

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

5 DIC. 1978 ES

470347

11) NUMERO	10) A1
470.347	
12) FECHA DE PRESENTACION	
31-5-1978	

Concedido el registro de acuerdo con los dibujos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

13) PRIORIDADES:	14) PAIS
131) NUMERO	132) FECHA
77/23132	1-6-1977
	Gran Bretaña

147) FECHA DE PUBLICIDAD	148) CLASIFICACION INTERNACIONAL	149) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D	

154) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA TABLETA DETERGENTE"

171) SOLICITANTE (S)

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (Case CM 40 X)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, EE.UU.

172) INVENTOR (ES)

Jürgen Willi Karls Gromer y Hans Joachim Pracht

173) TITULAR (ES)

174) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.089)

**POOR  
QUALITY**

Esta invención se refiere a tabletas detergentes y, en particular, a tabletas detergentes adecuadas para uso en lavavajillas automáticos.

Aunque se han propuesto frecuentemente composiciones de lavado en forma de tabletas o briquetas, no han tenido (con la excepción de las pastillas de jabón para el aseo personal) ningún éxito comercial importante, a pesar de las diversas ventajas de productos en una forma de distribución unitaria. Más particularmente, ninguna de las tabletas detergentes sugeridas hasta ahora pueden emplearse ventajosamente en máquinas lavavajillas automáticas (MLA) por las razones que se dan más adelante.

El lavado de artículos tales como el menaje de cocina, loza y cuchillos en una máquina MLA no es un trabajo fácil. A estos artículos pueden adherirse fuertemente residuos de alimentos, especialmente después de haberse cocinado o secado, y para eliminarlos se requiere un esfuerzo físico y/o químico importante. Por lo tanto, los productos para uso en máquinas lavavajillas automáticas tienden a ser altamente especializados para este fin, y, lo que es igualmente importante, la máquina MLA está diseñada de modo especial para dar un lavado eficaz de los artículos sucios.

Una característica esencial muy conocida de diseño de casi todas las máquinas lavavajillas es el distribuidor de producto. Por la dificultad relativa de limpiar artículos sucios en una máquina MLA, y especialmente por los problemas (por ej. sobreespumación y redeposición) causados por la presencia de cualquier cantidad importante de restos de alimentos en la disolución de lavado, la mayor parte de las máquinas MLA, especialmente en Europa, tienen

un ciclo de enjuagado de prelavado, durante el cual se eliminan la mayor parte de los residuos de alimentos menos fuertemente adherentes. Normalmente, sólo después de esta operación de enjuagado se añade el producto detergente a la máquina, y después comienza el ciclo principal de lavado. Naturalmente, es deseable usar un distribuidor de producto, que suministre automáticamente el producto detergente a la máquina después del ciclo de enjuagado de prelavado y antes del ciclo de lavado.

En lo que se refiere al propio proceso de lavado, es importante suministrar a la máquina una cantidad suficiente de producto detergente. La eliminación del alimento cocinado no es fácil, y normalmente se emplea una cantidad relativamente grande de detergente altamente alcalino. Para la mayor parte de los productos detergentes para MIA convencionales se recomienda una adición en una cantidad de alrededor de 40-50 g por carga en la máquina.

Las tabletas detergentes ya conocidas en la técnica no cumplen con los requerimientos indicados anteriormente. En particular, las tabletas convencionales se comprimen hasta una densidad de alrededor de 1 g/cc para conseguir un compromiso práctico entre resistencia y solubilidad; sin embargo, las tabletas de esta densidad tienen un peso insuficiente por volumen unitario para suministrar una cantidad adecuada de detergente a una máquina MIA. Además, muchas de estas tabletas conocidas están diseñadas para fines de uso en lavado de ropa y contienen cantidades relativamente grandes de tensioactivo, usualmente un tensioactivo aniónico, y normalmente tienen una gran proporción de fosfato condensado, tal como tripolifosfato de sodio. Tales tabletas no pue

den hacerse sencillamente más densas porque de este modo se rían demasiado insolubles para todos los fines prácticos.

Pueden encontrarse descripciones típicas de tales tabletas detergentes de baja densidad en las patentes del Reino Unido Nº 901.709, nº 989.683, nº 1.004.596, nº 1.013.686 y nº 1.031.831; en las patentes de los EE.UU. nº 2.875.155 nº 3.081.267, nº 3.245.122, nº 3.318.817 y nº 3.329.615; en las Patentes Alemanas nº 1.191.509 y nº 1.277.496; y en la patente Francesa nº 1.420.795 y nº 1.596.316.

Se dan descripciones de tabletas, en las que se consideran particularmente adecuadas para máquinas lavavajillas, en la Patente de los EE.UU. nº 3.450.494 y en la patente de los EE.UU. nº 3.674.700, pero estas tabletas tienen una densidad aparente relativamente baja y es claro que darían un rendimiento de limpieza inadecuado si se hacen con un tamaño adecuado para la distribución automática en una máquina lavavajillas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar tabletas detergentes que tienen una densidad relativamente alta.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar tabletas detergentes que dan un rendimiento de lavado eficaz y están adaptadas para su dispensación automática en una máquina MLA.

Según la presente invención, se proporciona una tableta detergente que tiene una densidad de al menos 1,4 g/cc y una alcalinidad equivalente a al menos 3 g de hidróxido de sodio por 100 g de la composición en tableta y que comprende una sal mejoradora de detergencia.

En el contexto de la presente invención, la expre

5 sión "detergente" no implica necesariamente la presencia de un material tensioactivo. Esta invención comprende tabletas que ejercen su acción limpiadora solamente por la presencia de sales inorgánicas (tales como fosfato y silicato).

10 En realizaciones preferidas de la invención, la alcalinidad de la tableta es equivalente a al menos 10 g de NaOH por 100 g, y más preferiblemente al menos 25 g/100 g. También en realizaciones preferidas la alcalinidad procede principalmente de la presencia de la sal mejoradora de detergencia, siendo una sal mejoradora de detergencia especialmente útil para este fin una sal de silicato soluble en agua. En una tableta altamente preferida, la sal mejoradora de detergencia constituye al menos el 55% de la composición, y comprende una mezcla de una sal de silicato soluble en agua y una sal de fosfato soluble en agua, con una relación silicato:fosfato de al menos 1.

