



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 525**

51 Int. Cl.:
C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06113694 .1**
96 Fecha de presentación : **09.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1854869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Bolsa que contiene líquido, soluble en agua.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.08.2011

73 Titular/es:
THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY
IP Department One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72 Inventor/es: **De Buzzaccarini, Francesco;**
Coosemans, Steven Jozef Louis y
Gualco, Lorenzo Matteo Pierre

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 363 525 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

Bolsa de contiene líquido, soluble en agua.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a bolsas que contienen líquido y son solubles en agua, especialmente a bolsas que contienen líquidos limpiadores como, por ejemplo, detergentes y limpiadores para superficies duras. Más específicamente, la invención se refiere a bolsas solubles en agua que presentan una compatibilidad mejorada cuando se usan en combinación con niveles seleccionados de agua y componentes iónicos seleccionados del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos; y sales de metales seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las bolsas llenas con líquido son conocidas como una forma adecuada de envasar productos de consumo así como productos industriales. El líquido puede proporcionarse en cantidades medidas previamente previstas para usar como "dosis unitaria". La película que envuelve el producto líquido, que forma la pared de la bolsa, es soluble en agua. Una película soluble en agua especialmente adecuada para este fin se realiza de poli(alcohol vinílico) y, en este contexto, esta invención resulta especialmente adecuada para envasar dosis unitarias de detergente líquido. Las bolsas solubles en agua habitualmente conocidas se forman generalmente usando tanto procesos de formado-llenado-sellado vertical (VFFS) o de formado-llenado-sellado horizontal (HFFS) o termoconformando directamente sobres solubles en agua.

20 Los productos líquidos se han envasado en películas solubles en agua en donde la película está fabricada a partir de un copolímero soluble en agua que comprende grupos alcohol vinílico y ácido carboxílico. Sin embargo, la mayoría de las películas solubles en agua presentan una baja compatibilidad cuando se usan en combinación con composiciones envasadas en las mismas y que comprenden componentes iónicos disueltos seleccionados del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos. Dichos componentes iónicos son deseables en detergentes líquidos puesto que actúan generalmente como aditivos reforzantes de la detergencia o como quelantes. 25 La incompatibilidad mencionada anteriormente se traduce en una pérdida sustancial de la solubilidad de las bolsas solubles en agua fabricadas a partir de una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico. La pérdida de solubilidad que es especialmente pronunciada durante un período de almacenamiento prolongado de las bolsas solubles en agua, puede dar lugar a residuos de polímero de la película soluble en agua sobre el tejido después del lavado.

30 Se cree que el fenómeno de insolubilización es debido a la formación no deseable de anillos de lactona en y/o sobre la película soluble en agua. La formación de lactona que ya tiene lugar en la película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico *per se*, es especialmente mejorada cuando la composición envasada en la bolsa comprende componentes iónicos disueltos. Se cree que la presencia de dichos componentes iónicos disueltos favorece el intercambio entre el contraión asociado con los grupos carboxilato en la película e iones hidrógeno en la composición líquida, y facilita por lo tanto la formación de lactona. 35

Se ha observado sorprendentemente, además, que la cantidad adicional de agua que generalmente se necesita en la composición detergente para disolver de forma estable esos componentes iónicos, intensifica negativamente el efecto de los componentes iónicos en la solubilidad de las bolsas solubles en agua fabricadas a partir de una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico.

40 En WO 01/79417 se describe un envase soluble en agua formado a partir de una película polimérica que contiene una composición líquida no acuosa que comprende un ingrediente iónico y un exceso de un componente estabilizador que, supuestamente, es eficaz en la reducción de la formación de lactonas en el interior de la película.

En US-6.185.410 se describe una bolsa hecha de una película soluble en agua que contiene una composición líquida que comprende un aditivo reforzante de la detergencia sólido/quelante y un tensioactivo aniónico.

45 En WO 2004/085586 se describe una bolsa soluble en agua que contiene un líquido que comprende componentes iónicos disueltos seleccionados del grupo de los carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, y en donde la bolsa se fabrica a partir de una película soluble en agua que ha sido modificada de forma específica.

