúcares acilados, tales como pentaacetilglucosa.

Un activador de blanqueo preferido es, sin embargo, un nitrilo de glicina cuaternizado del grupo formado por acetónitrilo-metilsulfato, -sulfato e -hidrogenosulfato de N-metilmorfolinio.

Como sistema de blanqueadores (blanqueador y activadores de blanqueo) pueden estar contenidos también todos los blanqueadores y activadores de blanqueo mencionados en el documento DE19959589 A1. Además se pueden usar los sistemas de blanqueadores que se mencionan en la solicitud de patente europea EP02028958.3.

Se prefiere que los diferentes componentes de la composición detergente estén contenidos en diferentes fases/capas/zonas de los cuerpos moldeados. Se prefiere especialmente que un componente que deba proporcionarse en un momento posterior del proceso de limpieza se encuentre en una fase/capa/zona que no contiene desintegrante.

Los detergentes también pueden contener uno o varios agentes tensioactivos del grupo de los agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o anfóteros.

El efecto desintegrante del polímero usado en el granulado desintegrante se debilita en presencia de agentes tensioactivos no iónicos. Por lo tanto, se prefiere usar los agentes tensioactivos no iónicos en la composición detergente en pequeñas cantidades, preferentemente inferiores a aproximadamente 16% en peso, con especial preferencia comprendidas en el intervalo de 0 a 8% en peso respecto al detergente o a la fase de detergente que contiene preferentemente el desintegrante.

Otros ingredientes importantes de los detergentes provienen de los grupos que comprenden agentes tensioactivos, enzimas, inhibidores de la corrosión, así como colorantes y perfumes. Estas sustancias se describen a continuación.

Como agentes tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes, en particular primarios, alcohilados, ventajosamente etoxilados, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, preferentemente, ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, como se dan habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, los etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes nativos con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, cetílico, cetearílico u olefílico, y un promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran, por ejemplo, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE o 4 OE, alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de ellos, tales como mezclas de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos que para un producto concreto pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una estrecha distribución de homólogos (narrow range ethoxilates, NRE). Adicionalmente a estos agentes tensioactivos no iónicos también se pueden usar alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ellos son el alcohol cetearílico con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

## ES 2 272 854 T3

Como agentes tensioactivos no iónicos adicionales también se pueden usar alquilglucósidos de fórmula general RO (G)<sub>x</sub>, en la que R significa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo que representa una unidad glucosídica con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos, es cualquier número entre 1 y 10; x preferentemente se encuentra entre 1,2 y 1,4.

Otra clase más de agentes tensioactivos no iónicos usados con preferencia y que se usan bien como agente tensioactivo no iónico único o bien en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, que contienen preferentemente 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, en particular ésteres metílicos de ácidos grasos.

También pueden ser apropiados los agentes tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y el óxido de N-cetearilalquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos agentes tensioactivos no iónicos preferentemente no es superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no es superior a la mitad de ella.

Otros agentes tensioactivos adecuados son las polihidroxiamidas de ácidos grasos de fórmula (I)



en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R<sup>1</sup> hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las polihidroxiamidas de ácidos grasos se trata de sustancias conocidas que se pueden obtener habitualmente por aminación reductora de un azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación siguiente con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

El grupo de las polihidroxiamidas de ácidos grasos también incluye compuestos de fórmula (II)



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R<sup>1</sup> representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R<sup>2</sup> un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxiarilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose los restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal cuya cadena alquílica está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este resto.

[Z] se obtiene preferentemente por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi se pueden convertir después en las polihidroxiamidas de ácidos grasos deseadas por reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

De forma inversa también se puede lograr un efecto positivo mediante el contenido de determinados agentes tensioactivos en las fases individuales o en todo el cuerpo moldeado, es decir, en todas las fases. Ha resultado ventajosa la incorporación de los alquilpropilglucósidos antes descritos, de manera que se prefieren los cuerpos moldeados detergentes y limpiadores en los que al menos una fase de los cuerpos moldeados contiene alquilpoliglucósidos.