15 En realizaciones aún más preferidas de la invención, más del 80% de la composición está formada por la mezcla silicato/fosfato y la relación silicato:fosfato es preferiblemente de 2:1 a 4:1. También se prefiere que la densidad sea al menos 1,5 y más preferiblemente de 1,5 a 1,8 g/cc.

25 Preferiblemente, las tabletas de la presente invención están completamente exentas de materiales tensioactivos, y tales tabletas exentas de tensioactivos tienen la ventaja de disolverse de un modo particularmente fácil. No obstante, puede incluirse si se desea hasta 10% de un tensioactivo, normalmente un tensioactivo no iónico.

Las tabletas de la presente invención tienen, co

mo propiedad física esencial, una alcalinidad equivalente a al menos 3 g de NaOH por 100 g de la composición. Una alcalinidad equivalente a 3 g de NaOH por 100 g significa que cuando se disuelven tabletas que pesan 100 g en una cierta cantidad de agua, se requiere la misma cantidad de ácido clorhídrico N para reducir el pH de la disolución a pH 9,0 que si se hubieran disuelto 3 g de hidróxido de sodio en la misma cantidad de agua. Esta alcalinidad puede aportarse de cualquier modo, pero al menos parte de la alcalinidad es aportada normalmente mediante una o más sales mejoradoras de detergencia alcalinas, preferiblemente sales mejoradoras de detergencia solubles en agua. Sin embargo, no se excluye el empleo de una sal mejoradora de detergencia neutra juntamente con, por ejemplo, hidróxido de sodio libre para dar la alcalinidad. La expresión "sal mejoradora de detergencia" significa cualquier material que tiende a separar ión calcio de la disolución, bien por cambio de iones, formación de complejos, secuestro o precipitación.

Las preferidas con respecto a cualquier otra sal mejoradora de detergencia con el fin de aportar alcalinidad son las sales de silicatos solubles en agua.

Son ejemplos de silicatos adecuados los que tienen la fórmula general  $n\text{SiO}_2 \cdot M_2\text{O}$ , donde n es de 0,5 a 4,0 y M es un catión que da solubilidad en agua a la sal, preferiblemente un metal alcalino tal como sodio o potasio. Tales silicatos pueden contener hasta 50% en peso de agua en forma de agua de hidratación. Los materiales preferidos son el metasilicato de sodio y sesquisilicato de sodio. Puede usarse ortosilicato de sodio cuando se requiere una alcalinidad muy alta. El metasilicato de sodio se prefiere muy especial

mente. En las composiciones preferidas, la sal de silicato (incluyendo cualquier agua de hidratación) constituye de 50% a 90% de la tableta, y preferiblemente de 60% a 80%.

Otra sal mejoradora de detergencia preferida, empleada usualmente en combinación con la sal de silicato (aunque puede emplearse como única sal mejoradora de detergencia) es un fosfato soluble en agua. En la presente invención puede emplearse cualquier sal de fosfato soluble en agua, por ejemplo ortofosfato, pirofosfato, tripolifosfato de sodio, o fosfatos más condensados tales como hexametafosfato. Se prefieren los fosfatos condensados, especialmente el tripolifosfato de sodio. La sal de fosfato puede estar en forma al menos parcialmente hidratada, siendo ejemplos particulares el tripolifosfato pentasódico hexahidratado y el pirofosfato tetrasódico decahidratado.

En las composiciones preferidas, la sal de fosfato (incluyendo cualquier agua de hidratación) constituye del 10% al 40%, y preferiblemente del 20% al 30%, de la tableta. Se prefiere particularmente que la composición contenga al menos 70%, y preferiblemente al menos 80%, de una mezcla de una sal de silicato y de fosfato en una relación de desde 2:1 a 4:1. Tales composiciones tienen características particularmente buenas de resistencia/solubilidad, especialmente, como se explica más adelante, cuando tales tabletas están exentas de tensioactivo.

Puede prepararse una composición útil según la invención sencillamente mezclando la sal de fosfato y la sal de silicato entre sí, con cualquier otro aditivo, y comprimiéndolas en una tableta que tenga una densidad de al menos 1,4 g/cc. Como se ha explicado ya, es importante en

el contexto de esta invención alcanzar una densidad relativamente alta. Preferiblemente, la densidad es de 1,5 a 1,8 g/cc. Se ha encontrado que son particularmente útiles las tabletas con una proporción de silicato más alta que de fosfato, ya que pueden comprimirse en este grado y tener aún una velocidad de disolución sorprendentemente alta.

Otras sales inorgánicas alcalinas mejoradoras de detergencia útiles, que pueden emplearse solas, o preferiblemente en mezcla con las sales de silicato y de fosfato, incluyen los carbonatos, bicarbonatos y boratos solubles en agua.

Pueden emplearse también componentes de sal mejoradora de detergencia orgánicos solubles en agua. Son ejemplos de sales mejoradoras de detergencia orgánicas adecuadas: (1) amino-poliacetatos solubles en agua, por ej. etilendiamintetraacetatos, nitrilotriacetatos, y N-(2-hidroxi etil)nitrilodiacetatos de sodio y potasio; (2) sales solubles en agua de ácido fítico, por ej. fitatos de sodio y potasio, y (3) polifosfonatos solubles en agua, incluyendo sales de metales alcalinos de ácido etano-1-hidroxi-1,1-difosfónico; ácido metilendifosfónico, ácido etilendiamintetrametilfosfónico, y similares.

Otras sales mejoradoras de detergencia orgánicas útiles aquí incluyen los materiales de policarboxilatos descritos en la Patente de los EE.UU. nº 2.264.103, incluyendo las sales solubles en agua de metales alcalinos del ácido melítico. Las sales solubles en agua de polímero y copolímeros de policarboxilatos, tales como las que se describen en la Patente de los EE.UU. nº 3.308.067, incorporadas aquí como referencia, son también adecuadas.