50 Aunque los sistemas descritos en la técnica anterior proporcionan soluciones para alcanzar compatibilidad mejorada de bolsas solubles en agua con componentes iónicos, todavía se necesitan sistemas alternativos más sencillos y económicos.

Es por lo tanto un objetivo de la presente invención proporcionar una bolsa que contenga líquido y que sea soluble en agua que presente una excelente compatibilidad con componentes iónicos disueltos seleccionados del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos, asegurando al mismo tiempo una excelente estabilidad para dichos componentes iónicos disueltos y proporcionando por lo tanto una mejor solubilidad en agua de la bolsa que contiene líquido durante un período de almacenamiento prolongado.

Se ha descubierto ahora que este objetivo puede alcanzarse proporcionando una bolsa soluble en agua que contiene líquido que comprende componentes iónicos disueltos seleccionados del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos y sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, en donde dicha bolsa se fabrica usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal (HFFS) y comprende una composición líquida que tiene un nivel de agua cuidadosamente seleccionado.

De forma ventajosa, la bolsa que contiene líquido soluble en agua según la presente invención proporciona perfiles de disolución y disgregación mejorados, incluso tras un período de almacenamiento prolongado. De forma adicional, puesto que las bolsas solubles en agua de la presente invención proporcionan disolución estable de los componentes iónicos, estos pueden desempeñar su función con una mejora significativa y pueden requerirse menores cantidades de dichos componentes.

Una ventaja adicional de las bolsas solubles en agua según la presente invención es que pueden ser fabricadas usando películas solubles en agua comerciales sin que se requieran modificaciones adicionales.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención abarca una bolsa soluble en agua que contiene una composición líquida en donde la bolsa soluble en agua está fabricada a partir de una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico, en donde la composición líquida contenida en dicha bolsa comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, y de 5% a 15% en peso de la composición líquida de agua y sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, preferiblemente de sales de magnesio, y en donde dicha bolsa es procesada usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío.

En otra realización, la presente invención abarca un proceso para fabricar una bolsa soluble en agua que tiene una solubilidad en agua mejorada durante el almacenamiento, en donde el proceso comprende las etapas de (a) formular una composición líquida que comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, y de 5% a 15% en peso de la composición líquida de agua y sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, preferiblemente de sales de magnesio, y (b) procesar una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico en una bolsa soluble en agua que contiene la composición líquida usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Película soluble en agua

Según la presente invención, la película soluble en agua comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico.

Preferiblemente, el nivel del copolímero en el material pelicular, es al menos 60% en peso de la película. El polímero puede tener cualquier peso molecular promedio en peso, preferiblemente de 1000 daltons a 1.000.000 daltons, más preferiblemente de 10.000 daltons a 300.000 daltons, aún más preferiblemente de 15.000 daltons a 200.000 daltons, con máxima preferencia de 20.000 daltons a 150.000 daltons.

Preferiblemente, el copolímero presente en la película esté hidrolizado de 60% a 98%, más preferiblemente hidrolizado de 80% a 95%, para mejorar la disolución del material.

En una realización muy preferida, el copolímero comprende de 0,1% mol a 30% mol, preferiblemente de 1% mol a 6% mol, de dicho ácido carboxílico.

La película soluble en agua de la presente invención puede también comprender comonómeros adicionales. Los comonómeros adicionales adecuados incluyen sulfonatos y etoxilados. Un ejemplo de ácido sulfónico preferido es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS).

Una película soluble en agua adecuada para usar en el contexto de la presente invención es comercializada con el nombre comercial M8630™ por Mono-Sol de Indiana, EE.UU.

5 La película soluble en agua de la presente invención puede también comprender otros ingredientes, además del polímero o del material polimérico. Por ejemplo, puede ser beneficioso añadir plastificantes, por ejemplo, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, sorbitol y mezclas de los mismos, agua adicional, coadyuvantes de la disgregación, cargas, agentes antiespumantes, agentes emulsionantes/dispersantes y/o agentes antibloqueo. Puede ser útil que la propia bolsa o la propia película soluble en agua comprenda un aditivo detergente que se libere al agua de lavado como, por ejemplo, agentes poliméricos orgánicos para liberar la suciedad, dispersantes o inhibidores de la transferencia de colorantes. Opcionalmente, la superficie de la película de la bolsa puede lubricarse con un polvo fino para reducir el coeficiente de fricción. El aluminosilicato de sodio, el talco de sílice y la amilosa son ejemplos de polvos finos adecuados.

