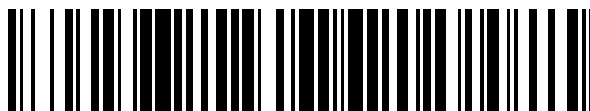


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 772**

51 Int. Cl.:
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09153787 .8**
96 Fecha de presentación: **26.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2228427**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **CUERPOS CONFORMADOS DE LIBERACIÓN RETARDADA PARA USO EN INODOROS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
PURAC BIOCHEM BV
ARKELSEDIJK 46
4206 AC GORINCHEM, NL

72 Inventor/es:
Nijburg, Rudolf Eduard

74 Agente: **Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 374 772 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cuerpos conformados de liberación retardada para uso en inodoros

- 5 [0001] La presente invención se refiere a cuerpos conformados adecuados para uso en inodoros, que muestran una liberación retardada de una composición de limpieza. Dentro de este área, se pueden distinguir dos formas de realización, es decir, cuerpos conformados que se aplican como agentes para cisterna, y cuerpos conformados que se aplican como agentes para taza.
- 10 [0002] En ambos casos, los cuerpos conformados deberían mostrar una liberación retardada de una composición de limpieza. Los comprimidos comerciales para uso como agentes para taza frecuentemente generan un entorno neutro a la alcalinidad. Su principal acción es eliminar o prevenir la formación de sarro vía remoción / quelación de depósitos minerales. Esto va frecuentemente acompañado del uso de agentes de remoción perjudiciales para el medio ambiente tales como EDTA y fosfatos.
- 15 [0003] Las formulaciones de limpieza líquidas comerciales son típicamente de naturaleza ácida, para eliminar sarro, escoria de jabón, y bacterias. Se cree que las composiciones con ácidos muestran una eficacia más alta en la limpieza de la taza del inodoro, que las composiciones alcalinas.
- 20 [0004] Por consiguiente, hay una necesidad en la técnica de un cuerpo conformado, adecuado para su uso como agente de liberación tanto en la taza como en la cisterna, que proporciona una liberación controlada de ácido en las condiciones en las que se usa.
- 25 [0005] El documento US 5, 110, 868 describe una composición conformada sólida degradable en agua comprendiendo un copolímero de ácido hidroxiaacético y ácido láctico con un peso molecular de 800-4000, y una proporción entre ácido hidroxiaacético y ácido láctico en el orden de 1:1. Se indica que la liberación de ácido hidroxiaacético debido a degradación polimérica previene la formación de carbonatos de calcio y de magnesio del agua dura.
- 30 [0006] No obstante, hay varios problemas asociados con la composición conformada descrita en esta referencia. En primer lugar, la composición requiere el uso de cantidades grandes de ácido hidroxiaacético, que no es atractivo desde un punto de vista comercial. Además, ha salido a relucir que el índice de descomposición del material no es siempre apropiado. Eso también se ha hecho evidente por el hecho de que se indica en esta referencia que es deseable incorporar determinados haluros de amonio cuaternarios en la composición para mejorar la descomposición del polímero.
- 35 [0007] Por lo tanto, existe la necesidad de un producto que no muestre estas desventajas. La presente invención proporciona un producto de este tipo.
- 40 [0008] La presente invención se refiere a un cuerpo conformado adecuado para uso como cuerpo de liberación de ácido en inodoros, comprendiendo de 10-95% de un oligómero de ácido láctico con un grado de polimerización medio de entre 1,8 y 4. Se ha descubierto que el uso de un oligómero de ácido láctico con un grado de polimerización en este intervalo proporciona la liberación de ácido láctico a una velocidad y una concentración que es activa contra la formación de depósitos de calcio y magnesio en tazas de inodoro.
- 45 [0009] Se ha descubierto que el uso de un oligómero de ácido láctico tiene un número de ventajas adicionales. Una ventaja es, que el ácido láctico se produce por fermentación, y con ello se califica como un material renovable. Además, la solubilidad de fragancias en los oligómeros de ácido láctico es mejor que la solubilidad de fragancias en el polímero de ácido hidroxiaacético-ácido láctico usado en el documento US 5,110,868. Como la provisión de fragancias es una de las funciones principales de un cuerpo conformado, ya sea un cuerpo para taza o para cisterna, esta es una ventaja importante de la presente composición.
- 50 [0010] En la composición de la presente invención, el oligómero de ácido láctico es insoluble en agua y es biodegradable. El oligómero es un poliéster que reacciona con agua, es decir, el agua ataca el enlace estérico para dar ácido carboxílico y alcohol, asegurando así la liberación controlada de ácido láctico. El ácido láctico es soluble en agua, y su presencia reduce o previene la formación de depósitos de calcio y magnesio en el inodoro. Además, el ácido láctico tiene un efecto higienizante y desinfectante debido a su actividad antibacteriana. También contribuye a la eliminación de escoria de jabón.
- 55 [0011] Se observa que el documento US 4,115, 309 describe una composición sólida que contiene blanqueantes y activadores blanqueantes, donde el activador blanqueante es un percompuesto inorgánico y el activador blanqueante es un éster cíclico de 6-elementos de un ácido alfa-hidroxicarboxílico o un ácido alfa-hidroxi di-carboxílico. Esta referencia no revela un cuerpo modelado de liberación retardada para uso en inodoros.
- 60