Ha de entenderse que, aunque se prefieren las sales de carga de metales alcalinos de las anteriores sales aniónicas polivalentes inorgánicas y orgánicas para uso en la invención desde un punto de vista económico, pueden usarse también las sales de amonio, alcanolamónio (por ej. trietanolamónio, dietanolamónio y monoetanolamónio) y otras sales solubles en agua de cualquiera de los aniones mejoradores de detergencia anteriores.

Otra clase de sales mejoradoras de detergencia útiles en la invención es el tipo de silicatos solubles en agua que actúa por cambio de cationes para eliminar la dureza mineral polivalente y los iones de metales pesados de la disolución. Un mejorador de detergencia preferido de este tipo tiene la formulación  $\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde  $z$  e  $y$  son números enteros de valor al menos 6, la relación molar de  $z$  a  $y$  está en el intervalo de 1,0 a alrededor de 0,5, y  $x$  es un número entero de desde alrededor de 15 a alrededor de 264. Composiciones que llevan incorporadas sales mejoradoras de detergencia de este tipo forman el objeto de la Memoria descriptiva de la Patente Británica nº 1.429.143 publicada el 24 de marzo de 1976, la OLS Alemana nº 2.433.485, publicada el 6 de febrero de 1975, y la OLS nº 2.525.778 publicada el 2 de enero de 1976, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.

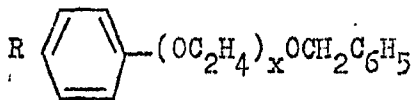
Aunque se prefieren especialmente las tabletas exentas de tensioactivo y tienen la ventaja de disolverse de modo especialmente rápido, a veces es deseable, para mejorar los resultados finales, incluir un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico de baja espumación. Las tabletas que contienen altos niveles (más del 10%) de

tensioactivo aniónico han de evitarse en la práctica de esta invención, porque tales tabletas no pueden formarse con una densidad apropiada manteniendo al mismo tiempo una velocidad de disolución aceptable.

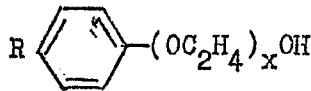
5 Por lo tanto, las tabletas detergentes según la presente invención pueden contener hasta 10%, preferiblemente menos de 5%, y más preferiblemente 0,1% a 2%, de un tensioactivo no iónico, y normalmente éste es el único tensioactivo de la composición.

10 Los tensioactivos no iónicos que se emplean ventajosamente en la composición de esta invención incluyen, sin limitarse a ellos, los siguientes detergentes no iónicos de polioxialcohileno: productos de condensación de alcohol graso normal de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-óxido de etileno, es decir productos de  
15 condensación de un mol de alcohol graso que contiene de 8 a 22 átomos de carbono con de 2 a 20 moles de óxido de etileno; productos de condensación de polioxipropileno-polioxietileno que tienen la fórmula  $HO(C_2H_4O)_x(C_3H_6O)_y(C_2H_4O)_{x_1}H$ , donde y es igual a al menos 15 y  $(C_2H_4O)_{x+x_1}$  es igual al 20  
20 al 90% del peso total del compuesto; productos de condensación de alcohol-polioxipropileno-polioxietileno que tienen la fórmula  $RO-(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_yH$ , donde R es un grupo alcohilo de C1-C15 y x e y representan individualmente un número entero de 2 a 98; polioxialcohilenglicoles que tienen  
25 una pluralidad de cadenas de polioxialcohileno hidrófilas e hidrófobas alternantes, constando las cadenas hidrófilas de radicales de oxietileno unidos, y constando las cadenas hidrófobas de radicales de oxipropileno unidos, teniendo dicho producto tres cadenas hidrófobas unidas por dos cadenas hidrófilas a la cadena hidrófoba central que constituye del

30 al 34% del producto, constituyendo las cadenas hidrófobas terminales en conjunto del 31% al 39% en peso del producto, y constituyendo las cadenas hidrófilas enlazantes en conjunto del 31% al 35% en peso del producto, siendo la viscosidad intrínseca del producto de 0,06 a 0,09 y siendo el peso molecular de alrededor de 3.000 a 5.000 (todos tal como se describe en la Patente de los EE.UU. nº 3.048.548); etoxilados de alcohol rematado con óxido de butileno que tienen la fórmula  $R(OC_2H_4)_y(OC_4H_9)_x$ , donde R es un grupo alcohilo de  $C_8-C_{18}$ , e y es un número entero de alrededor de 3,5 a 10, y x es un número entero de alrededor de 0,5 a 1,5 éteres de bencilo de condensados de polioxietileno de alcohil-fenoles que tienen la fórmula



donde R es un grupo alcohilo de  $C_6-C_{20}$  y x es un número entero de 5 a 40; y alcohil-fenoxi-polioxietilen-etanoles que tienen la fórmula



donde R es un grupo alcohilo de  $C_8-C_{20}$  y x es un número entero de 3 a 20. También son útiles en la presente invención los polietilenglicoles, por ejemplo los que tienen un peso molecular de 1.000 a 10.000, especialmente alrededor de 6.000, y estos materiales han de considerarse como materia les tensioactivos en el contexto de la presente invención.

Otros detergentes no iónicos son adecuados para uso en las composiciones para lavavajillas aquí descritas, y no se pretende excluir ningún detergente que tenga las propiedades deseadas.

