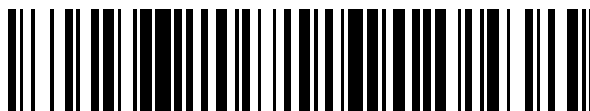


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 241**

51 Int. Cl.:

C11D 17/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010** **E 10722745 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 2432863**

54 Título: **Partículas cristalinas de policarboxilato recubiertas**

30 Prioridad:

20.05.2009 GB 0908641

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.10.2014

73 Titular/es:

RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)

Siriusdreef 14

2132 WT Hoofddorp, NL

72 Inventor/es:

HEPPERT, KAI;

PREUSCHEN, JUDITH y

WIEDEMANN, RALF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 505 241 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

Partículas cristalinas de policarboxilato recubiertas

5 La invención concierne a una composición detergente en tabletas que comprende una partícula que comprende un mejorador de policarboxilato cristalino y un recubrimiento que comprende un (poli)alquilen-glicol o un derivado del mismo.

10 Los detergentes domésticos utilizan ampliamente muchas aplicaciones que incluyen el cuidado de la colada y para limpieza de superficies duras tal como en un lavavajillas automático. Los detergentes están disponibles comúnmente en muchos formatos de productos que incluyen líquidos, polvos, geles y sólidos.

15 Está reconocido que un detergente doméstico común está constituido usualmente por varios componentes diferentes. Un componente que está presente típicamente en un detergente de colada/lavavajillas automático es un mejorador.

20 El mejorador se utiliza como un agente quelante para ayudar a la eliminación/captura de iones metálicos en solución. Con su uso, los depósitos de sedimentos basados en iones metálicos (tales como incrustaciones de cal) en las máquinas lavadoras automáticas se reducen y el proceso de limpieza se mejora (ciertas manchas incorporan un componente de ion metálico, v.g. tales como las manchas de té que comprenden un complejo calcio/tanino).

25 En el pasado, y hasta fechas recientes, se han utilizado mejoradores basados en fosfato. Estos tienen la ventaja de ser económicos, compatibles con otros componentes de los detergentes (tanto en formulaciones detergentes sólidas como líquidas) y máquinas lavadoras, y estar disponibles ampliamente. Sin embargo, un problema con el uso de los mejoradores basados en fosfato es el de la contaminación ambiental: los fosfatos en exceso en las corrientes de agua están asociadas con efectos perjudiciales para el medio ambiente tales como eutrofización y exceso de crecimiento de algas, que conducen a otros problemas tales como una reducción en las poblaciones de peces.

30 Por consiguiente, el uso de fosfatos ha sido prohibido en ciertas jurisdicciones y está siendo prohibido en nuevas jurisdicciones.

Por tanto, existe necesidad de mejoradores/agentes quelantes alternativos.

35 Una posible alternativa consiste en utilizar una sal de un ácido carboxílico polifuncional tal como citrato. No obstante, si bien las sales tales como citrato son más aceptables ambientalmente, estos tipos de mejoradores están disponibles en el comercio únicamente en forma cristalina. El uso de cristales puede ser problemático, en particular cuando se producen composiciones detergentes en tabletas en un proceso de compresión, dado que las composiciones que comprenden cristales son difíciles de comprimir. De hecho, para formar una tableta que contenga cristales se requieren típicamente fuerzas de compresión más altas. Esto es desventajoso en el sentido de
40 que no sólo se requiere equipo de compresión más robusto (con usos de energía consiguientemente mayores) sino que las propiedades de disolución de la tableta se ven afectadas también desfavorablemente.

Es un objeto de la presente invención obviar/mitigar los problemas arriba indicados.

45 Conforme a la presente invención se proporciona una composición detergente sólida como se define en la reivindicación 1.

50 El recubrimiento puede rodear completa o sustancialmente el material particulado o puede rodearlo parcialmente. Es especialmente preferido conforme a la presente invención que el recubrimiento rodee sustancial o completamente el material particulado.

El recubrimiento comprende, o es, un material formador de film. Preferiblemente, el material formador de film tiene un punto de fusión superior a 40°C y más preferiblemente superior a 50°C.

55 El recubrimiento es preferiblemente no elástico. En el contexto de la presente invención, esto significa que una capa de recubrimiento de 6 mm de espesor es atravesada irreversiblemente hasta una profundidad de al menos 0,2 mm cuando se presiona sobre ella una bola de acero (de 2,3 mm de diámetro) durante 20 segundos con una carga de 2 kg). Preferiblemente, la profundidad de penetración es al menos 0,3 mm.