[0012] La invención se describe a continuación con más detalle.

[0013] El cuerpo conformado según la invención contiene de 10-95 % en peso de un oligómero de ácido láctico con un grado de polimerización medio de entre 1,8 y 4. La cantidad de oligómero de ácido láctico se determina por consideraciones de coste y consideraciones de actividad. En general, la cantidad de oligómero de ácido láctico en el cuerpo conformado según la invención está en el intervalo de 5 a 50 gramos. Para cuerpos para cisterna se da un intervalo más específico de 12 a 50 gramos, más en particular de 24 a 50 gramos. Para cuerpos para taza, se da un intervalo más específico de 5 a 35 gramos, más en particular de 10 a 32 gramos.

[0014] La selección de la cantidad de oligómero de ácido láctico dentro de este intervalo asegura que el cuerpo conformado tiene un tiempo de vida adecuado, p. ej., un tiempo de vida en el intervalo de una semana a 20 semanas, en particular en el intervalo de 2 semanas a 10 semanas. El tiempo de vida del cuerpo conformado se define como el tiempo entre el suministro del cuerpo al inodoro y el momento en el que el cuerpo se ha disuelto completamente.

[0015] El cuerpo conformado según la invención comprende de 10-95 % en peso de oligómero de ácido láctico. Para cuerpos para cisterna se da un intervalo más específico de 25-95 % en peso, más en particular de 50-95 % en peso. Para cuerpos para taza, se da un intervalo más específico de 10-70 % en peso, más en particular de 20-65 % en peso. En una forma de realización, el cuerpo conformado comprende al menos un 20 % en peso de oligómero de ácido láctico, en particular al menos un 30 % en peso de oligómero de ácido láctico.

[0016] Los cuerpos conformados según la invención generalmente tienen cada uno un peso de 15 a 100 gramos, preferiblemente de 15 a 70 gramos, más preferiblemente de 20 a aproximadamente 65 gramos.

[0017] El cuerpo conformado según la invención comprende un oligómero de ácido láctico con un grado de polimerización medio entre 1,8 y 4. El oligómero de ácido láctico adicional encierra ambos, oligómeros ácido láctico de cadena linear y cíclicos. En una forma de realización particular de la presente invención el oligómero de ácido láctico está compuesto al menos en un 50 % en peso por láctido, que es un oligómero de ácido láctico cíclico. Más en particular, el oligómero de ácido láctico está hecho de al menos un 70 % en peso de láctido, todavía más en particular de al menos un 80%, incluso más en particular de al menos un 90%. La ventaja del uso del láctido, es que es un sólido a temperatura ambiente, es fácil de modelar, y tiene buenas propiedades de disolución.