5                    Los tensioactivos no iónicos preferidos son los productos de condensación de desde 2 a 15 moles de óxido de etileno con un mol de alcohol alifático de  $C_8-C_{20}$ . Son tensioactivos particularmente preferidos los basados en productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes alifáticos primarios preparados por el procedimiento "oxo". Es-  
10                    tos alcoholes son predominantemente alcoholes alifáticos de cadena recta con hasta alrededor de 25% de ramificación de cadena corta en la posición  $\alpha$ . La Shell Chemical Company fabrica una gama adecuada de etoxilados de alcoholes y se  
15                    venden con la marca de fábrica de "DOBANOL". Un material de este tipo particularmente preferido es el DOBANOL 45-4, que es el producto de reacción de 4 moles de óxido de etileno con 1 mol de oxo-alcohol de  $C_{14}-C_{15}$ . Otra gama disponible comercialmente y preferida de tensioactivos se basa en  
20                    los etoxilados de alcoholes relativamente muy ramificados que contienen hasta 60% de ramificación de  $C_1-C_6$  en la posición 2. Estos alcoholes se venden con la marca de fábrica de "LIAL" or Liquichimica Italiana. Un material preferido es el LIAL- 125-4, el producto de condensación de 4 moles de óxido de etileno con un alcohol de  $C_{12}-C_{15}$ . Otra gama  
25                    util de alcoholes etoxilados es la gama "TERGITOL", que consta de etoxilados de alcoholes secundarios. Un material preferido es el TERGITOL 15-S-3.

30                    Si se incluye un tensioactivo no iónico, se prefiere que esté situado el tensioactivo en la tableta en

áreas discretas. Dicho de otro modo, es importante que el tensioactivo no este distribuido uniformemente en todas las partículas de la composición, que normalmente se comprime para formar la tableta.

5                    Esto puede conseguirse de varios modos, dependiendo de si el tensioactivo es un sólido o un líquido. Se define un tensioactivo sólido por tener un punto de fusión superior a 20°C, teniendo un tensioactivo líquido un punto de fusión de 20°C o menos. Los tensioactivos sólidos preferidos tienen un punto de fusión superior a 25°C.

10                   Si el tensioactivo a emplear es un tensioactivo sólido, éste se prepara preferiblemente en forma de partículas. Puede hacerse de varios modos numerosos. Uno de los más sencillos y convenientes es cortar el tensioactivo en un tipo de macerador o mezclador con paletas cortadoras, de modo que se corte en pequeñas partículas. Alternativamente, una masa fundida de tensioactivo puede enfriarse por pulverización dando partículas de tensioactivo. El tensioactivo en forma de partículas se mezcla después con las  
15                   otras partículas de, por ejemplo, metasilicato de sodio y tripolifosfato de sodio, comprimiéndose después la mezcla. De este modo, el tensioactivo se sitúa en áreas discretas que se distribuyen homogéneamente en la masa de la tableta.

20                   Los tensioactivos sólidos, según el significado de la presente invención, pueden comprender también una mezcla de tensioactivo y materiales similares tensioactivos, mezcla que es sólida según la anterior definición. Así, las mezclas de tensioactivos sólidos y líquidos pueden, cuando funden conjuntamente, formar una mezcla sólida. Un  
25                   ejemplo es una mezcla 50/50 de polietilenglicol 6000 y  
30

Dobanol 45-E-4 (un tetraetoxilado en promedio de un alcohol  $C_{14}-C_{15}$ ).

5 Sin embargo, los materiales tensioactivos preferidos son de carácter líquido, y con estos materiales es deseable pulverizar el tensioactivo líquido sobre sólo una parte de las partículas que constituyen la composición sólida a comprimir. De este modo, el tensioactivo se absorbe esencialmente en sólo algunas de las partículas que constituyen la tableta y por lo tanto está localizado en áreas discretas. Por ejemplo, si una tableta comprende aproximadamente 70% de metasilicato de sodio y alrededor de 30% de tripolifosfato de sodio, el tensioactivo podría pulverizarse sobre el fosfato o sobre el silicato sólo, o, incluso más preferiblemente, sobre sólo una parte del fosfato o el silicato. Son posibles cargas de tensioactivo no iónico de hasta alrededor de 15% (del peso de la partícula) con metasilicato de sodio, y hasta alrededor de 10% con tripolifosfato de sodio.

10 Si se desea, el tensioactivo puede absorberse sobre una partícula de soporte altamente porosa, por ejemplo almidón, y esta partícula de soporte se mezclaría después del modo normal con los demás ingredientes. Otras sales de carga útiles, por ejemplo carbonato de sodio, pueden ser soportes eficaces.

15 En general, cuando se adopta esta solución, el tensioactivo se incorpora en desde 5% a 30%, preferiblemente de 10% a 20%, de las partículas que constituyen la mezcla seca a comprimir.

Otro método preferido de incorporar tensioactivo es formar primero una tableta exenta de tensioactivo y

después recubrir la tableta con un material que contiene tensioactivo en forma fundida. Este método de incorporación tiene la ventaja de que el tensioactivo está aislado completamente de la masa de la tableta, y por lo tanto no puede afectar a su dureza y su resistencia. Cuando se usa este método, un tensioactivo preferido es un condensado de polioxipropileno/polioxietileno, por ejemplo Pluriol 10.800 (comercializado por BASF).

Otro ingrediente que se incluye preferiblemente en tal recubrimiento que contiene tensioactivo es un supresor de espuma, especialmente un supresor de espuma de silicona tal como se describe más adelante.

Ocasionalmente, estas tabletas recubiertas tienden a ser un poco adherentes, especialmente, cuando se manejan. Para minimizar esto, puede incluirse una pequeña cantidad de un absorbente sólido en el material de recubrimiento fundido, para dar un tacto seco al recubrimiento sólido. Un material adecuado es un aluminosilicato en polvo, por ejemplo el material vendido por Sifrance con la marca de fábrica de DG-12.