Como agentes tensioactivos preferidos se usan agentes tensioactivos no iónicos poco espumosos. Las pastillas detergentes de acuerdo con la invención para el lavado de vajilla a máquina contienen con especial preferencia agentes tensioactivos no iónicos, en particular agentes tensioactivos no iónicos del grupo de los alcoholes alcoxilados. Como agentes tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes, en particular primarios, alcoxilados, ventajosamente etoxilados, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, preferentemente, ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, como se dan habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, los etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes nativos con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, cetílico, cetearílico u oleílico, y un promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran, por ejemplo, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE o 4 OE, alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con 7 OE, alcoholes C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de ellos, tales como mezclas de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 OE y alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores medios estadísticos que para un producto concreto pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una estrecha distribución de homólogos

## ES 2 272 854 T3

(narrow range ethoxylates, NRE). Adicionalmente a estos agentes tensioactivos no iónicos también se pueden usar alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ellos son el alcohol cetearílico con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

5 Se prefieren especialmente las pastillas limpiadoras de acuerdo con la invención que contienen un agente tensioactivo no iónico que presenta un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Por consiguiente, las pastillas detergentes preferidas se caracterizan porque como ingrediente c) contienen agente(s) tensioactivo(s) no iónico(s) con un punto de fusión superior a 20°C, preferentemente superior a 25°C, con especial preferencia entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C.

10 Los agentes tensioactivos no iónicos adecuados que presentan puntos de fusión o de reblandecimiento en el intervalo de temperaturas mencionado son, por ejemplo, agentes tensioactivos no iónicos poco espumosos y que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o altamente viscosos. Si se usan agentes tensioactivos no iónicos altamente viscosos a temperatura ambiente, se prefiere que éstos presenten una viscosidad superior a 20 Pas, preferentemente superior a 35 Pas y en especial superior a 40 Pas. También se prefieren los agentes tensioactivos no iónicos que poseen una  
15 consistencia cerosa a temperatura ambiente.

Los agentes tensioactivos no iónicos sólidos a temperatura ambiente que se han de usar preferentemente provienen de los grupos de los agentes tensioactivos no iónicos alcohilados, en particular de los alcoholes primarios etoxilados y mezclas de estos agentes tensioactivos con agentes tensioactivos de estructura más complicada, tales como agentes  
20 tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (OP/OE/OP). Estos agentes tensioactivos no iónicos (OP/OE/OP) se caracterizan además por un buen control de la espuma.

En una forma de realización preferida de la presente invención, el agente tensioactivo no iónico con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente es un agente tensioactivo no iónico etoxilado obtenido mediante la reacción  
25 de un monohidroxialcohol o alquilfenol con 6 a 20 átomos de C con, preferentemente, al menos 12 moles, con especial preferencia al menos 15 moles, en especial al menos 25 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

Un agente tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente que se ha de usar con especial preferencia se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>), preferentemente  
30 un alcohol C<sub>18</sub>, y al menos 12 moles, preferentemente al menos 15 moles y en especial al menos 25 moles de óxido de etileno. De ellos se prefieren especialmente los denominados "narrow range ethoxylates" (véase anteriormente).

Preferentemente, el agente tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente posee adicionalmente unidades de óxido de propileno en la molécula. Estas unidades de OP representan preferentemente hasta 25% en peso, con especial  
35 preferencia 20% en peso y en especial hasta 15% en peso de la masa molecular total del agente tensioactivo no iónico. Los agentes tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcoholes o alquilfenoles etoxilados que presentan adicionalmente unidades copoliméricas de bloques de polioxietileno/polioxipropileno. La proporción de alcohol o de alquilfenol en estas moléculas de agente tensioactivo no iónico constituye preferentemente más de 30% en peso, con especial preferencia más de 50% en peso y en especial más de 70% en peso de la masa molecular  
40 total de estos agentes tensioactivos no iónicos.

Otros agentes tensioactivos no iónicos con puntos de fusión superiores a la temperatura ambiente que se han de usar con especial preferencia contienen entre 40 y 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno que comprende 75% en peso de un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y 25% en peso de un copolímero de bloques  
45 de polioxietileno y polioxipropileno iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Los agentes tensioactivos no iónicos que se pueden usar con especial preferencia se pueden adquirir, por ejemplo,  
50 de la empresa Olin Chemicals con el nombre Poly Tergent<sup>®</sup> SLF-18.

Otras pastillas detergentes preferidas de acuerdo con la invención contienen agentes tensioactivos no iónicos de fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>[CH<sub>2</sub>CH(OH)R<sup>2</sup>], en la que R<sup>1</sup> representa un resto hidrocarbonado alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de ellos, R<sup>2</sup> designa un resto hidrocarbonado lineal o  
55 ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de ellos y x representa valores comprendidos entre 0,5 y 1,5 e y un valor mínimo de 15.