[0018] El cuerpo conformado según la invención puede comprender varios componentes adicionales.

[0019] En una forma de realización el cuerpo conformado puede comprender una o más fragancias. El término fragancia se refiere a cualquier compuesto que desprende un olor apropiado, generalmente de frescor, cuando se tira de la cadena. La fragancia puede tener forma sólida o líquida y se presenta adecuadamente en una cantidad de 0.1 a 7 % en peso, más en particular en una cantidad de 0.5 a 4 % en peso.

[0020] Como se ha explicado anteriormente, como se cree que los copolímeros de ácido láctico y ácido hidroxiaacético con un peso molecular de 800-4000 no contribuyen a la obtención de los efectos asociados a la presente invención, no es requerida su presencia en los comprimidos según la invención.

[0021] Por consiguiente, en una forma de realización, el cuerpo conformado según la invención contiene menos de un 10 % en peso, más en particular menos de un 5 % en peso, incluso más en particular menos de un 2 % en peso de dicho compuesto.

[0022] Si se desea, el cuerpo conformado puede comprender también materiales de relleno, que no proporcionan actividad de limpieza adicional al cuerpo conformado.

[0023] Los materiales de relleno se pueden utilizar en las composiciones de la invención de tal modo que se puedan formar como objetos sólidos de tamaños, formas y diseños deseados sin usar cantidades excesivas de ingredientes activos.

[0024] Los materiales de relleno se pueden utilizar en una cantidad de, por ejemplo, un 5-90 % en peso, más en particular un 10-50 % en peso. La cantidad de relleno dependerá del peso deseado del bloque final y de la cantidad deseada de componente activo.

[0025] Preferiblemente el relleno es hidrosoluble para permitir la disolución completa del cuerpo conformado según la invención. Materiales de relleno adecuados incluyen sales hidrosolubles inertes, tales como cloruro sódico, sodio o sulfato de calcio, sodio o carbonato cálcico, almidón, etc.

[0026] La composición puede contener también un tinte para dar color al agua cuando se tira de la cadena. Tintes

5 adecuados son liberados del objeto conformado cuando se tira de la cadena. El tinte, si está presente, puede usarse en una concentración, generalmente, de 0,01 a 5 % en peso. Para cuerpos para cisterna, se puede mencionar un intervalo general de 1 a 5 % en peso. Para cuerpos para taza, se puede mencionar un intervalo general de 0,01 a 0,5 % en peso. Tintes adecuados se conocen en la técnica. Ejemplos de tintes adecuados son azul ácido 9, VP de Carta azul (C.I.24401), verde ácido 2G(C.I.42085), Astrazon D verde (C.I.42040), Maxilon 3RL azul (C.I. Azul básico 80), Drimarine Z-RL azul (C.I. azul reactivo 18), otros tintes de tipo de azul ácido 9, y Sanolin-azul EHRL, material n.º 154640 de Clariant.

10 [0027] Si se desea, la composición puede comprender un surfactante, en particular un surfactante no iónico, o un surfactante cuaternario con un contenido bajo de agua. El uso de un surfactante aniónico es menos preferido. Si se desea, la composición puede contener también componentes adicionales, como agentes oxidantes, quelantes, alquicidas, sal de amonio cuaternario, y agentes blanqueadores como peróxidos (sólidos), tales como percarbonato de sodio o perborato. Está dentro del ámbito del experto en la materia la selección de componentes adicionales apropiados para el cuerpo conformado según la invención.

15 [0028] Los cuerpos conformados de la presente invención se pueden fabricar por un proceso comprendiendo los pasos de fundir el oligómero de ácido láctico, mezclar en otros componentes, y permitir a la composición que se solidifique, donde la composición está sujeta a un paso de modelado de cuerpos conformados antes del paso de solidificación, p. ej., por vertido de ésta en un molde, o después del paso de solidificación, p. ej., por el corte de cuerpos conformados de tamaño apropiado a partir de un bloque solidificado o placa. Los cuerpos también pueden modelarse usando un proceso de extrusión.