Composición líquida

15 La expresión "líquido" se utiliza en la presente memoria para incluir ampliamente, por ejemplo, mezclas, soluciones, dispersiones y emulsiones, aunque los más preferidos son los líquidos homogéneos. El líquido puede tener una viscosidad de baja a muy alta, incluyendo geles y pastas. La viscosidad preferida puede ser de hasta 10.000 mPa.s, pero es más preferiblemente de 100 a 3000 mPa.s y, con máxima preferencia, de 300 a 1500 mPa.s cuando se mide a 20 sec⁻¹ y a 21 °C. El líquido puede contener ingredientes activos adecuados para diversas aplicaciones. Ejemplos de dichas aplicaciones son productos domésticos y de consumo, p. ej., productos de limpieza y tratamiento en el lavado de ropa, lavado de vajillas y limpieza de superficies duras, champú, aditivos para baño; sustancias químicas de uso agrícola, p. ej., pesticidas, herbicidas, fungicidas, insecticidas; sustancias químicas industriales, p. ej., materiales utilizados en la industria de la construcción, materiales utilizados en fotografía, industrias de impresión y textiles; sustancias químicas para el tratamiento del agua, p. ej., piscinas, sistemas de calentamiento de agua, sistemas de tratamiento de aguas residuales y alcantarillado; productos para la salud y la belleza; p. ej., aplicaciones farmacéuticas y cosméticas. Los líquidos especialmente preferidos son adecuados para usar como detergentes líquidos en la limpieza de ropa, vajillas y otras superficies domésticas.

25 La composición líquida preferiblemente tiene una densidad de 0,8 kg/l a 1,3 kg/l, preferiblemente aproximadamente de 1,0 a 1,1 kg/l. La composición líquida puede prepararse mediante cualquier método y puede tener cualquier viscosidad, de forma típica dependiendo de sus ingredientes. La viscosidad puede controlarse, si se desea, utilizando diferentes modificadores de la viscosidad tales como aceite de ricino hidrogenado y/o disolventes. Un aceite de ricino hidrogenado comercial es Thixcin®. Los disolventes adecuados se describen detalladamente a continuación.

30 Es preferido que las composiciones líquidas de la presente invención sean soluciones homogéneas y, en particular, que los componentes iónicos se disuelvan en el líquido homogéneo.

El líquido de la presente invención preferiblemente tiene un pH inferior a 9, preferiblemente inferior a 8, cuando se mide disolviendo el líquido al 1% en agua desmineralizada

Componentes iónicos

35 Las composiciones líquidas de la presente invención comprenden al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos. Dichos componentes iónicos pueden ser adecuados como sustancias activas de tipo aditivo reforzante de la detergencia/quelante usadas para unir iones de metal en soluciones acuosas.

40 En una realización de la presente invención, el componente iónico es un carboxilato, preferiblemente un aditivo reforzante de la detergencia de tipo carboxilato, aún más preferiblemente un aditivo reforzante de la detergencia de tipo policarboxilato. El término carboxilato, según se usa en la en la presente memoria, abarca la forma ácida de la sal y también abarca "policarboxilato" que hace referencia a compuestos que tienen una pluralidad de grupos carboxilato, preferiblemente al menos tres carboxilatos. El aditivo reforzante de la detergencia de tipo policarboxilato adecuado puede ser preferiblemente añadido a la composición en forma ácida, pero también puede ser añadido en forma de sal neutralizada. Cuando se utiliza en forma de sal, se prefieren sales de metales alcalinos, tales como sodio, potasio y litio o de alcanolammonio.

45 Entre los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato se incluyen diferentes categorías de materiales útiles. Una categoría importante de aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato abarca los éter policarboxilatos, incluyendo oxidisuccinato, según se describe en US-3.128.287, concedida a Berg el 7 de abril de 1964, y en US-3.635.830, concedida a Lamberti y col. el 18 de enero de 1972. Véanse también los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo "TMS/TDS" de US-4.663.071, concedida a Bush y col. el 5 de mayo de 1987. Los éter policarboxilatos adecuados también incluyen compuestos cíclicos, especialmente los compuestos alicíclicos tales como los descritos en US-3.923.679; US-3.835.163; US-4.158.635; US-4.120.874 y US-4.102.903.