Otros agentes tensioactivos no iónicos preferidos que se pueden usar son los agentes tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) con grupos terminales rematados de fórmula R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>3</sup>)O]<sub>x</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>k</sub>CH(OH)[CH<sub>2</sub>]<sub>j</sub>OR<sup>2</sup>, en la que  
60 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan restos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados con 1 a 30 átomos de carbono, R<sup>3</sup> representa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x representa valores comprendidos entre 1 y 30 y k y j valores comprendidos entre 1 y 12, preferentemente entre 1 y 5. Cuando el valor de x es 2, cada R<sup>3</sup> de la fórmula anterior puede ser diferente. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son preferentemente restos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados con 6 a 22 átomos de  
65 carbono, prefiriéndose especialmente los restos con 8 a 18 átomos de C. Para el resto R<sup>3</sup> se prefieren especialmente H, -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Los valores de x especialmente preferidos se encuentran en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

## ES 2 272 854 T3

Como se describió anteriormente, cada  $R^3$  de la fórmula anterior puede ser diferente en el caso en que  $x$  es 2. De este modo se puede variar la unidad de óxido de alquileo que se encuentra entre los corchetes. Si  $x$  representa, por ejemplo, 3, el resto  $R^3$  se puede seleccionar de manera que se formen unidades de óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) o de óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ) que pueden estar unidas en cualquier orden, por ejemplo (OE)(OP)(OE), (OE)(OE)(OP), (OE)(OE)(OE), (OP)(OE)(OP), (OP)(OP)(OE) y (OP)(OP)(OP). El valor 3 para  $x$  se ha elegido en este caso a modo de ejemplo y naturalmente puede ser mayor, aumentando la amplitud de variación a medida que aumentan los valores de  $x$  e incluyendo, por ejemplo, un gran número de grupos (OE) en combinación con un pequeño número de grupos (OP), o viceversa.

Los alcoholes poli(oxialquilados) con grupos terminales rematados de la fórmula anterior especialmente preferidos presentan unos valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que la fórmula anterior se simplifica de la siguiente manera:  $R^1O [CH_2CH(R^3)O]_x CH_2CH(OH)CH_2OR^2$ . En esta última fórmula,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se definieron anteriormente y  $x$  representa números entre 1 y 30, preferentemente entre 1 y 20 y en especial entre 6 y 18. Se prefieren especialmente aquellos agentes tensioactivos en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  presentan entre 9 y 14 átomos de C,  $R^3$  representa H y  $x$  adopta valores entre 6 y 15.

Como enzimas para los cuerpos moldeados detergentes de acuerdo con la invención se consideran en especial las de las clases de las hidrolasas, tales como proteasas, esterasas, lipasas, etc., enzimas de acción lipolítica, amilasas, glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen a eliminar la suciedad en forma de, por ejemplo, manchas que contienen proteínas, grasa o almidón. Para el blanqueo también se pueden usar óxido reductasas. Son especialmente adecuados los principios activos enzimáticos obtenidos de cepas bacterianas u hongos, tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* y *Humicola insolens*, así como de sus variantes modificadas por ingeniería genética. Preferentemente se usan proteasas del tipo de la subtilisina y, en particular, proteasas obtenidas de *Bacillus lentus*. Poseen un gran interés las mezclas de enzimas de, por ejemplo, proteasa y amilasa o proteasa y lipasa y/o enzimas de acción lipolítica o de proteasa, amilasa y lipasa y/o enzimas de acción lipolítica o proteasa, lipasa y/o enzimas de acción lipolítica, pero especialmente la proteasa y/o las mezclas que contienen lipasa y/o las mezclas con enzimas de acción lipolítica. Ejemplos de este tipo de enzimas de acción lipolítica son las conocidas cutinasas. En algunos casos también han resultado adecuadas las peroxidasas u oxidasas. Entre las amilasas adecuadas se cuentan en particular las  $\alpha$ -amilasas, las iso-amilasas, las pululaninas y las pectinasas.

Las enzimas pueden estar adsorbidas a sustancias portadoras o incorporadas en sustancias envolventes para protegerlas de una descomposición prematura. La proporción de enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas puede ascender, por ejemplo, a entre aproximadamente 0,1 y 5% en peso, preferentemente a entre 0,5 y aproximadamente 4,5% en peso. Los cuerpos moldeados detergentes preferidos en el marco de la presente invención se caracterizan porque contienen proteasa y/o amilasa.