20 [0029] En una forma de realización, la composición fundida se introduce en moldes poliméricos, o moldes revestidos con una lámina polimérica, donde el molde polimérico o lámina es posteriormente usada en el embalaje del producto. En este caso, se prefiere que la lámina sea impermeable al agua en condiciones de almacenamiento de los cuerpos conformados.

25 [0030] El cuerpo conformado puede tener cualquier forma deseada, p. ej., rectangular (bloque), en forma de discos, estrellas, bolas, conchas, cilindros o cualquier otra forma adecuada. La forma del producto, más en particular su superficie en proporción de volumen es de influencia para el índice de disolución del cuerpo. Está dentro del ámbito del experto en la materia la optimización de la forma del cuerpo.

30 [0031] Los cuerpos para taza, cuando se usen, generalmente se fijarán al borde del inodoro utilizando un soporte desmontable. Los cuerpos para cisterna se pueden colocar en la cisterna del inodoro, p. ej., en el fondo o conectados mediante algún medio al borde de la cisterna.

35 [0032] Los cuerpos conformados según la invención son adecuados para uso como agentes para cisterna o para taza para efectuar la liberación retardada de ácido láctico. Por consiguiente, la presente invención se refiere por lo tanto, al uso de estas composiciones en esta aplicación. La presente invención también se refiere a un proceso para asegurar una liberación retardada de ácido láctico en un inodoro, donde un cuerpo conformado de la presente invención se coloca en una cisterna o taza de un inodoro conectado a un medio para suministrar agua de barrido y un medio para la eliminación aguas residuales. La invención también se refiere a un inodoro conectado a un medio para suministrar agua de barrido y un medio para la eliminación de aguas residuales, donde un cuerpo conformado de la presente invención está presente en la cisterna o la taza del inodoro.

[0033] La presente invención se esclarece con los siguientes ejemplos, sin estar limitada a ellos o por ellos.

45 **EJEMPLO 1:** preparación y evaluación de cuerpos conformados para taza

[0034] Los cuerpos conformados para inodoro A hasta E se fabricaron con la composición dada en la tabla 1.

Tabla 1: composición de las formulaciones evaluadas:

Ingredientes %	Formulaciones, en % en peso				
	A	B	C	D	E
Láctico (PURAC)	45	70	30	45	50
Glicol de polietileno PM. 8000	35	10	50	-	35
Glicol de polietileno PM. 4000	-	-	-	35	-
C15/14- oxo- alcohol-EO8	7	7	7	7	7
Monoetanolamida de amida de coco	10	10	10	10	-
Geraniol (fragancia)	-	-	-	3	2
Citral (fragancia)	3	3	3	-	2
Laureth-3	-	-	-	-	2
Laureth-7	-	-	-	-	2

Tinte*	C.S.	C.S	C.S.	C.S	C.S.
* pueden usarse diferentes colores (combinaciones)					

[0035] Los cuerpos conformados A hasta E fueron fabricados de la siguiente forma: los ingredientes, excepto el tinte y las fragancias, se combinaron y la mezcla se calentó hasta que se obtuvo una mezcla de líquido homogénea. Entonces, se añadieron el tinte y las fragancias y se mezclaron con la mezcla. La mezcla líquida caliente transparente y homogénea se vertió en un molde cilíndrico, con un diámetro de $\pm 2,5$ cm, y se enfrió su temperatura a temperatura ambiente. Los bloques rígidos obtenidos tenían un peso de aproximadamente 10 gramos, un diámetro de aproximadamente 2,5 cm, y una altura de aproximadamente 2,5 cm. Todas las formulaciones preparadas tienen un punto de fusión típico por encima de 60 °C.

[0036] Las composiciones A hasta E se evaluaron de la siguiente manera. Como referencia, se evaluó también un bloque de inodoro comercialmente disponible con un peso de 48 gramos (WC Eend Origineel Blauw toiletblock, Bolton Nederland BV).