Otros aditivos útiles son los éter-hidroxicarboxilatos, los copolímeros del anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, el ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y el ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos tales como el ácido etilendiaminotetraacético y el ácido nitrilotriacético, así como los policarboxilatos tales como el ácido melítico, el ácido succínico, el ácido oxidisuccínico, el ácido polimaleico, el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, el ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

Los aditivos de citrato, por ejemplo, el ácido cítrico y las sales solubles del mismo (especialmente la sal sódica), son aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato de particular importancia para las formulaciones detergentes líquidas de limpieza intensiva por su disponibilidad a partir de recursos renovables y su biodegradabilidad. Los oxidisuccinatos son también especialmente útiles en este tipo de composiciones y combinaciones.

También son adecuados en las composiciones detergentes líquidas de la presente invención los 3,3-dicarboxi-4-oxa-1,6-hexanodioatos y los compuestos relacionados descritos en US-4.566.984, concedida a Bush el 28 de enero de 1986. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo ácido succínico útiles incluyen los ácidos alquil y alquénil C₅-C₂₀ succínicos y las sales de los mismos. Un compuesto particularmente preferido de este tipo es el ácido dodecenilsuccínico. Los ejemplos específicos de aditivos reforzantes de la detergencia de succinato incluyen: laurilsuccinato, miristilsuccinato, palmitilsuccinato, 2-dodecenilsuccinato (preferido), 2-pentadecenilsuccinato y similares. Los laurilsuccinatos son los aditivos reforzantes de la detergencia preferidos de este grupo y se describen en EP-A-0 200 263, publicada el 5 de noviembre de 1986.

Ejemplos específicos de aminocarboxilatos exentos de fósforo y que contienen nitrógeno incluyen ácido etilendiaminodisuccínico y sales del mismo (disuccinatos de etilendiamina, EDDS), ácido etilendiaminotetraacético y sales del mismo (tetraacetatos de etilendiamina, EDTA), y ácido dietilén-triamino-pentaacético y sales del mismo (pentaacetatos de dietilén-triamina, DTPA).

En las patentes US-4.144.226, concedida a Crutchfield y col. el 13 de marzo de 1.979, y US-3.308.067, concedida a Diehl el 7 de marzo de 1967, se describen otros policarboxilatos adecuados. Véase también US-3.723.322, concedida a Diehl. Estos materiales incluyen las sales hidrosolubles de homopolímeros y copolímeros de ácidos carboxílicos alifáticos tales como el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido mesacónico, el ácido fumárico, el ácido aconítico, el ácido citracónico y el ácido metilénmalónico.

En otra realización de la presente invención, el componente iónico es un componente de tipo fosfonato. El término fosfonato, según se usa en la presente memoria, abarca la forma ácida de la sal. Los fosfonatos adecuados para usar en la presente invención pueden seleccionarse del grupo de fosfonatos inorgánicos y orgánicos

En una realización preferida, el fosfonato se selecciona de fosfonatos orgánicos. Ejemplos de fosfonatos orgánicos adecuados para usar en la presente invención son los aminoalquilen-poli(alquilenfosfonatos), los etano-1-hidroxibisfosfonatos de metal alcalino y los nitrilo-trimetilén-fosfonatos. Los tipos preferidos de los fosfonatos orgánicos para usar en la presente memoria son el dietilén-triamino-pentametilén-fosfonato, el etilendiamino-trimetilén-fosfonato, el hexametilendiamino-tetrametilén-fosfonato y el hidroxietilén-1,1-difosfonato (HEDP). En el contexto de la presente invención, el HEDP es muy preferido.

Preferiblemente, dicho al menos un componente iónico puede estar incorporado a un nivel de 0,2% a 4,0%, preferiblemente de 0,5% a 3,0%, más preferiblemente de 0,5% a 2,0% en peso de la composición líquida.

Contenido en agua

Aunque las composiciones líquidas de la presente invención son composiciones concentradas, siguen conteniendo alguna cantidad de agua.