60 El recubrimiento es un (poli)alquilen-glicol o un derivado del mismo.

Con el uso del recubrimiento de la invención, v.g. un recubrimiento de (poli)alquilen-glicol, se ha encontrado que se abordan los problemas de compresión/disolución asociados con los policarboxilatos cristalinos. Así, los policarboxilatos cristalinos pueden incorporarse en una formulación detergente en tabletas para uso como mejorador

sin causar problema alguno de estabilidad/integridad. Se ha encontrado que los productos detergentes fabricados utilizando estas partículas exhiben estabilidad al almacenamiento y disolución excelentes.

Dado que la mayoría de los (poli)alquilen-glicoles son moléculas neutras, el recubrimiento de las partículas de policarboxilatos cristalinos con estos glicoles no limita su uso en ninguna aplicación detergente particular, pudiendo utilizarse los policarboxilatos cristalinos recubiertos todavía en formulaciones detergentes para lavavajillas automáticos.

Se ha encontrado también que el uso de un (poli)alquilen-glicol como recubrimiento es ventajoso cuando las partículas de la invención se utilizan en un proceso de moldeo de inyección para la preparación de un cuerpo detergente: en esta aplicación, el (poli)alquilen-glicol es un adyuvante de proceso excelente.

Preferiblemente, la ratio en peso del policarboxilato cristalino al recubrimiento, v.g. (poli)alquilen-glicol está comprendida en el intervalo de 5:1 (es decir 84% en peso de policarboxilato cristalino y 16% en peso de glicol) a 30:1 (es decir 97% en peso de policarboxilato cristalino y 3% en peso de glicol), preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 25:1. Las partículas pueden incorporar adicionalmente materiales adyuvantes, aditivos usuales de detergentes o cargas.

Preferiblemente, el (poli)alquilen-glicol comprende polietilenglicol, polipropilenglicol o un derivado de los mismos (tal como alcoholes grasos y/o ácidos grasos alquilados) y mezclas de los mismos.

Muy preferiblemente, el glicol es polietilenglicol que tiene un peso molecular en el intervalo de 1500 a 20.000.

Generalmente el policarboxilato cristalino tiene un tamaño de partícula inicial (antes del recubrimiento) en el intervalo de 40-1200 μm , más preferiblemente 50-1000 μm .

Generalmente, el policarboxilato cristalino tiene un tamaño de partícula (después del recubrimiento) tal que al menos 90% en peso de las partículas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 80-1300 μm . Después del recubrimiento, el material particulado puede comprender un aglomerado de partículas individuales, siendo preferiblemente el aglomerado del tamaño de partícula mencionado anteriormente.

Muy preferiblemente, el policarboxilato cristalino comprende ácido cítrico o una sal metálica de ácido cítrico (v.g. citrato de sodio).

El material particulado se forma preferiblemente en un proceso que comprende un lecho fluido en el que los cristales se fluidizan y se recubren por aplicación de una pulverización de material de recubrimiento.

El material particulado es para uso en una formulación detergente para lavavajillas automático.

La composición detergente se encuentra en forma de tabletas. La composición detergente puede envasarse en un material soluble en agua tal como un film soluble en agua.

Generalmente, el material particulado se incorpora en el detergente/aditivo a un nivel mayor que 10% en peso, más preferiblemente alrededor de 20% en peso.

La composición puede incorporar adicionalmente materiales auxiliares, tales como los aditivos o cargas usuales de detergentes, v.g. uno o más de los agentes siguiente; blanqueante, agente inhibidor de corrosión, fragancia, co-mejorador, surfactante, agente aglutinante, tinte, agente modificador de la acidez, adyuvante de dispersión, o enzima.

La invención se describe a continuación adicionalmente con referencia a los ejemplos no limitantes siguientes. Ejemplos adicionales dentro del alcance de la invención serán evidentes para las personas expertas en la técnica.

Ejemplo 1: Prueba de Dureza

La dureza superficial de una tableta de 20 g de dimensiones 37 mm (anchura) x 27 mm (profundidad) x 15 mm (altura) se determinó por examen de la profundidad de penetración de un ... de test en la superficie de la muestra. Un ... de test esférico se puso sobre la superficie de la muestra. Después de un tiempo definido (20 segundos), se leyó la profundidad de penetración del indicador del vial. La profundidad de penetración se indicó en mm. En el test se utilizó un cono de acero, que pesaba 2 kg.