Evolución del pH en agua desmineralizada (demi) a temperatura ambiente

[0037] Se rellenaron vasos de precipitado de vidrio de 500 ml (modelo alto) con 500 ml de agua. En cada vidrio se colocó un bloque en un dispositivo de sujeción que hizo posible la agitación de la solución sin la agitación del bloque. El agua fue agitada a una velocidad constante de agitación de ± 500 rpm. El pH de las soluciones fue monitorizado hasta que el bloque de inodoro se disolvió completamente o se alcanzó un pH estable.

[0038] Los resultados se presentan en las figuras 1 y 2. La figura 1 muestra que los cuerpos conformados según la invención muestran una liberación de ácido continua. Cuando se usan concentraciones de láctido más altas, se libera más ácido en el tiempo, lo que tiene como resultado un pH inferior. Como se ve en la figura 2, el bloque de inodoro comercial no muestra una liberación de ácido. En cambio, muestra un aumento de pH.

Tiempo de disolución

[0039] La observación durante el experimento muestra que todas las composiciones evaluadas A hasta E tuvieron un tiempo de disolución que es al menos tan largo como el tiempo de disolución de la composición comercial. El bloque comercial se disolvió en aproximadamente 3 horas. Los bloques según la invención se disolvieron en un periodo de 6,5 a 19 horas y más. Se observa que en estos experimentos la velocidad de disolución de los bloques es superior que en la operación comercial, debido a la aplicación de agitación y el hecho de que los bloques se sumergen en el agua.

Experimento con agua de barrido

[0040] Para controlar la liberación de ácido en condiciones de descarga, se realizó el siguiente experimento.

[0041] Se preparó un cuerpo conformado con la composición de formulación E de la tabla 1 precedente. se modeló usando un molde cilíndrico de aluminio con una longitud de 10 cm y un diámetro de 2,5 cm. El peso del bloque fue de 38-40 g. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente, el bloque de inodoro rígido obtenido se colocó en una sujeción comercial de bloque de borde de inodoro, que se colocó bajo un embudo. Se vertieron 600 mililitros de agua en el embudo en partes. Se recogieron las últimas gotitas de la descarga de agua para medir el pH. También se midió el pH del agua antes de la descarga. Se llevaron a cabo dos experimentos, uno con agua desmineralizada, y otro con agua de grifo de Gorinchem, Países Bajos, con una dureza de agua de 13 °dH.

[0042] Los resultados de este experimento se muestran en la tabla 2 e indican claramente que está siendo liberado ácido.

Tabla 2: pH del agua de barrido después del contacto con el bloque de inodoro

PH del agua descargada:	antes de la descarga	después de 1ª descarga	después de 2ª descarga
Agua desmineralizada	5.66	3.62	2.85
Agua de grifo*	8.18	2.69	2.58

EJEMPLO 2: preparación y evaluación de cuerpos conformados para cisterna

[0043] Los cuerpos conformados para cisterna A hasta E se fabricaron con la composición dada en la tabla 3.

Tabla 3: composición de formulaciones evaluadas:

Ingredientes %	Formulación				
	A	B	C	D	E
Láctido	90	85	90	85	85
Glicol de polietileno PM. 8000	5	10	-	-	5
Monoetanolamida de amida de coco	2	2	2	2	2
Fragancia	3	3	3	3	3
Laureth-7	-	-	5	10	5
Tinte *	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s
* se pueden usar diferentes colores (combinaciones)					

5 [0044] Las formulaciones se fabricaron conforme al método descrito en el ejemplo 1. De cada formulación se recogieron 10g para experimentos de liberación de pH. Las formas y dimensiones de estos bloques fueron similares a las descritas en el ejemplo 1.

[0045] Las composiciones A hasta E se evaluaron de la siguiente manera. Como referencia, se evaluó también un bloque de cisterna disponible comercialmente (WC Eend Stortbakbick, Bolton Nederland BV).