La composición líquida contenida en las bolsas que contienen líquido y son solubles en agua según la presente invención comprenderán, como primer requisito esencial, con preferencia creciente según el orden indicado, de 5%, 6%, 7%, 8%, 9% a, con preferencia creciente en el orden dado, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10% en peso de la composición líquida, de agua.

Más específicamente, la composición líquida contenida en la bolsa que contiene líquido y es soluble en agua según la presente invención, comprenderá de 5% a 15%, preferiblemente de 6% a 12%, más preferiblemente de 7% a 10%, con máxima preferencia de 8% a 10% en peso de la composición líquida, de agua.

Se ha descubierto sorprendentemente que cuando el contenido en agua de la composición líquida se mantiene en el intervalo de 5% a 15%, preferiblemente de 6% a 12%, más preferiblemente de 7% a 10%, con máxima preferencia de 8% a 10% en peso de la composición líquida, se obtiene una disolución optimizada y estable de los componentes iónicos seleccionados del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos, y mezclas de los mismos.

Proceso de formado-llenado-sellado horizontal

Como segundo requisito esencial, las bolsas que contienen líquido solubles en agua según la presente invención serán procesadas usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal, formado por vacío (HFFS).

5 Las bolsas según la presente invención pueden ser procesadas según cualquiera de los métodos de formado-llenado-sellado horizontal conocidos habitualmente en la técnica. Un método adecuado se describe, por ejemplo, en WO 02/60758.

10 Un proceso HFFS adecuado para formar las bolsas que contienen líquido y son solubles en agua de la presente invención es un proceso continuo que comprende las etapas de: (a) alimentar continuamente una primera película soluble en agua sobre una parte horizontal de una superficie sin fin que se mueve continua y rotativamente que comprende una pluralidad de moldes; (b) conformar la película sobre la parte horizontal de la superficie que se mueve continuamente y, en los moldes sobre la superficie, una banda colocada de forma horizontal que se mueve continuamente de bolsas abiertas, mediante aplicación de vacío a través del fondo de los moldes sobre la película; (c) llenar la banda colocada en horizontal que se mueve continuamente de bolsas abiertas con un líquido, para obtener una banda colocada en horizontal de bolsas rellenas y abiertas; (d) cerrar de forma continua la banda de 15 bolsas abiertas para obtener bolsas cerradas, alimentando una segunda película soluble en agua sobre la banda colocada en horizontal de bolsas abiertas y rellenas; y (e) unir por calor las bolsas cerradas.

De forma alternativa, la etapa (e) anterior puede llevarse a cabo mediante soldadura con disolvente (según se describe en WO 03/008486), y precintado con disolvente o en húmedo.

20 Durante el uso de un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío, la primera película soluble en agua de forma típica tendrá un espesor de 20 µm a 100 µm antes del termoconformado.

25 Se ha descubierto sorprendentemente que cuando bolsas solubles en agua que contienen una composición líquida que comprende de 5% a 15%, preferiblemente de 6% a 12%, más preferiblemente de 7% a 10%, con máxima preferencia de 8% a 10% en peso de la composición líquida de agua y que comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo consistente en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos se procesan usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío, se obtiene una solubilidad en agua mejorada de forma significativa de la bolsa que contienen líquido durante el almacenamiento.

30 Se observa claramente una solubilidad en agua mejorada de las bolsas según la presente invención frente a bolsas similares fabricadas usando métodos alternativos de producción de bolsas conocidos habitualmente en la técnica como, por ejemplo, proceso de formado-llenado-sellado vertical. La mejora en la solubilidad en agua es especialmente perceptible tras un período de almacenamiento de varias semanas de la bolsa que contiene líquido.

