

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 539**

51 Int. Cl.:

**C02F 5/10** (2006.01)

**C11D 17/00** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02803873 .5**

96 Fecha de presentación: **27.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1448484**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Procedimiento de limpieza**

30 Prioridad:  
**27.11.2001 GB 0128332**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.08.2012**

73 Titular/es:  
**RECKITT BENCKISER N.V.  
SIRIUSDREEF 14  
2132 WT HOOFDDORP, NL**

72 Inventor/es:  
**Bosco, Manuela y  
Casonati, Roberto**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 386 539 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

## Procedimiento de limpieza

- La presente invención se refiere a un procedimiento de ablandamiento del agua y/o en el que se inhibe la deposición de las incrustaciones de aguas duras. La invención se refiere en particular a un procedimiento para realizarse en un ambiente doméstico. La invención también se refiere a composiciones de ablandamiento del agua comprimidas para tales procedimientos en los cuales el 50% o más de las partículas de ácido cítrico o una sal del mismo son mayores de 200 micrómetros y el 10% o menos de las partículas de ácido cítrico o una sal del mismo son menores de 200 micrómetros.
- Es bien conocido que ciertos compuestos metálicos, en particular compuestos de calcio, cuando están presentes en el agua, tienen un efecto significativo sobre las propiedades del agua. Por ejemplo, el agua "dura" que contiene una carga significativa de compuestos de calcio y magnesio solubles puede requerir una gran cantidad de jabón o detergente con el fin de formar espuma. Se pueden formar fácilmente depósitos de incrustaciones a partir de dicha agua, por ejemplo, por calentamiento o cambio de pH o evaporación. Estas pueden ser incrustaciones, o marcas de agua dejadas en la evaporación de las gotitas de agua de, especialmente, una superficie brillante.
- Ha habido muchas propuestas para la eliminación de los iones metálicos a partir de soluciones acuosas. En el contexto industrial las propuestas han incluido lechos filtrantes y filtros poliméricos para capturar los iones de metales pesados a partir de una solución acuosa que fluye dentro de un pasadizo. Se dan ejemplos en los documentos EP992238A y GB20869564A. En el contexto doméstico se pueden añadir composiciones de quelato a una solución de lavado acuosa y estas pueden capturar los iones metálicos, tales como los iones de calcio. Ejemplos de composiciones de quelato se dan en el documento EP892040A.
- El documento WO 99/02640 describe composiciones de limpieza, incluyendo lavado de ropa, lavavajillas, limpieza de superficies duras y composiciones de limpieza oral/dental, y que comprende a) un sistema tensioactivo b) una oxidoreductasa con una  $\alpha/\beta$ -hidrolasa plegada y una tríada catalítica que consiste en los residuos de los aminoácidos serina, histidina y del ácido aspártico, c) una fuente de peróxido de hidrógeno y d) un ácido orgánico.
- El ácido cítrico o citrato trisódico dihidrato de actividad 86,4% con una distribución del tamaño de partícula entre 425 y 350  $\mu\text{m}$  es un componente de algunos ejemplos del documento WO 99/02640.
- Cada vez es más popular la entrega de las composiciones de ablandamiento del agua y de limpieza como composiciones comprimidas, típicamente, una pastilla. Es conveniente proporcionar una unidad de dosificación que se maneje fácilmente. Las dificultades surgen en la producción de tales composiciones comprimidas al equilibrar las necesidades en que la composición comprimida sea adecuadamente dura y no quebradiza bajo las condiciones de transporte, pero que no sea tan compacta que no pueda desintegrarse fácilmente. Los niveles adecuados de "dureza" están entre 150 N y 250 N (las condiciones de ensayo se establecen en la sección Ejemplo). Los niveles adecuados de "Friabilidad" están entre 2% y 9% (las condiciones de ensayo se establecen en la sección Ejemplo). Los tiempos de "desintegración" adecuados están entre 5 segundos y 180 segundos, cuando se coloca en el agua agitada suavemente.
- Ahora, las composiciones comprimidas de regiones múltiples son de interés por ser capaces de proporcionar ventajas tales como la liberación diferencial de principios activos o la liberación retardada de una región. El desarrollo de las composiciones comprimidas de regiones múltiples es tiempo consumido y costoso debido a los principios que reaccionan en las mismas condiciones físicas de diferentes maneras, tales como las fluctuaciones de humedad o de temperatura. Esto puede causar problemas en la interfaz entre las regiones y la necesidad de prevenir la separación, lo que puede hacerse, por ejemplo, mediante la expansión diferencial. De este modo, hay una necesidad de equilibrar las propiedades físicas entre las regiones incluso donde la composición puede ser diferente en cada región. Normalmente, para ayudar a la facilidad del desarrollo el punto de partida es empezar por mantener las composiciones entre las regiones lo más similares posibles.
- Un problema particular descubierto con la producción de un producto de regiones múltiples es que los principios para reblandecer el agua son, generalmente, altamente cristalinos y no se producen fácilmente en formulaciones comprimidas, tales como el citrato y los silicatos.
- Los inventores han descubierto que para ciertos principios activos comunes en composiciones de ablandamiento del agua la distribución de la granulometría del ácido cítrico, o de una sal del mismo, es importante en la fabricación de composiciones comprimidas, en particular, las composiciones de ablandamiento del agua que contienen una alta proporción de este ingrediente. La distribución del tamaño de partícula seleccionado mejora las propiedades de unión. La composición comprimida resultante es de hecho más estable y mantiene los niveles aceptables de friabilidad y de desintegración durante un tiempo más largo. También, la estética de la composición comprimida es mejor.
- De este modo, presentamos como una característica de la invención una pastilla de ablandamiento del agua, que es una composición comprimida que comprende partículas de ácido cítrico o una sal del mismo, en la que más del 45% de dichas partículas tienen un tamaño de al menos 425 micrómetros. Preferiblemente, más del 60% de dichas