Puesto que los cuerpos moldeados detergentes de acuerdo con la invención pueden contener la(s) enzima(s) en fases diferentes, se pueden proporcionar cuerpos moldeados con una liberación y acción enzimáticas exactamente definidas. La siguiente tabla facilita un resumen de las distribuciones posibles de las enzimas en los cuerpos moldeados detergentes bifásicos de acuerdo con la invención:

	Fase 1	Fase 2
45	Amilasa	Amilasa
	Proteasa	Proteasa
	Lipasa	Lipasa
	Amilasa + proteasa	Amilasa + proteasa
50	Amilasa + lipasa	Amilasa + lipasa
	Proteasa + lipasa	Proteasa + lipasa
	Amilasa + proteasa + lipasa	Amilasa + proteasa + lipasa
	Amilasa	Amilasa
55	Proteasa	Amilasa
	Amilasa + proteasa	Amilasa
	Amilasa	Proteasa
	Proteasa	Proteasa
60	Amilasa + proteasa	Proteasa
	Amilasa	Amilasa + proteasa
	Proteasa	Amilasa + proteasa
	Amilasa + proteasa	Amilasa + proteasa
65	Lipasa	Amilasa
	Amilasa + lipasa	Amilasa
	Proteasa + lipasa	Amilasa

## ES 2 272 854 T3

(Continuación)

	Fase 1	Fase 2
5	Amilasa + proteasa + lipasa	Amilasa
	Lipasa	Proteasa
	Amilasa + lipasa	Proteasa
	Proteasa + lipasa	Proteasa
10	Amilasa + proteasa + lipasa	Proteasa
	Lipasa	Amilasa + proteasa
	Amilasa + lipasa	Amilasa + proteasa
	Proteasa + lipasa	Amilasa + proteasa
15	Amilasa + proteasa + lipasa	Amilasa + proteasa

Si las enzimas sólo se usan en una fase de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, se prefieren los cuerpos moldeados detergentes en los que la(s) enzima(s) no está(n) contenida(s) en la misma fase que la combinación de principios activos que fomentan el blanqueo.

También se prefiere separar el blanqueador de las enzimas. Asimismo son formas de realización preferidas de la presente invención los cuerpos moldeados detergentes que se caracterizan porque al menos una fase contiene blanqueadores mientras que al menos otra fase contiene enzimas.

Para proteger el material que se ha de lavar o la máquina, los detergentes de acuerdo con la invención pueden contener inhibidores de la corrosión, entre los cuales los protectores de plata poseen una importancia especial en el campo del lavado de vajilla a máquina. Se pueden usar las sustancias conocidas del estado de la técnica. En general se pueden usar protectores de plata seleccionados sobre todo del grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales o complejos de metales de transición. Con especial preferencia se ha de usar benzotriazol y/o alquilaminotriazol. En las formulaciones limpiadoras también se encuentran con frecuencia agentes con contenido en cloro activo, que pueden reducir notablemente la corrosión de la superficie plateada. En limpiadores exentos de cloro se usan especialmente oxígeno y compuestos orgánicos de actividad redox y con contenido en nitrógeno, tales como fenoles di- y trifuncionales, por ejemplo hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol y/o derivados de estas clases de compuestos. Asimismo se pueden usar compuestos de cinc para evitar la corrosión del material que se ha de lavar.

Si las pastillas detergentes contienen inhibidores de la corrosión, éstos preferentemente están separados de los blanqueadores. Por consiguiente, se prefieren cuerpos moldeados detergentes en los que al menos una fase contiene blanqueadores mientras que al menos otra fase contiene agentes anticorrosivos.

Los agentes tensioactivos aniónicos preferidos son las sales del ácido alquilsulfosuccínico, que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres del ácido sulfosuccínico y que constituyen monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente con alcoholes grasos y en especial con alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos de alcohol graso C8 a C18 o mezclas de ellos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos contienen un resto de alcohol graso que deriva de ácidos grasos etoxilados, que en sí constituyen agentes tensioactivos no iónicos (véase la descripción más adelante). A su vez se prefieren especialmente los sulfosuccinatos cuyos restos de alcohol graso derivan de alcoholes grasos etoxilados con una estrecha distribución de homólogos. Asimismo es posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C en la cadena alqu(en)ílica o sus sales.