35 La composición líquida también comprende sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, preferiblemente de sales de magnesio. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que dichas sales de metal contribuyen además a la obtención de una disolución estable de los componentes iónicos en la composición líquida contenida en las bolsas solubles en agua según la invención. Las sales de metales son seleccionadas del grupo de sales de magnesio y sales de calcio. Son sales especialmente preferidas el cloruro de magnesio, el sulfato de magnesio, el sulfito de magnesio y el bisulfito de magnesio. El cloruro de magnesio es una sal muy preferida en el contexto de la presente invención. Sin embargo, el solicitante ha descubierto que los iones cloruro, especialmente a altas temperatura, pueden tener efectos negativos a largo plazo en la maquinaria de fabricación. En este caso la sal de metal más preferida es el bisulfito de magnesio. El uso de bisulfito de magnesio proporciona también ventajas 40 adicionales. El sulfito de potasio proporciona una ventaja conocida de mejorar las propiedades estéticas de una composición durante el envejecimiento. El uso de bisulfito de magnesio permite al fabricante de detergente obtener dos ventajas a partir de un ingrediente. El magnesio estabiliza el componente iónico disuelto y el bisulfito proporciona la ventaja estética descrita anteriormente en la presente memoria:

45 Preferiblemente, la composición líquida comprende menos de aproximadamente 1%, más preferiblemente menos de 0,5%, con máxima preferencia menos de 0,3% en peso de la composición, de las sales de metal.

Ingredientes opcionales preferidos de la composición líquida

50 Si la composición líquida es una composición detergente, se prefiere que al menos estén presentes un tensioactivo y/o un aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente al menos un tensioactivo aniónico y preferiblemente también un tensioactivo no iónico, y preferiblemente al menos un aditivo reforzante de la detergencia, más preferiblemente al menos un aditivo reforzante de la detergencia soluble en agua como un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y/o un aditivo reforzante de la detergencia de tipo ácido graso. Otros componentes preferidos son enzimas y/o agentes blanqueadores, tales como un peroxiácido formado previamente.

Son también otros ingredientes opcionales preferidos perfume, abrillantador, agentes tamponadores, agentes suavizantes de tejidos, incluidos agentes de arcilla y silicona, agentes beneficiosos, y supresores de las jabonaduras.

5 En las composiciones limpiadoras para superficies duras y las composiciones para lavado de vajillas se prefiere que esté presente al menos un aditivo reforzante de la detergencia soluble en agua tal como un fosfato y, preferiblemente también, tensioactivo, perfume, enzimas, blanqueador.

En las composiciones mejoradoras de tejidos preferiblemente están presentes al menos un perfume y un agente beneficioso para los tejidos como, por ejemplo, un agente suavizante catiónico, un agente suavizante de tipo silicona o un agente suavizante de tipo arcilla, un agente antiarrugas o un tinte permanente para tejidos.

10 Otros ingredientes opcionales muy preferidos en todas las composiciones anteriores son también disolventes como, por ejemplo, alcoholes, dioles, derivados de monoamina, glicerol, glicoles, polialquilenglicoles como, por ejemplo, polietilenglicol, propanodiol y monoetanolamina. Muy preferidas son las mezclas de disolventes como, por ejemplo, las mezclas de alcoholes, o las mezclas de dioles y alcoholes. Puede ser muy preferido que (al menos) un alcohol, un diol, o monoetanolamina y preferiblemente incluso glicerol estén presentes en la composición. Las composiciones de la invención son preferiblemente líquidos concentrados que tienen preferiblemente menos de 50% o incluso menos de 40% en peso de disolvente (diferente del agua), preferiblemente menos de 30% o incluso menos de 20% en peso de disolvente (diferente del agua). Preferiblemente, el disolvente está presente a un nivel de al menos 5%, incluso al menos 10% o incluso al menos 15%, en peso de la composición.

20 Muy preferido es que la composición comprenda un plastificante para el material soluble en agua en forma de bolsa, por ejemplo uno de los plastificantes descritos anteriormente, por ejemplo glicerol. Estos plastificantes pueden tener el doble fin de ser un disolvente para los demás ingredientes de la composición y un plastificante para el material en forma de bolsa.

25 Otros ingredientes muy preferidos son otros ingredientes iónicos seleccionados del grupo de polímeros policarboxilados (como, por ejemplo, poli(ácido acrílico), copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico), aminas etoxiladas catiónicas, polímeros de ion híbrido (como, por ejemplo, los descritos en la solicitud de patente EP-04447256), polímeros para la liberación de la suciedad aniónicos.