partículas tienen un tamaño mayor de 425 micrómetros. Preferiblemente, al menos el 95% de dichas partículas tienen un tamaño de al menos 200 micrómetros. Preferiblemente, el 10% o menos de las partículas de ácido cítrico o de una sal del mismo, tienen un tamaño de partícula de menos de 200 micrómetros.

5 También, pueden estar presentes los principios activos de ablandamiento del agua adicionales como se describe a continuación. Un principio activo preferido es un homo o copolímero de las siguientes unidades monoméricas o una sal del mismo; un ácido acrílico, un ácido maleico, un ácido sulfónico o un ácido fosfónico.

10 También los inventores han descubierto que la distribución de ácido cítrico, o su sal, entre las regiones de la pastilla (donde tales regiones se proporcionan) afecta a los valores mencionados anteriormente. El exceso de peso de ácido cítrico o su sal en al menos una región es al menos del 5%, idealmente mayor del 7%, 10%, 12%, 20%, 50%, 75% o 95% mayor que en una segunda región.

Hay tres tipos principales de procedimientos de acción para los principios activos de ablandamiento del agua, que se describen a continuación.

15 1) Agentes de intercambio de iones - tales agentes incluyen metal alcalino (preferentemente sodio) aluminosilicatos ya sean cristalinos, amorfos o una mezcla de los dos. Generalmente, tales aluminosilicatos tienen una capacidad de intercambio del ion calcio de al menos 50 mg de CaO por gramo de aluminosilicato, cumplen con una fórmula general:

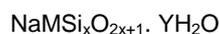


20 e incorporan un poco de agua. Los aluminosilicatos de sodio preferidos dentro de la fórmula anterior contienen 1,5-3,0 unidades de  $\text{SiO}_2$ . Tanto los aluminosilicatos amorfos como los cristalinos se pueden preparar por reacción entre el silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía.

Se describen mejoradores de detergencia de intercambio iónico de los aluminosilicatos de sodio cristalinos adecuados, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas A y X bien conocidas, disponibles en el mercado, y mezclas de los mismos. También es de interés la zeolita P descrita en el documento EP 384070 (Unilever).

25 Otra clase de compuestos son los mejoradores de silicato de sodio laminares, tal como se desvela en los documentos US-A-4464839 y US-A-4820439 y también se mencionan en el documento EP-A-551375.

Estos materiales se definen en el documento US-A-4820439 como silicatos de sodio cristalinos laminares, de fórmula general



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

35 Las referencias bibliográficas que describen la preparación de tales materiales incluyen Glastechn. Ber. 37, 194-200 (1.964), Zeitschrift für Kristallogr. 129, 396-404 (1969), Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 95, 371-382 (1972) y Amer. Mineral, 62, 763-771 (1.977). Estos materiales también actúan eliminando iones calcio y magnesio del agua, también están cubiertas las sales de cinc, que también han demostrado ser agentes eficaces de ablandamiento del agua.

40 2) Agentes de captura de iones - agentes que evitan que iones metálicos formen sales insolubles o reaccionen con agentes tensioactivos, tales como polifosfato, policarbonatos monoméricos, EDTA, alginas, alginatos.