Las mezclas de agentes tensioactivos aniónicos preferidas contienen combinaciones de sulfatos de alqu(en)ilo, en particular mezclas de alqu(en)ilsulfatos de ácidos grasos saturados o insaturados, y bencenosulfonatos de alquilo, ésteres sulfatados de ácido graso y glicerol y/o ésteres de ácidos grasos  $\alpha$ -sulfónicos. En especial se prefieren las mezclas que como agentes tensioactivos aniónicos contienen sulfatos de alqu(en)ilo y bencenosulfonatos de alquilo, sulfatos de alqu(en)ilo y éster metílico de ácido graso  $\alpha$ -sulfónico y/o ésteres sulfatados de ácido graso y glicerol.

Como agentes tensioactivos aniónicos adicionales se consideran en especial jabones en cantidades de, preferentemente, 0,1 a 5% en peso. Son adecuados, por ejemplo, los jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico o del ácido esteárico, así como, en particular, las mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de palmisto o sebácico. Se prefieren especialmente aquellas mezclas de jabones que están compuestas por 50 a 100% en peso de jabones de ácidos grasos saturados C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> y 0 a 50% en peso de jabón del ácido oleico.

Los agentes tensioactivos aniónicos y los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio, así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina.

## ES 2 272 854 T3

Los agentes tensioactivos aniónicos están presentes preferentemente en forma de sus sales de sodio o de potasio, en particular en forma de sus sales de sodio.

Otros ingredientes preferidos son las sales inorgánicas que presentan una reacción alcalina en agua. Entre estas sales inorgánicas de reacción alcalina se encuentran en especial bicarbonatos, carbonatos o mezclas de ellos. Preferentemente se usan carbonato alcalino y, sobre todo, carbonato sódico.

Ejemplos de otros aditivos y coadyuvantes habituales son enzimas, silicatos de magnesio, aluminatos de aluminio, benzotriazol, glicerol, estearato de magnesio, polialquilenglicoles, hexametáfosfato y fosfonatos.

Como componente adicional de la composición detergente se consideran sustancias que poseen un efecto anti-corrosivo para vidrio. La protección del vidrio contra la corrosión también se logra ya con el uso del polímero usado para el desintegrante, ya que un polímero de este tipo deposita sobre el vidrio una fina película que protege el vidrio contra la corrosión, pero también se pueden usar otros agentes adicionales conocidos para la protección contra la corrosión. Ejemplos de ellos son óxidos de metales, como, por ejemplo, óxidos de cinc, aluminio, estaño, magnesio, calcio, estroncio, silicio, titanio, circonio, manganeso y lantanos, o compuestos de cinc inorgánicos insolubles, como los que se describen en el documento EP0383482, o también sales de cinc o de magnesio de compuestos orgánicos, como los que se describen en el documento DE10140535.

Adicionalmente se pueden añadir a los detergentes en forma de pastillas para el lavado de vajilla a máquina de acuerdo con la invención colorantes y perfumes para mejorar el aspecto estético de los productos generados y proporcionar al consumidor, además de la eficacia, un producto visual y sensorialmente "típico e inconfundible". Como aceites perfumados o perfumes se pueden usar sustancias olorosas individuales, por ejemplo los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol e hidrocarburo. Los compuestos olorosos de tipo éster son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, bencilcarbinilacetato de dimetilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, fenilglicinato de etilmetilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Entre los éteres se cuentan, por ejemplo, éter benciletilico, entre los aldehídos, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de C, citral, citronelal, cinnoniloxiacetaldehído, aldehído ciclámico, hidroxicitronelal, lilial y bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, las iononas,  $\alpha$ -isometilionas y metilcedrilcetona, entre los alcoholes antol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, alcohol feniletílico y terpineol, y entre los hidrocarburos se encuentran fundamentalmente los terpenos, tales como limoneno y pineno. Sin embargo, preferentemente se usan mezclas de diferentes perfumes que generan conjuntamente una fragancia agradable. Estos aceites perfumados también pueden contener mezclas de perfumes naturales, como los que se pueden obtener de fuentes vegetales, por ejemplo aceites esenciales de pino, cítrico, de jazmín, de patchouli, de rosa o ylang-ylang. Igualmente son adecuadas el aceite esencial de nuez moscada, aceite esencial de salvia, aceite esencial de manzanilla, aceite esencial de clavo, aceite esencial de melisa, aceite esencial de menta, aceite esencial de hojas de canela, aceite esencial de tila, aceite esencial de enebro, aceite esencial de vetiver, aceite esencial de olíbano, aceite esencial de gálbano y aceite esencial de láudano, así como aceite esencial de azahar, neroliol, aceite esencial de corteza de naranja y aceite esencial de sándalo.