10 Evolución del pH en agua desmineralizada (demi) a temperatura ambiente

15 [0046] La prueba de la evolución del pH se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el ejemplo 1 precedente. Los resultados se presentan en las figuras 3 y 4. La figura 3 muestra que los cuerpos conformados según la invención muestran una liberación de ácido continua. El bloque de inodoro comercial no muestra una liberación de ácido. En cambio, muestra un aumento de pH.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo conformado adecuado para uso como cuerpo de liberación de ácido en inodoros, comprendiendo 10-95% de un oligómero de ácido láctico con un grado de polimerización medio entre 1.8 y 4.
2. Cuerpo conformado según la reivindicación 1, comprendiendo oligómero de ácido láctico en una cantidad de 5 gramos a 50 gramos.
- 10 3. Cuerpo conformado según la reivindicación 1 o 2, que tiene un peso de 15 a 100 gramos, preferiblemente de 15 a 70 gramos, más preferiblemente de 20 a 65 gramos.
4. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo al menos un 20 % en peso de oligómero de ácido láctico, en particular al menos un 30 % en peso de oligómero de ácido láctico.
- 15 5. Cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el oligómero de ácido láctico está compuesto de al menos un 50 % en peso de láctido, más en particular, de al menos un 70 %, todavía más en particular de al menos un 30%, incluso más en particular de al menos un 90%.
- 20 6. Proceso para fabricación de un cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo los pasos de fundir el oligómero de ácido láctico, mezclar en cualesquiera otros componentes, y permitir que la composición se solidifique, donde la composición está sujeta a un paso de modelado para formar cuerpos conformados antes del paso de solidificación o después del paso de solidificación.
- 25 7. Uso de un cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 como agentes para cisterna o para taza en un inodoro para llevar a cabo la liberación retardada de ácido láctico.
8. Proceso para asegurar una liberación retardada de ácido láctico en un inodoro, donde un cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 se coloca en una cisterna o una taza de un inodoro conectado a un medio para proporcionar agua de barrido y un medio para la eliminación de aguas residuales.
- 30 9. Inodoro conectado a un medio para suministrar agua de barrido y un medio para la eliminación de aguas residuales, donde un cuerpo conformado según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 está presente en la cisterna o la taza del inodoro.

Figura 1:
Evolución del pH bloques de borde de inodoro (10 g) en agua
desmineralizada a temperatura ambiente