Las tabletas detergentes de la presente invención incluyen también preferiblemente un componente blanqueante, preferiblemente un blanqueante de cloro. Este componente se incluye en la composición en un nivel suficiente para dar a la composición un contenido de cloro disponible de desde 0,2% a 10%, y preferiblemente 0,5% a 5%. Tal como se usa aquí, la expresión "cloro disponible" indica la cantidad de cloro en la composición que es equivalente a cloro elemental en términos de poder oxidante. Se usa frecuentemente "cloro activo" en lugar de "cloro disponi-

ble". Los dos términos denominan el mismo tipo de cloro, pero cuando se expresa cuantitativamente, "cloro activo" indica el cloro realmente presente. El valor numérico de cloro disponible es doble del cloro activo. Los contenidos de cloro disponible inferiores a 0,2% no pueden dar un rendimiento de limpiado adecuado, mientras que las cantidades de más de 10% no dan como resultado ninguna capacidad adicional de limpieza. En la presente composición detergente puede usarse cualquiera de los muchos blanqueantes de cloro conocidos. Son ejemplos de tales compuestos blanqueantes: el fosfato trisódico clorado, ácido dicloroisocianúrico, sales de ácido isocianúrico sustituido por cloro, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina, N,N'-diclorobenzoileno-urea, paratoluensulfodichloroamida, tricloromelamina, N-cloroamela, N-clorosuccinimida, N,N'-dicloroazodicarbonamida, N-cloroacetilurea, N,N'-diclorobiuret, dicianidamida clorada, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio e hipoclorito de litio. El blanqueante preferido es una sal de metal alcalino de ácido dicloroisocianúrico, por ej. dicloroisocianurato de potasio o sodio, especialmente el dicloroisocianurato de sodio dihidratado.

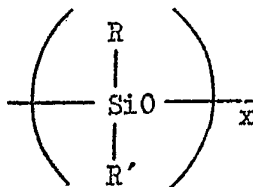
Preferiblemente, las composiciones de la invención pueden incluir también ventajosamente un agente protector superficial (de superficies). El aluminato de sodio es un material útil, que se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,03% a 4%, especialmente de 0,04% a 1%. Otro agente útil es una sal que contiene bismuto, especialmente de 0,05% a 4% de citrato de bismuto, como se describe en la Solicitud de Patente Británica, también en tramitación, nº 44865/76, de los mismos autores que la presente, cuya

descripción se incorpora aquí como referencia.

Algunos de los tensioactivos preferidos de la presente invención tienden a dar sobreespumación, y por lo tanto las composiciones preferidas comprenden un agente supresor de espumación.

Dichos agentes supresores de espuma se usan preferiblemente en una cantidad de desde 0,001% a alrededor de 6%, preferiblemente de 0,05% a 3%. Los agentes supresores (reguladores) de espuma conocidos como adecuados como agentes supresores de espuma en el campo de los detergentes pueden usarse en las presentes composiciones.

Los agentes supresores de espuma preferidos son materiales de silicona que pueden describirse como un siloxano que tiene la fórmula



donde x es de alrededor de 20 a alrededor de 2.000, y R y R' son individualmente grupos alcohilo o arilo, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo y fenilo. Los polidimetil siloxanos (R y R' son metilo) que tienen un peso molecular en el intervalo de desde alrededor de 200 a alrededor de 200.000 y superior, son todos ellos útiles como agentes de control de espuma. Se dispone en el comercio de polidimetil siloxanos de la Dow Corning Corporation. El agente supresor de espuma de silicona se añade ventajosamente en forma emulsionada, y se dispone comercialmente de

emulsiones adecuadas de la Dow Corning Corporation, vendidas con las marcas de fábrica de DB-31 y DC-544.

5 Otros agentes supresores de espuma útiles incluyen los ésteres de fosfato de alcohol tal como el fosfato de monoestearilo, y las ceras microcristalinas que tienen un punto de fusión de desde 65°C a 100°C y un peso molecular de 400 a 1000.

10 Puede haber presentes cargas neutras tales como sulfato de sodio y cloruro de sodio, y pueden incluirse otros varios componentes para diversos fines. Son ejemplos de tales componentes adicionales las enzimas, especialmente las proteasas y amilasas (que son útiles en ausencia del blanqueante de cloro), inhibidores de empañado tales como el benzotriazol, agentes bactericidas, agentes de suspensión de la suciedad, colorantes y perfumes.

15 Las tabletas de la presente invención se preparan sencillamente mezclando los ingredientes sólidos unos con otros y comprimiendo la mezcla en una prensa formadora de tabletas convencional, tal como se usa por ejemplo en la industria farmacéutica. Cualquier ingrediente líquido, por ejemplo el tensioactivo o el supresor de espuma, puede incorporarse de modo convencional en los ingredientes sólidos en partículas. Preferiblemente, los ingredientes principales, el silicato y el fosfato, se usan en forma granular. El empleo de una forma granular de silicato y fosfato da una tableta más fácilmente soluble. La densidad aparente de la mezcla sólida en partículas ha de ser preferiblemente de alrededor de 0,8 a 1,1 g/cc.

20 En una realización especialmente preferida de la invención se usa un tripolifosfato de sodio granular de al

ta densidad. Este material puede prepararse aglomerando tri-  
polifosfato de sodio anhidro en, por ejemplo, un granula-  
dor Schugi (como se describe en la Patente de los EE.UU. nº  
1.319.883) con agua suficiente para dar un tripolifosfato  
5 de sodio con alrededor de 14% de agua de hidratación. Este  
material tiene una densidad aparente de alrededor de 0,8  
g/cc. Se prefiere también el metasilicato de sodio granular  
de alta densidad. Se dispone de materiales granulares en el  
comercio con una densidad aparente de 0,76 g/cc y 16% de  
10 agua de cristalización, y 1,3 g/cc con 1% de agua de hidra-  
tación.

Para conseguir la densidad necesaria para las ta-  
bletas de la presente invención hay que emplear una pre-  
sión muy alta, mucho más alta que la convencional en la fa-  
15 bricación de tabletas detergentes. Por ejemplo, la patente  
de los EE.UU. nº 3.674.700 indica que las presiones adecua-  
das para preparar tabletas detergentes están comprendidas  
entre 0,7 y 5,6 kg/cm<sup>2</sup>, que dan tabletas que tienen una den-  
sidad de desde 0,3 a 1,28 g/cc. Por el contrario, el proce-  
20 dimiento de la presente invención emplea presiones de des-  
de 200 a 1.000 kg/cm<sup>2</sup>, preferiblemente 300-1.500 kg/cm<sup>2</sup>,  
dando tabletas que tienen una densidad de al menos 1,4 g/cc  
y normalmente desde 1,5 a 1,8 g/cc. Una presión preferida  
para la prensa formadora de tabletas es de alrededor de 300  
25 a 1.200 kg/cm<sup>2</sup>.