30 En otra realización de la presente invención, se proporciona un proceso para fabricar una bolsa soluble en agua que tiene una solubilidad en agua mejorada durante el almacenamiento, que comprende las etapas de (a) formular una composición líquida que comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, y de 5% a 15% en peso de la composición líquida de agua, y (b) procesar una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico en una bolsa soluble en agua que contiene dicha composición líquida usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío.

Método de ensayo

Ensayo para obtener la puntuación del residuo de polímero

35 Para valorar la solubilidad en el lavado de las bolsas de detergente líquido, se ha desarrollado lo que se conoce como "Método de solubilidad de bolsa negra". El método proporciona una valoración relativa de la solubilidad de bolsas de detergente líquido bajo condiciones específicas relevantes para el consumidor. Los datos se generan mediante puntuación visual de residuos de PVA, con respecto a una escala de puntuación definida.

40 Equipo necesario: 4 lavadoras de ropa Miele del tipo W467, conectadas a un sistema de control de la temperatura del agua y 16 bolsas de terciopelo negras fabricadas plegando y cosiendo un trozo de terciopelo negro (23,5 x 47 cm) con el terciopelo en el interior. El tejido usado es Black Cotton Pie Velvet, calidad 8897, comercializado por Denholme Velvets, Denholme, Inglaterra.

45 Preparación del ensayo: se añaden bolsas de PVA que contienen detergente líquido (a un nivel de dosificación recomendado para condiciones normales) de un modo estandarizado, al interior de las bolsas de terciopelo negras. Las bolsas negras resultantes se cierran posteriormente mediante cosido. Se carga cada una de las 4 lavadoras de ropa con 4 bolsas negras de un modo estandarizado. Pueden añadirse diferentes bolsas de detergente líquido a una única lavadora de ropa, sin embargo, se necesitan al menos 4 repeticiones externas para cada uno de los productos.

50 Condiciones de ensayo: programa de lavado de lana a 40 °C, usando agua de la red de distribución urbana a 14 °C +/- 1 °C mediante el sistema de control de la temperatura del agua.

5 **Puntuación visual:** al final del ciclo de lavado, las bolsas negras se abren y se efectúa inmediatamente la puntuación visual de los residuos de polímero sobre el tejido por parte de al menos 2 personas, según una escala de puntuación predefinida. La puntuación global es un promedio estadístico de las diferentes repeticiones. La escala de puntuación oscila de 0, que significa que no hay residuos de PVA perceptibles tras el lavado, a 7, que significa que prácticamente ninguna bolsa de PVA se ha disuelto de forma perceptible. En el contexto del presente ensayo, una buena disolución de la bolsa se obtiene para una puntuación inferior a 3. Una puntuación de 3 significa que ningún residuo de PVA con un diámetro promedio máximo superior a 2 cm es visible sobre el tejido después del lavado. Lo ideal es que el resultado sea lo más bajo posible.

Ejemplos

10 Los ejemplos siguientes ilustran de forma adicional la presente invención. Las composiciones se preparan combinando los ingredientes mencionados en las proporciones indicadas (% en peso salvo que se indique lo contrario). Las composiciones 1-4 ilustrativas pretenden ilustrar composiciones según la presente invención aunque no se utilizan necesariamente para limitar o de otra manera definir el ámbito de la presente invención.

| <i>Ingredientes:</i> (% en peso) | 1 | 2* | 3 | 4* |
|--|------|------|------|------|
| Ácido dodecilbenceno sulfónico | 21 | 23 | 19 | 25 |
| Alcohol C12-14, 7 veces etoxilado | 21 | 19 | 22 | 18 |
| Amidopropil C8-C10 dimetilamina | 1,1 | - | - | - |
| Ácido cítrico | 1,7 | 2,0 | - | 1,7 |
| Ácido graso de alquilo C12-C18 | 14 | 15 | 18 | 14 |
| Ácido hidroxietano difosfónico | 0,75 | 0,45 | 0,90 | - |
| Ácido dietilen-triamino-pentametileno-fosfónico | - | - | - | 0,41 |
| Enzimas proteasa/amilasa | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Cloruro de magnesio | 0,10 | - | 0,11 | - |
| Sulfito potásico | 0,12 | 0,14 | 0,16 | - |
| Polietilenimina, 20 veces etoxilada | 1,3 | 1,3 | 1,6 | 1,3 |
| Poliamina de ion híbrido | 2,5 | 1,2 | 2,8 | 2,5 |
| Abrillantador óptico | 0,22 | 0,21 | 0,22 | 0,19 |
| Aceite de ricino hidrogenado | 0,21 | 0,20 | 0,21 | - |
| Propilenglicol | 4,0 | 5,2 | 7,0 | 15 |
| Glicerina | 9,5 | 7,5 | 7,5 | - |
| Polidimetilsiloxano | - | 2,0 | - | - |
| Monoetanolamina | 9,8 | 10,7 | 9,0 | 10,6 |
| Perfume, tintes, componentes minoritarios, Hidróxido sódico | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,2 |
| Agua | 8,7 | 8,1 | 7,5 | 7,5 |