Los resultados del test se resumen en el párrafo siguiente:

Material de recubrimiento #1: polietilenglicol 6000

(Preparado por fusión del PEG a 70°C y dejando que el mismo se solidificara a la temperatura ambiente)

Profundidad de penetración: $0,53 \pm 0,07$ mm

5 Material de recubrimiento #2: Acusol 588 (comparativo)

Preparado por secado de una solución acuosa del Acusol a 80°C a lo largo de varios días

Profundidad de penetración: $0,08 \pm 0,02$ mm.

10

Ejemplo 2: Prueba en planta

Las pruebas se realizaron en un secador de pulverización de lecho fluidizado tipo Glatt GPCG3.1.

15 Principio de operación:

Con recubrimiento por pulverización desde arriba en un proceso de lecho fluido por lotes, se fluidizaron las partículas en un flujo de aire caliente, que se introdujo en el envase del producto por la vía de una placa en la base. El líquido de recubrimiento se pulverizó en el lecho fluido desde arriba contra el flujo de aire (en contracorriente) por medio de una tobera. El secado tuvo lugar a medida que las partículas continuaban moviéndose hacia arriba en el flujo de aire. Pequeñas gotitas y una baja viscosidad del medio de pulverización aseguraban que la distribución era uniforme.

20

Se utilizaron en los tests los citratos trisódicos (TSC) siguientes:

25

Tamaño de Tamiz (μm)	TSC A	TSC B
0-50	0,3	0
50-100	0,9	2,9
100-125	0,8	5,2
125-150	1,5	8,3
150-175	2,2	10,3
175-200	3,2	13,7
200-225	4,1	15,3
225-250	5,6	16,6
250-275	6,1	12,2
275-300	7,1	7,9
300-325	8,2	3,3
325-350	9,3	1,1
350-375	8,9	0,4
375-400	8,5	0,2
400-450	13,1	0,2
450-500	9,1	0,1
500-550	5,8	0
550-600	3,1	0
600-625	0,9	0
625-675	1,0	0
675-750	0,4	0
750-825	0,1	0
825-900	0	0
900-1000	0	0

TCS C era como TSCA pero TSC C se molió de tal modo que todas las partículas tuvieran un tamaño de partícula inferior a 200 µm. La aglomeración de estas partículas ocurrió después del recubrimiento.

5 **Recubrimiento con PEG (6000 ó 3350)**

La solución de pulverización de PEG se funde a ~ 60°C y se mantiene sobre una plancha caliente.

10 El PEG fundido se pulveriza sobre un lecho fluidizado de TNC de tal modo que 3-10% en peso de PEG se aplica como recubrimiento sobre las partículas.

El lecho fluidizado se hizo funcionar conforme a los parámetros siguientes:-

Volumen de entrada de aire:	200 - 300 m ³ /hora
Temperatura de entrada de aire:	100-120 °C
Temperatura del producto:	40-50 °C
Presión de pulverización:	2,5-3 bar
Temperatura del aire de pulverización:	temperatura ambiente

15 Para TSC C se dejó que las partículas molidas se aglomerasen en el proceso de pulverización.

Recubrimiento con poliacrilatos (Acusol 588 ó 445 de Rohm and Haas)

20 La solución de pulverización de poliacrilato (solución acuosa al 20%) se pulveriza sobre un lecho fluidizado de TNC de tal modo que se aplica como recubrimiento sobre las partículas 3-10% en peso de poliacrilato.

El lecho fluidizado se hizo funcionar conforme a los parámetros siguientes:-

Volumen de entrada de aire:	200 - 300 m ³ /hora
Temperatura de entrada de aire:	120 °C
Temperatura del producto:	50-60 °C
Presión de pulverización:	2,5-3 bar
Temperatura del aire de pulverización:	temperatura ambiente

25

Ejemplo 3: Análisis de Compresibilidad (C20)

Se ha utilizado la formulación siguiente para medir el valor C20 de los productos recubiertos.