Las tabletas producidas según el procedimiento  
anterior tienen la densidad requerida y, por la alta pre-  
sión usada en su fabricación, tienen la ventaja adicional  
de ser muy duras, de modo que pueden manejarse sin miedo de  
roturas. Otra ventaja de las tabletas de esta dureza es que

pueden resistir la presión de mordedura ejercida, por ejemplo, por un niño al que se deja manejar la tableta involuntariamente.

La compresión de tabletas a las presiones anteriores puede causar algunas dificultades con relación a su extracción del molde. Pueden resolverse, por ejemplo, incorporando cualquiera de los agentes desmoldeantes conocidos, tales como estearato de calcio, polvo de talco, talco silicizado, ácido esteárico o parafinas. La incorporación de un tensioactivo puede ser de ayuda, como asimismo el sencillo sistema de disponer una lubricación del molde por medio de agua. Las máquinas de formación de tabletas disponibles en el comercio pueden tener lubricación automática del molde.

Pueden incluirse otros auxiliares de fabricación de tabletas convencionales. Incluyen los deslizantes y lubricantes tales como el GLEITOL (Marca de fábrica registrada), las sales de estearatos insolubles, los ácidos grasos, alcoholes grasos, el almidón, polietilenglicol (peso molecular 6000) y el AEROSIL (Marca de fábrica registrada).

Puede ser útil incluir desintegrantes para lograr más altas velocidades de disolución. Son ejemplos de tales materiales el formaldehído-caseína (vendido con la marca de fábrica de ESMA SPRENG), la sílice coloidal, almidón, ácido algínico y sus sales, las arcillas Veegum, los azúcares, la gelatina y las zeolitas.

Las tabletas pueden hacerse de cualquier forma deseada, por ejemplo cilíndrica o cúbica, pero una forma preferida es un prisma triangular equilátero. Una tableta de esta forma y que tiene un tamaño de alrededor de 3,3 cm

(lado del triángulo) por 1,7 cm (espesor), con una densidad de alrededor de 1,5 a 1,8 g/cc, pesa alrededor de 18 a 25 g., de modo que dos de estas tabletas dan material suficiente para una carga. Se ha establecido que pueden dispensarse dos tabletas de esta forma y tamaño sin dificultad en la mayoría de las máquinas lavavajillas domésticas.

Las tabletas de alrededor de la forma y la dimensión anteriores tienen la ventaja adicional de que no solo pueden adaptarse a casi todos los dispensadores de máquinas MIA europeas, pero al mismo tiempo no pueden ser tragadas fácilmente, ni en modo alguno, por niños pequeños que involuntariamente puedan ponerse en contacto con ellas.

En una realización preferida de la invención, la tableta preparada como se ha dicho anteriormente va provista de un recubrimiento exterior. Este recubrimiento mejora el aspecto exterior y el tacto de la tableta y, además, minimiza la posibilidad de abrasión de la tableta, y reduce el riesgo de que una persona que maneje la tableta toque directamente la parte interior, relativamente alcalina. Es posible una amplia gama de materiales de recubrimiento solubles en agua, incluyendo los materiales preferidos disolución de silicato (silicato de sodio con una proporción de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 2,0: 3,2); gelatina, ácidos grasos, tales como ácido graso del sebo; alcoholes grasos; y polietilenglicoles que tienen un peso molecular de desde 5.000 a 20.000. Un material particularmente preferido es el polietilenglicol de peso molecular 10.000. Otros materiales de recubrimiento útiles son acetato ftalato de celulosa (vendido con la marca de fábrica de EUDRAGIT S), poliacrilatos (por ej. ROHAGIT, vendido por Rohm & Haas), SYNTHOPLEX (Marca de fá

brida registrada), zein y goma laca.

Puede usarse también una amplia gama de polímeros orgánicos formadores de película, por ejemplo los descritos en las Patentes Británicas nº 989.683; 1.013.686, y 1.031.831 cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.

El recubrimiento puede aplicarse usando cualquiera de los procedimientos conocidos para el recubrimiento de tabletas. Incluyen la pulverización, la inmersión, el paso a través de una cortina descendente de material de recubrimiento, etc.

Si se desea, puede incorporarse material colorante en el recubrimiento para dar a la tableta un aspecto estéticamente agradable. Pueden añadirse otros aditivos convencionales tales como perfumes, bactericidas, etc.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos siguientes.

#### EJEMPLO 1

Se mezclaron metasilicato de sodio granular (34,0 g), tripolifosfato de sodio granular (12,0 g), aluminato de sodio (0,08 g), citrato de bismuto (0,04 g) y dicloroisocianurato de sodio (1,1 g) en un recipiente de mezclado para formar una mezcla homogénea en partículas. Unos 21 g de esta mezcla se introdujeron en un molde de forma triangular con lados triangulares equiláteros de 3,3 cm, y se comprimieron en este molde bajo una presión de 550 kg/cm<sup>2</sup>, dando una tableta de alrededor de 1,7 cm de espesor y una densidad de alrededor de 1,55 g/cc.

Dos de las tabletas preparadas como anteriormente pueden dispensarse en una máquina MLA y dan un rendimiento

de lavado notable en comparación con productos disponibles en el comercio para MLA.

#### EJEMPLO 2

5 Una tableta preparada como en el Ejemplo 1 se recubrió sumergiéndola en una disolución al 30% en etanol de polietilenglicol 10000 que contenía 10% de fosfato ácido de monoestearilo. La tableta, una vez secada, se había recubierto uniformemente con 0,3 g de la mezcla de recubrimien-  
10 to.

El recubrimiento redujo cualquier tendencia de la tableta a la abrasión y dió una tableta agradable de manejar. El recubrimiento no tenía ninguna influencia en el rendimiento de lavado de la tableta. Alternativamente, puede  
15 pulverizarse sobre la tableta, para formar el recubrimiento, una mezcla fundida de polietilenglicol 10000 que contiene fosfato ácido de monoestearilo.