3) Agentes anti-nucleantes - agentes que evitan el crecimiento de cristales de siembra, tales como polímeros de policarbonato, poliacrilatos, copolímeros acrílicos/maleicos y fosfonatos y sulfonatos acrílicos.

45 Las pastillas de ablandamiento del agua pueden usarse en el lavado de vajilla usando una máquina o un procedimiento manual. Las pastillas de ablandamiento del agua también pueden usarse para el ablandamiento del agua en otros procedimientos de limpieza, tales como las superficies duras, por ejemplo usando un trapo de mano o fregona, y un recipiente abierto, por ejemplo un cubo o un barreño. Así, el procedimiento de limpieza podría ser un procedimiento de limpieza de una superficie dura, por ejemplo una ventana, una superficie de azulejos, una mampara de ducha, vajilla y utensilios de cocina sucios, un artículo sanitario, por ejemplo, una bañera, una mampara de ducha, el inodoro, el lavabo o el fregadero, un coche o una encimera de cocina.

La invención se describirá ahora, a modo de realización, con referencia a los siguientes ejemplos.

#### 50 Ensayo de dureza

Usando un dinamómetro con un diámetro de pistón de ensayo de 8 mm y una velocidad de pistón de 30 mm por minuto (puede ser utilizada una máquina tal como el equipo de ensayo de dureza de pastilla ERWEKA THB 30) se registra la máxima dureza de la pastilla justo antes de la rotura para 4 pastillas en la misma orientación y se calcula la media.

## ES 2 386 539 T3

### Ensayo de friabilidad

Se pesan y se colocan diez pastillas en un soporte de muestra cuadrado de plástico de dimensiones aproximadas de 110x110 mm cuadrados por 170 mm de largo. El soporte de la muestra se gira horizontalmente a lo largo de la longitud a 50 rpm durante 1 minuto. Las pastillas se pesan de nuevo y la cantidad de material perdido expresado como porcentaje es

5

$$\% \text{ índice de friabilidad} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

en la que:

$W_0$  = peso inicial

$W_1$  = peso de las pastillas después de un minuto del ensayo a 50 rpm

10 El citrato de sodio se usó de la siguiente granulometría

PRODUCTO	1000 $\mu$	850 $\mu$	600 $\mu$	425 $\mu$	212 $\mu$	125 $\mu$	63 $\mu$	<63 $\mu$
GRUESO	0,08	3,58	39,3	33,46	17,4	4,60	1,38	0,17
GRUESO1	0,51	1,67	20,71	32,56	33,24	8,70	2,29	0,29
GRUESO2	1,55	3,62	21,88	21,41	42,86	7,45	1,17	0,06
FINO	0	6	1,27	22,12	64,26	9,54	2,4	0,35

A continuación se muestra un ejemplo de la fórmula en la que se usa el uso del citrato anterior.

Materias Primas	Región 1	Región 2
Polímero	28	28
Citrato	57,8	54,69
Aglutinante/ Disgregante	14,2	15,29
Silicato		2
Colorante		0,016
TOTAL	100	100

**REIVINDICACIONES**

1. Una pastilla de ablandamiento del agua de regiones múltiples, que es una composición comprimida que comprende partículas de ácido cítrico o una sal del mismo, en la que más del 45% de dichas partículas tienen un tamaño de al menos 425 micrómetros y en la que la distribución del ácido cítrico o su sal es tal que su exceso de peso en una primera región es de al menos el 5% mayor que en una segunda región.
2. Una pastilla de ablandamiento del agua según la reivindicación 1, en la que más del 60% de dichas partículas de ácido cítrico o una sal del mismo tienen un tamaño mayor de 425 micrómetros.
3. Una pastilla de ablandamiento del agua según la reivindicación 1, en la que al menos el 95% de dichas partículas de ácido cítrico o una sal del mismo tienen un tamaño de al menos 200 micrómetros.
4. Una pastilla de ablandamiento del agua según la reivindicación 3, en la que el porcentaje de partículas de ácido cítrico o una sal del mismo, tal como se definen, tienen un tamaño de al menos 300 micrómetros.
5. Una pastilla de ablandamiento del agua según la reivindicación 4, en la que el porcentaje de partículas de ácido cítrico o una sal del mismo, tal como se definen, tienen un tamaño de al menos 400 micrómetros.
6. Una pastilla de ablandamiento del agua según cualquier reivindicación precedente en la que está presente un principio activo de ablandamiento del agua adicional, seleccionado entre un agente de intercambio de iones, un agente de captura de iones y un agente anti-nucleante.