Los perfumes se pueden incorporar directamente en los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, aunque también puede resultar ventajoso aplicar los perfumes sobre portadores. Como materiales portadores han resultado útiles, por ejemplo, las ciclodextrinas, pudiéndose recubrir los complejos de ciclodextrina/perfume adicionalmente con otros coadyuvantes. También es posible incorporar los perfumes como ingrediente d) en los componentes del detergente de acuerdo con la invención, lo que causa una sensación de perfume al abrir la máquina.

Para mejorar el aspecto estético de los agentes de acuerdo con la invención, éstos (o partes de ellos) se pueden teñir con colorantes adecuados. Los colorantes adecuados, cuya selección no supone ningún problema para el experto, poseen una elevada estabilidad al almacenamiento e insensibilidad frente a los demás ingredientes de los agentes y frente a la luz, y no presentan una afinidad pronunciada por los sustratos que se han de tratar con los agentes, tales como vidrio, cerámica o vajillas de plástico, de modo que no se tiñen. Se prefiere especialmente la tinción de fases individuales para su diferenciación óptica.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos de realización sin estar limitada a ellos. Todos los datos se refieren al peso, salvo que se indique otra cosa para el caso individual.

Las pastillas mencionadas en los ejemplos se pueden usar como pastillas mono-, di- y trifásicas. Los componentes individuales pueden estar distribuidos en diferentes zonas/fases de los cuerpos moldeados.

## ES 2 272 854 T3

Ejemplo 1

TABLA 1

*Ejemplos de composiciones de pastillas con contenido en fosfatos para lavavajillas  
(todas las cantidades en partes en peso)*

Formulación	1	2	3	4
Componente:				
Tripolifosfato sódico	35,00	45,00	18,00	60,00
Carbonato sódico	30,00	20,00	10,00	-
Bicarbonato sódico	-	-	10,00	-
Silicato	4,00	10,00	5,00	-
Citrato	-	5,00	10,00	-
Percarbonato sódico o perborato sódico	15,00	8,00	20,00	20,00
TAED	4,00	5,00	2,00	2,00
Tensioactivo no iónico	2,00	1,00	5,00	2,00
Fosfonato	1,00	0,50	2,00	1,00
Copolímero de acrilato/maleato	1,00	-	5,00	3,00
Enzimas	2,00	1,00	3,00	2,00
Polietilenglicol 1.500- 10.00	2,00	3,00	1,00	2,00
Perfume	0,50	0,05	2,00	1,00
Desintegrante	3,50	1,45	7,00	7,00

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 272 854 T3

### Ejemplo 2

TABLA 2

*Ejemplos de composiciones de pastillas exentas de fosfatos para lavavajillas (todas las cantidades en partes en peso)*

Formulación Componente:	5	6	7
Carbonato sódico	30,00	15,00	-
Bicarbonato sódico	-	-	5,00
Silicato	4,00	15,00	30,00
Citrato	35,00	50,00	20,00
Percarbonato sódico o perborato sódico	15,00	8,00	18,00
TAED	4,00	5,00	2,00
Tensioactivo no iónico	2,00	1,00	5,00
Fosfonato	1,00	0,50	2,00
Copolímero de acrilato/maleato	1,00	-	5,00
Enzimas	2,00	1,00	3,00
Polietilenglicol 1.500-10.00	2,00	3,00	1,00
Perfume	0,50	0,05	2,00
Desintegrante	3,50	1,45	7,00

### Ejemplo 3

*Comparación del efecto desintegrante de diferentes desintegrantes en pastillas limpiadoras para lavavajillas*

Formulación de base usada para una composición detergente:

Ingrediente	% p/p
Tripolifosfato sódico	37
Carbonato sódico	40
TAED	12
Enzimas (granulado)	6
Glicerol	1,2
Polietilenglicol PM 4000	2
Esencia de perfume	0,05
Alcohol graso alcoxilado (OE/OP)	1,75
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100

A esta formulación de base se añaden diferentes cantidades de diferentes desintegrantes, y 20 g de cada una de las mezclas así preparadas se comprimen en pastillas. A continuación se mide el tiempo que necesitan las pastillas para disolverse en agua. Los valores obtenidos se desprenden de la Tabla 3.