30

Materias primas	% (p/p)
Percarbonato de sodio recubierto	19,50
Citrato trisódico (como abajo)	55,00
Bicarbonato de sodio para tabletas	16,35
PEG 1500	3,50
PEG 6000	2,00
HEDP 4 NA (88,5% en peso)	0,30
Lutensol AT 25	3,00
BTA	0,35

35

40

45

Definición del índice C20

$$\text{Índice C20} = \frac{\text{Dureza}}{\text{Presión x Peso}} \times 20$$

- 5 El índice C20 proporciona un valor de dureza obtenido por pulverización de 1 KM sobre 20 g de composición cuando se llena en una matriz (superficie de la tableta 36 x 26 mm). El valor se determinó utilizando un aparato de pruebas ERWEKA Hardness. La presión se vertió directamente de la prensa de un solo troquel. La presión media del troquel superior e inferior se calculó. Cuanto mayor es el valor C20 tanto mejor es la compresibilidad de un polvo.
- 10 Se prepararon tabletas de 20 g con dureza 200 N en una prensa Excenter Killian SB300 a fin de determinar los índices C20.

Resultados de C20 - Partículas conforme a la invención

Partícula	Recubrimiento	Valor C20
TSC A	10% PEG 6000	36,96
TSC A	6% PEG 6000	33,01
TSC A	6% PEG 3550	29,93
TSC A	6% PEG 1500	38,26
TSC C	10% PEG 6000	41,66
TSC C	6% PEG 6000	27,27
TSC C	6% PEG 3350	37,90
TSC B	10% PEG 6000	34,65
TSC B	6% PEG 6000	17,29
TSC B	6% PEG 3350	23,12

15

Resultados de C20 - Partículas comparativas

Partícula	Recubrimiento	Valor C20
TSC A	-	9,12
TSC A	10% Acusol 588 G	11,52
TSC A	10% Acusol 405	11,17
TSC B	10% Acusol 588 G	6,48
TSC B	10% Acusol 405	6,83

20

Las partículas conforme a la invención exhiben valores C20 mucho mayores que indica un mejor comportamiento de las partículas en un proceso de fabricación de tabletas.

Eficiencia de Almacenamiento de las Tabletetas para Lavado de Vajillas Automático

25

Tabletas para lavavajillas que contenían partículas conforme a la invención (formulación 2) y tabletas comparativas (formulación 1) se prepararon por prensado de las composiciones siguientes en una prensa Killian TS1000 (superficie de la tableta 36 x 26 mm). La presión aplicada era 70 kN (formulación 2) y 85 kN (formulación 1)

30

Componente	Formulación 1 (%p)	Formulación 2 (%p)
Citrato de sodio (TSC A)	53,8	23,8
Citrato de sodio recubierto	-	30,0
Percarbonato de sodio	15,0	15,0
Carbonato de sodio	8,0	8,0
TAED	5,0	5,0
Policarboxilato sulfonado (sal de sodio)	5,0	5,0
PEG 1500	4,9	4,9
PEG 6000	1,2	1,2
Poli(glicoléter) de alcohol graso	3,1	3,1
Proteasa (Properasa)	1,6	1,6
Amilasa (Duramyl)	1,0	1,0
Fosfonato de sodio	0,5	0,5
BTA	0,3	0,3
Bicarbonato de sodio	0,2	0,2
Glicerol	0,1	0,1
Sulfato de cinc	0,1	0,1
Perfume	0,1	0,1
Total	100	100

Después de almacenamiento (6 semanas a 30°C y 70% de humedad, envuelta en un papel metalizado que tenía un NVTR de 0,3 g/m²/día) la formulación 1 exhibía cierto amarilleo y una estabilidad enzimática deficiente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente para lavado de vajillas automático sólida que comprende un material particulado que comprende un policarboxilato cristalino, en donde las partículas del material tienen un recubrimiento, en donde
5 el recubrimiento comprende un (poli)alquilen-glicol o un derivado del mismo y en donde la composición se encuentra en forma de tabletas.
2. Una composición conforme a la reivindicación 1, en donde la ratio en peso del policarboxilato cristalino al (poli)alquilen-glicol está comprendida en el intervalo de 5:1 a 30:1.
10
3. Una composición conforme a las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el (poli)alquilen-glicol comprende polietilenglicol o polipropilenglicol o un derivado de los mismos y mezclas de los mismos.
4. Una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el (poli)alquilen-glicol comprende polietilenglicol que tiene un peso molecular en el intervalo de 1500 a 20.000.
15
5. Una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el policarboxilato cristalino tiene un tamaño de partícula inicial (antes del recubrimiento) en el intervalo de 40-1200 µm.
- 20 6. Una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el policarboxilato cristalino tiene un tamaño de partícula (después del recubrimiento) tal que 90% en peso y las partículas tienen un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 80-1300 µm.
- 25 7. Una composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el policarboxilato cristalino comprende ácido cítrico y/o una sal metálica del mismo.