#### EJEMPLO 3

20 Se preparó una tableta según el modo descrito en el Ejemplo 1, pero se comprimió bajo una presión de 300 kg/cm<sup>2</sup>. La tableta resultante tenía una densidad de 1,5 g/cc, dió un excelente rendimiento de lavado y se disolvía rápidamente cuando se usó en una máquina MLA.

25

#### EJEMPLO 4

Se mezclaron metasilicato de sodio granular (65,0 g), tripolifosfato de sodio granular (28,5 g), aluminato de sodio (1,2 g), y dicloroisocianurato de sodio dihidratado (1,5 g), y se mezcló con la mezcla granular polietilenglicol (0,15 g) que tenía un peso molecular de 1.500 (prepara

do en forma granular por la acción de una máquina mezcladora). Unos 23 g de esta mezcla se introdujeron en un molde y se comprimieron bajo una presión de  $350 \text{ kg/cm}^2$  dando una tableta de una densidad de alrededor de  $1,8 \text{ g/cc}$ .

5 Dos tabletas preparadas como anteriormente, al ser añadidas a una máquina MLA, se disolvieron rápidamente y dieron un excelente rendimiento de lavado en comparación con productos para MLA disponibles en el comercio.

10 Se obtuvieron resultados similares cuando se repitió el Ejemplo anterior usando, en lugar de polietilenglicol, un derivado etoxilado (25 moles de óxido de etileno) de alcohol de sebo.

#### EJEMPLO 5

15 Se pulverizó Dobanol 45-E-7, un heptaetoxilado de un alcohol de  $C_{14}-C_{15}$  (1,5 g) sobre metasilicato de sodio granular (16,0 g). El metasilicato que llevaba tensioactivo no iónico se mezcló íntimamente con tripolifosfato de sodio (28,5 g), metasilicato de sodio granular (49,0 g) y 20 dicloroisocianurato de sodio (1,1 g) y 25 g de la mezcla en partículas se comprimieron bajo una presión de  $600 \text{ kg/cm}^2$  dando tabletas (23 g) de densidad  $1,9 \text{ g/cc}$ .

La tableta se disolvía rápidamente en el ciclo de lavado de una máquina MLA y daba un excelente rendimiento de lavado.

#### EJEMPLO 6

Se pulverizó Dobanil 45-E-4, un tetraetoxilado de un alcohol de  $C_{14}-C_{15}$  (1,0 g) sobre tripolifosfato de sodio granular (20,0 g). Se mezcló después con más tripolifos

fato de sodio (20,0 g), metasilicato de sodio (60,0 g),  
 dicloroisocianurato de sodio (1,5 g) y fosfato de ácido de  
 monoestearilo (0,5 g). La mezcla en partículas se compri-  
 mió bajo una presión de 1200 kg/cm<sup>2</sup> dando tabletas de den-  
 sidad 2,0 g/cc.

Todas las tabletas ilustradas en las Tablas que  
 siguen pueden prepararse del modo descrito en el Ejemplo 1,  
 preferiblemente en un molde que tiene lubricación automáti-  
 ca por agua. Las tabletas de los ejemplos siguientes se  
 comprimen normalmente hasta dar una densidad de entre 1,5  
 y 1,8. Si se incluyen tensioactivo y otros ingredientes li-  
 quidos, pueden pulverizarse sobre la totalidad, o preferi-  
 blemente parte, de la mezcla en partículas, antes de la  
 compresión.

En las Tablas, los ingredientes denominados A, B,  
 C, ..... etc tienen el siguiente significado:

- A Metasilicato de sodio
- B Sesquisilicato de sodio
- C Hidróxido de sodio
- D Tripolifosfato de sodio (granular, 14% de  
 hidratación)
- E Carbonato de sodio
- F Etilendiamintetraacetato de sodio
- G  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2, \text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
- H Nitrilotriacetato de sodio
- I Dobanol 45-E-7
- J Dobanol 45-B-4
- K Fosfato ácido de monoestearilo
- L Dicloroisocianurato de sodio
- M Ortofosfato trisódico clorado

- N Sulfato de sodio
- O Aluminato de sodio
- P Citrato de bismuto
- Q Almidón
- R Emulsión de silicona (Dow Corning DB-31)
- S Humedad/varios.

5

Los siguientes son ejemplos adicionales de la invención.