TABLA 3

Cantidad usada de desintegrante (% p/p)	Tiempo de disolución necesario hasta la completa desintegración		
	Dallicel (1)	Nilyl XL 16 (2)	Supercel (3)
0	> 20 min	> 20 min	> 20 min
3	> 20 min	5 min	1 min
4	> 20 min	5 min	30 s
5	15 min	30 s	10 s
10	3 min	10 s	10 s

(1) Dallicel es un desintegrante basado en celulosa y en un polímero de (met)acrilato, como se describe en los documentos EP1004656, EP1004661 y EP1043391.

(2) Nilyl XL 16 es un desintegrante comercial basado en celulosa que se puede adquirir de la empresa FMC corporation USA.

(3) Supercel es el desintegrante descrito de acuerdo con la invención, que contiene celulosa y un copolímero de  $\alpha$ -olefina/ácido maleico (Sokalan CP9) en forma de "granulado mixto".

Como muestran los valores de desintegración en la Tabla 3, un desintegrante que comprende un polímero que contiene al menos una  $\alpha$ -olefina ("Supercel") desintegra, incluso a una concentración reducida, una composición limpiadora para lavavajillas comprimida en una pastilla claramente más deprisa que los desintegrantes que se encuentran actualmente en el mercado.

#### Ejemplo 4

#### *Comparación del efecto desintegrante de diferentes desintegrantes después de almacenar las pastillas*

Formulación de base usada para una composición detergente:

Ingrediente	% p/p
Tripolifosfato sódico	50
Carbonato sódico	30,75
Enzimas (granulado)	10
Polietilenglicol PM 200	1,2
Polietilenglicol PM 4000	1
Esencia de perfume	0,05
Alcohol graso alcoxilado (OE/OP)	1
	<hr/> 94

A esta formulación de base se añaden en cada caso 6 g de diferentes desintegrantes, y 20 g de cada una de las mezclas así preparadas se comprimen en pastillas. A continuación se mide primero el tiempo que necesitan las pastillas para disolverse en agua inmediatamente después de la compresión. Los valores obtenidos se exponen en la Tabla 4.

TABLA 4

Desintegrante usado	Tiempo de disolución en segundos
Nilyl XL 16	461
Supercel	32

Los nombres de los desintegrantes son los mismos que en el ejemplo 3.

A continuación se preparó una pastilla trifásica en la que una fase de la composición detergente correspondía a la indicada anteriormente. Esta fase constituía 20% de la pastilla completa. El peso total de la pastilla trifásica era de 20 g. Se determinó el tiempo de desintegración de la fase que contenía el desintegrante después del almacenamiento. Los resultados se exponen en la Tabla 5.

TABLA 5

*Tiempos de desintegración de las fases que contienen el desintegrante en segundos*

Antigüedad de la pastilla	Desintegrante	
	Nilyl XL 16	Supercel
1 día	413 s	57 s
4 semanas	437 s	56 s
8 semanas	661 s	152 s

Como se desprende de los datos de la Tabla 5, un desintegrante de acuerdo con la invención (Supercel) no sólo muestra un efecto desintegrante claramente mejor inmediatamente después de la compresión de la pastilla que un desintegrante basado en celulosa disponible en el mercado, sino que también mantiene este mejor efecto desintegrante después de un tiempo de almacenamiento prolongado.

#### Ejemplo 5

##### *Efecto desintegrante de un copolímero de $\alpha$ -olefina/ácido maleico*

A la composición detergente del ejemplo 4 se añade como desintegrante una vez 6% (p/p) de Supercel y una vez 6% (p/p) de Supercel + 2% (p/p) de Sokalan CP 9 en forma granular ("CP 9 granulado"). Se comprimen pastillas trifásicas como en el ejemplo 4, en las que una de las fases se compone de estas composiciones detergentes. Esta fase representa el 20% de una pastilla que pesa 20 g. También en este caso se determina el tiempo de desintegración de esta fase en agua después del almacenamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6

*Tiempos de desintegración de la fase que contiene desintegrante después del almacenamiento en segundos*

Antigüedad de la pastilla	Desintegrante	
	Supercel	Supercel + CP 9 granulado
1 día	57 s	37 s
4 semanas	56 s	48 s
8 semanas	152 s	94 s

La adición de un copolímero de  $\alpha$ -olefina/ácido maleico en forma granular al desintegrante descrito en la presente solicitud como "granulado mixto" produce un aumento adicional del efecto desintegrante tanto inmediatamente después de la compresión como también después del almacenamiento de las pastillas.