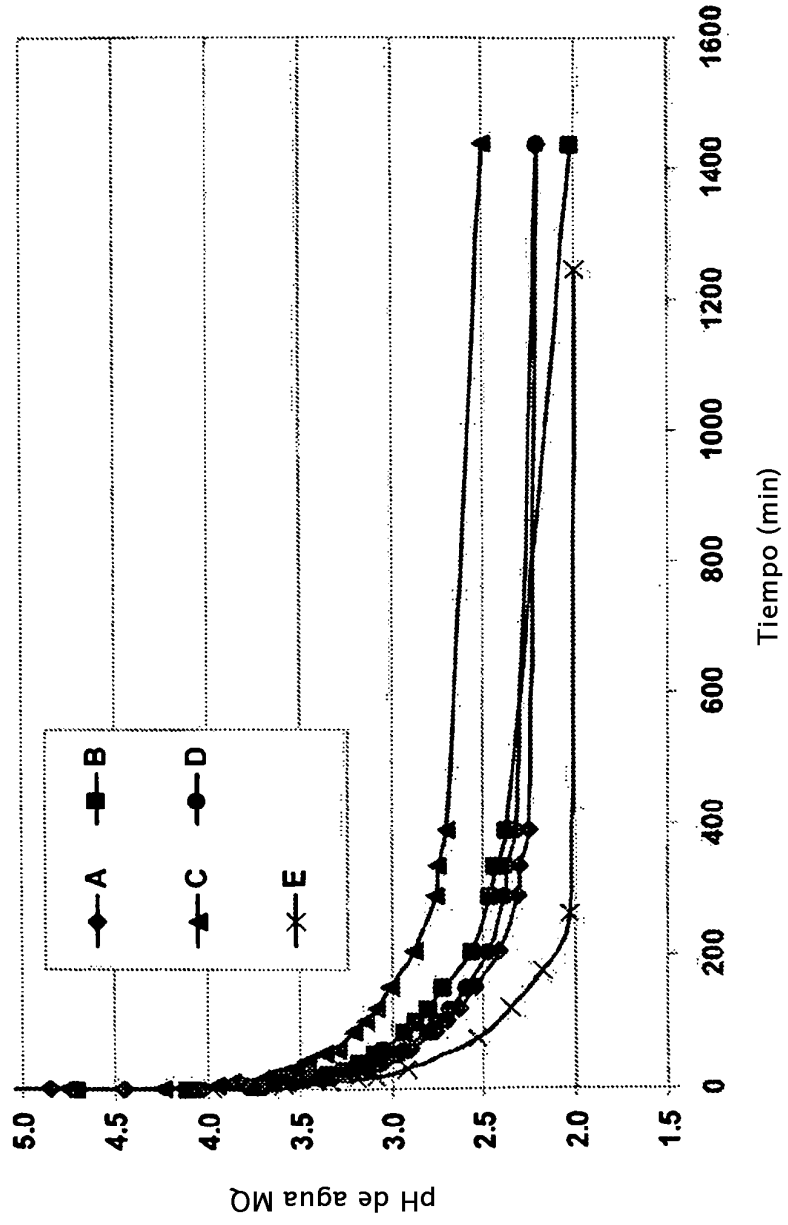


Figura 2:
Evolución del pH Toilet Duck (50 g) en agua
desmineralizada a temperatura ambiente