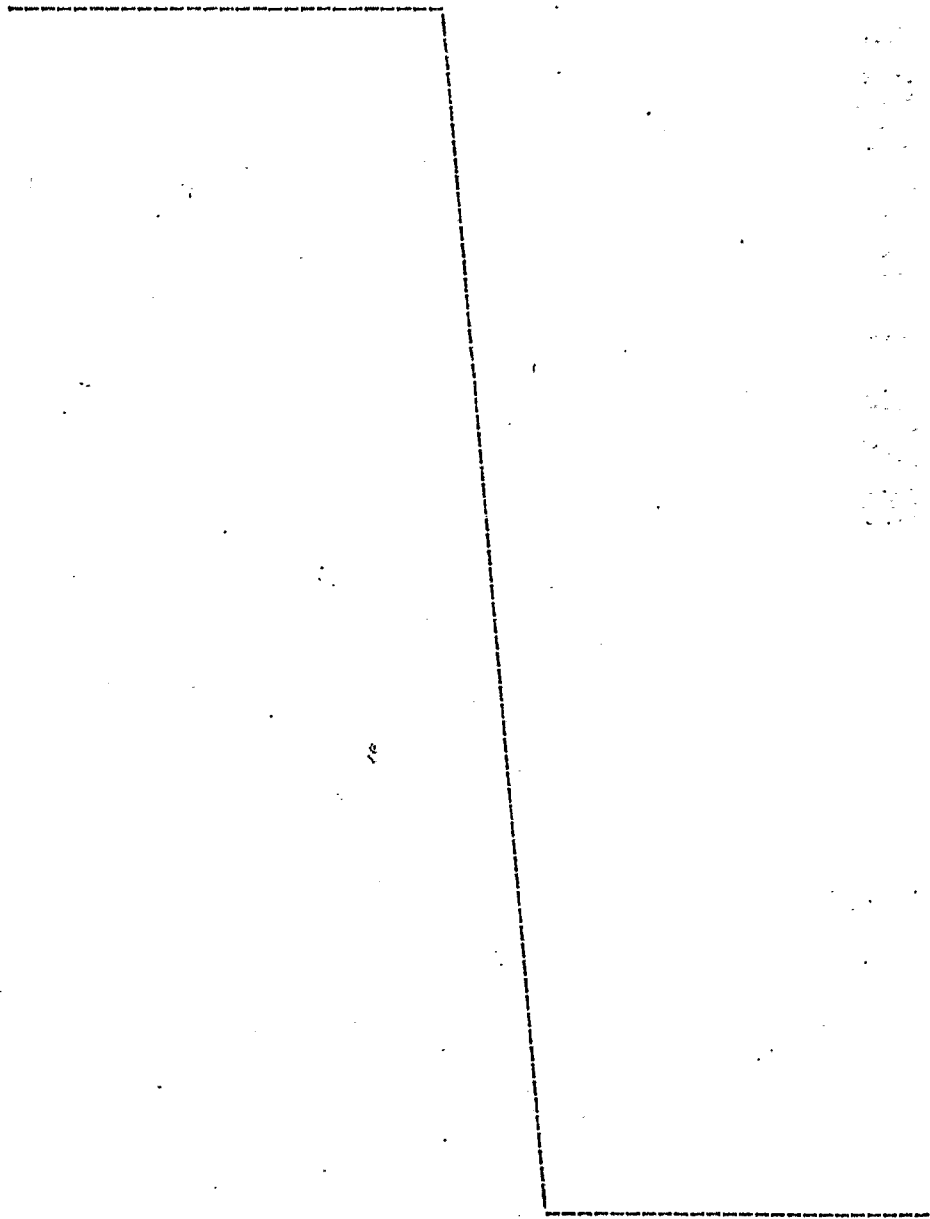
10

15

20

25

30  
12068



EJEMPLOS

	In- gre dien tes	7 %	8 %	9 %	10 %	11 %	12 %	13 %	14 %	
5	A	95	70	40	35	60	---	40	40	
	B	---	---	---	---	---	---	---	---	
	C	---	---	---	---	20	---	20	---	
	D	---	---	---	---	---	50	30	40	
10	E	---	---	---	---	---	---	---	---	
	F	3	---	---	---	10	2	---	---	
	G	---	---	50	30	---	---	---	---	
	H	---	---	---	30	---	20	---	---	
	I	1	---	---	---	---	---	---	---	
15	J	---	1	---	0,5	---	0,5	---	---	
	K	0,5	---	---	0,3	---	0,2	---	---	
	L	---	---	4	2,5	5	2,0	---	2,0	
	M	---	25	---	---	---	---	---	---	
	N	---	---	4	---	3	14	8	16	
20	O	---	---	---	0,8	1	---	0,2	0,2	
	P	---	0,8	---	0,3	0,5	---	0,1	0,1	
	Q	---	---	1	---	---	---	---	---	
	R	---	0,3	---	---	0,1	---	0,5	---	
25	S	-----				hasta	100	-----		

EJEMPLOS

	In- gre dien tes	15 %	16 %	17 %	18 %	19 %	20 %	21 %	22 %
5	A	30	---	70	---	---	60	---	36
	B	---	---	---	40	70	---	50	---
	C	---	4	---	---	---	---	---	---
10	D	20	15	20	50	25	---	40	60
	E	20	20	---	---	---	35	---	---
	F	2	---	---	---	1	---	---	---
	G	---	---	---	---	---	---	---	---
	H	---	---	---	---	---	---	---	---
15	I	---	0,2	---	---	---	---	---	---
	J	---	---	---	0,5	0,5	---	---	---
	K	---	0,1	---	0,1	0,1	---	---	---
	L	---	---	---	---	---	2,0	3,0	2,5
	M	25	30	10	---	---	---	---	---
20	N	---	30	---	9	---	---	5	---
	O	---	---	---	---	---	---	---	---
	P	---	---	---	---	---	1,0	---	---
	Q	1	---	---	0,5	---	---	---	---
	R	0,2	---	---	---	---	0,1	1	0,5
25	S	----- hasta 100 -----							

EJEMPLOS

5

10

15

20

25

Ingredientes	23 %	24 %
A	32	65
B	---	---
C	10	---
D	50	30
E	---	---
F	---	---
G	---	---
H	---	---
I	---	---
J	---	---
K	---	---
L	4,0	2,0
M	---	---
N	---	---
O	2,0	---
P	---	---
Q	---	---
R	---	---
S	__ hasta 100 __	

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una tableta detergente, que tiene una densidad de al menos 1,4 gramos por centímetro cúbico, caracterizado porque comprende de las etapas de: a) preparar una sal de fosfato soluble en agua en forma granular, b) preparar una sal de silicato soluble en agua en forma granular, c) mezclar la sal de silicato y la sal de fosfato en una relación de 2:1 a 4:1 y d) comprimir la mezcla bajo una presión de 300 a 1200 Kg por cm<sup>2</sup>.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la sal de silicato es un metasilicato y la sal de fosfato es un tripolifosfato.

25

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque está exenta de tensioactivo.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por comprimir la mezcla a una presión de desde 300 a 1200 kg/cm<sup>2</sup>.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las sales de silicato y de fosfato están en forma granular.

05078

1

6a.- Un procedimiento para preparar una tableta detergente.

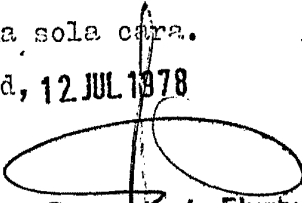
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 JUL 1978

P.A.

  
**Fernando de Elizaburu**  
Por Poder.

10

15

20

25

30