## ES 2 272 854 T3

### Ejemplo 6

*Comparación del efecto desintegrante de un copolímero de  $\alpha$ -olefina/ácido maleico en forma granular con y sin desintegrante adicional*

5

Se prepararon las siguientes composiciones detergentes:

	Formulación A	Formulación B
10 Ingrediente	% p/p	% p/p
10 Tripolifosfato sódico	74,75	78,25
15 Enzimas (granulado)	11	12
15 Polietilenglicol PM 200	1,2	1,2
Polietilenglicol PM 4000	1,5	1,5
20 Aceite perfumado	0,05	0,05
Alcohol graso alcoxilado (OE/OP)	1	1
Fosfonato granulado (HEDP)	1	1
25 Sokalan <sup>®</sup> CP9 granulado	5	5
Nilyl XL 16	4,5	0

30 Se comprimieron pastillas trifásicas (peso total 20 g) en las que una fase (4 g) se componía de la formulación A o B. Se determinó el tiempo de disolución de esta fase en agua: La fase que se componía de la formulación A se disolvió en 51 segundos y la fase que se componía de la formulación B se disolvió en 50 segundos. Esto demuestra que el efecto desintegrante de un granulado formado por un copolímero de  $\alpha$ -olefina/ácido maleico (Sokalan<sup>®</sup> CP 9 granulado) es muy bueno y no precisa de la adición de un desintegrante adicional.

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 272 854 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Pastilla limpiadora mono- a trifásica que contiene fosfatos o exenta de fosfatos para lavavajillas, **caracterizada** porque adicionalmente a los componentes habituales está contenido como desintegrante en al menos una fase un granulado que contiene al menos un polímero que comprende  $\alpha$ -olefinas como unidades monoméricas.

10 2. Pastillas limpiadoras para lavavajillas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque el polímero es un copolímero formado por unidades de  $\alpha$ -olefina y de un ácido cis-difuncional, en particular por unidades de ácido maleico.

15 3. Pastillas limpiadoras para lavavajillas según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque en el granulado está contenido un polímero de este tipo en combinación con celulosa hinchable en agua, un derivado de celulosa o un material con contenido en celulosa.

20 4. Pastilla limpiadora para lavavajillas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque contiene fosfatos y comprende entre 10 y 75 partes en peso de polifosfato(s).

25 5. Pastilla limpiadora para lavavajillas según la reivindicación 4, **caracterizada** porque contiene:

30	10 a 75 partes en peso	polifosfato(s),
	60 a 0 partes en peso	otros ayudantes inorgánicos,
	20 a 0 partes en peso	ayudantes orgánicos,
	7 a 20 partes en peso	blanqueador de peróxido,
35	10 a 1 partes en peso	activador(es) de blanqueo,
	0 a 16 partes en peso	tensioactivo(s),
	0,1 a 10 partes en peso	granulado desintegrante,
40	2 a 6 partes en peso	otros coadyuvantes y aditivos habituales.

45 6. Pastilla limpiadora para lavavajillas según una de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, **caracterizada** porque carece de fosfatos y contiene entre 0 y 50 partes en peso de citrato(s)/ácido cítrico.

50 7. Pastilla limpiadora para lavavajillas según la reivindicación 6, **caracterizada** porque contiene:

55	0 a 50 partes en peso	citrato(s)/ácido cítrico,
	36 a 0 partes en peso	silicato,
60	32 a 0 partes en peso	carbonato sódico/hidrogenocarbonato sódico,
	0 a 20 partes en peso	hidrogenocarbonato,
	10 a 0 partes en peso	ayudantes orgánicos poliméricos,
	4 a 18 partes en peso	blanqueador de peróxido,
65	8,8 a 1 partes en peso	activador(es) de blanqueo,
	0,2 a 16 partes en peso	tensioactivo(s),
	10 a 0,1 partes en peso	granulado desintegrante,
70	1 a 5 partes en peso	otros coadyuvantes y aditivos habituales.