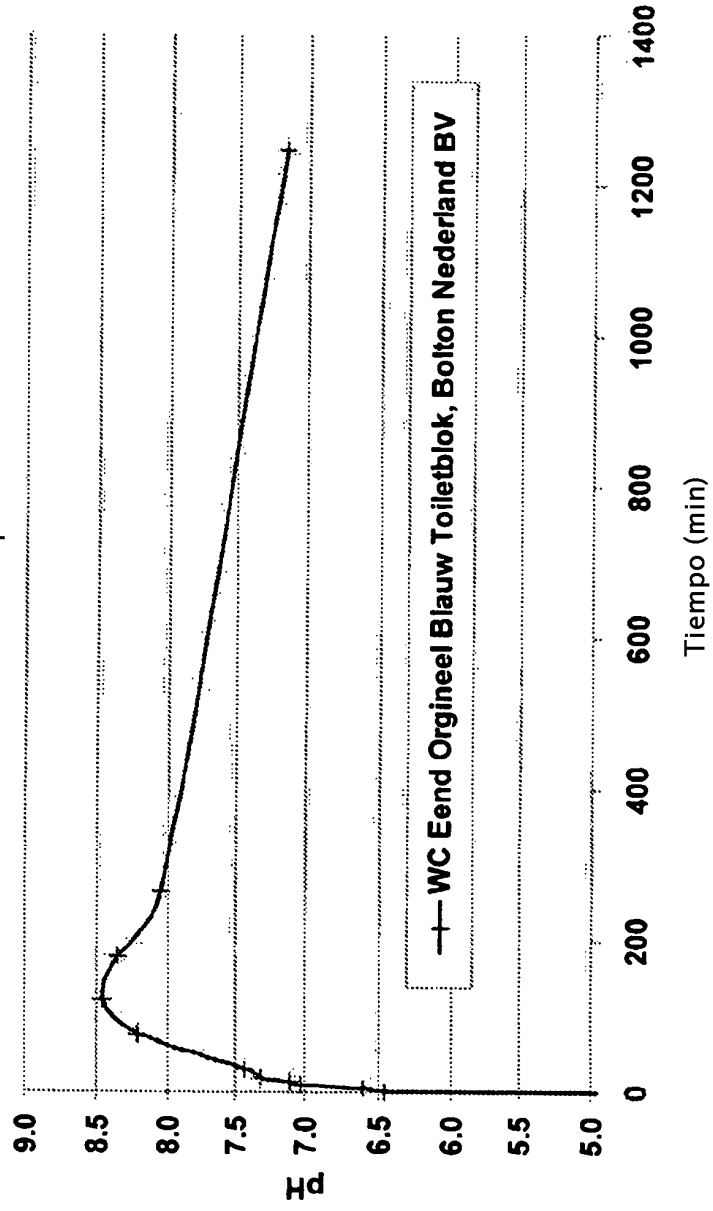


Figura 3:
Evolución del pH bloques de cisterna de inodoro (10 g)
en agua desmineralizada a temperatura ambiente

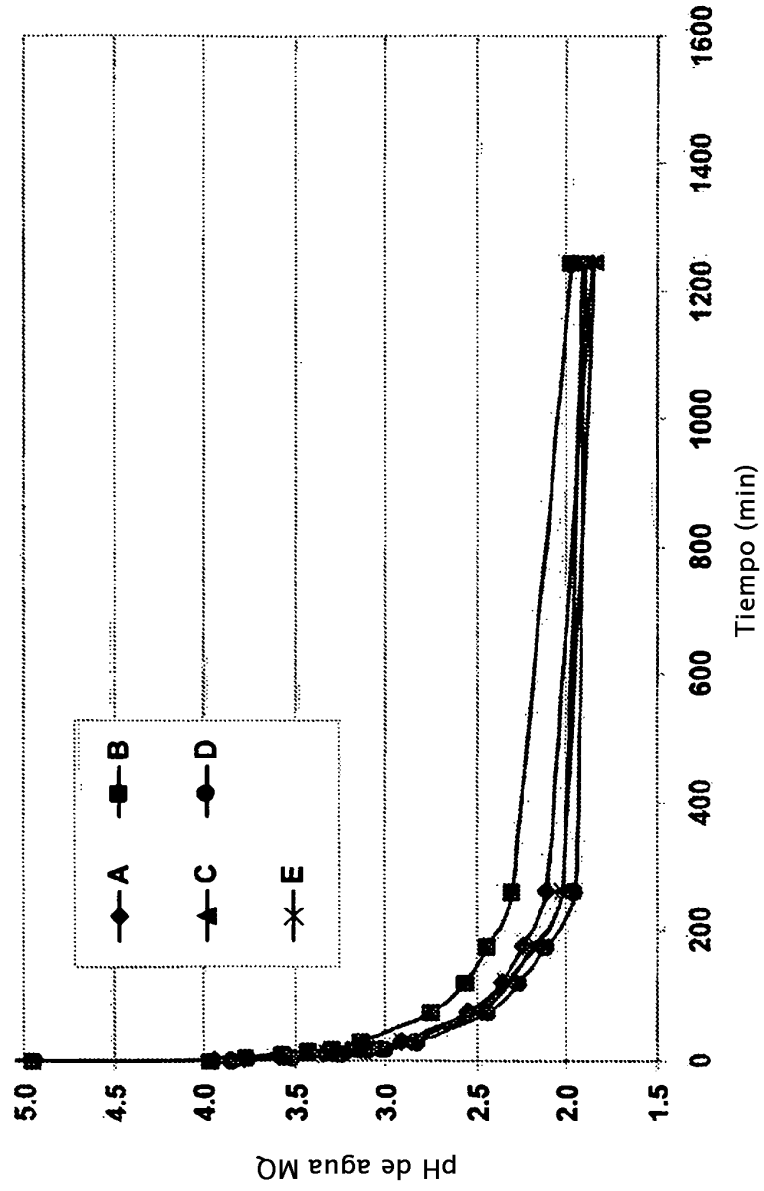


Figura 4:
Evolución del pH de bloque comercial para cisterna (50 g)
en agua desmineralizada a temperatura ambiente