* Ejemplo de referencia

El ácido dodecilbencenosulfónico es comercializado por Ifracem.

15 El alcohol C12-14, 7 veces etoxilado es comercializado por Sasol.

La amidopropil C8-C10 dimetilamina es comercializada por Akzo Nobel Chemicals LTD.

El ácido cítrico es comercializado por Citrique Belge NV.

El ácido graso de alquilo C12-C18 es comercializado por Akzo Nobel Chem. GMBH.

El ácido hidroxietano-difosfónico es comercializado por Solutia Europe NV.

5 El ácido dietilen-triamino-pentametileno-fosfónico es comercializado por Albright & Wilson LTD.

Las enzimas son soluciones de enzima amilolítica y proteolítica comercializadas respectivamente por Genencor y Novozymes.

El cloruro de magnesio es comercializado por Nedmag.

El sulfito potásico es comercializado por BASF.

10 El etoxilado de polietilenimina PEI600 E20 es comercializado por BASF.

La poliamina de ion híbrido es Lutensit Z96™, comercializada por BASF.

El abrillantador óptico es la sal disódica del 4,4'-bis-(2-sulfoestiril)bifenilo, comercializado por Ciba AG.

El aceite de ricino hidrogenado es comercializado por Brazil Oleo De Mamona.

El propilenglicol es comercializado por BASF.

15 La glicerina es comercializada por NAT OLEO.

El polidimetilsiloxano es comercializado por Dow Corning.

La monoetanolamina es comercializado por Sasol.

20 Las composiciones líquidas **1**, **2**, **3** y **4** se envasaron en bolsas de película usando proceso de formado-llenado-sellado horizontal, formado por vacío, conteniendo cada bolsa aproximadamente 50 ml de líquido. La película se fabricó a partir de una resina copolimérica de poli(alcohol vinílico) / carboxilato (M8630™, Mono-Sol, Indiana, EE.UU.). Las bolsas resultantes comprenden completamente líquidos homogéneos. Los perfiles de disolución y desintegración de cada una de las composiciones embolsadas es bueno; las bolsas se disuelven/disintegran rápidamente en agua sin dejar residuo alguno incluso tras un período de almacenamiento prolongado (ocho semanas) a 35 °C.

25 Datos comparativos

30 Los ejemplos siguientes ilustran de forma adicional la presente invención. Las composiciones se preparan combinando los ingredientes mencionados en las proporciones indicadas (% en peso salvo que se indique lo contrario). La composición ilustrativa **5** ilustra composiciones según la presente invención pero no se utiliza necesariamente para limitar o definir de otra manera el ámbito de la presente invención. Las composiciones ilustrativas **A**, **B**, y **C** son ejemplos comparativos. La composición ilustrativa 6 es un ejemplo de referencia que está fuera del ámbito de las reivindicaciones.

| <i>Ingredientes:</i> (% en peso) | 5 | A | B | 6/C |
|---|----------|----------|----------|------------|
| Ácido dodecilbenceno sulfónico | 24 | 23 | 20 | 21,8 |
| Alcohol C12-14, 7 veces etoxilado | 19 | 19 | 20 | 18,5 |
| Amidopropil C8-C10 dimetilamina | - | 1,9 | 1,6 | 1,7 |
| Ácido cítrico | 1,7 | 1,7 | 0,67 | 1,5 |
| Ácido graso de alquilo C12-C18 | 14 | 17 | 6,4 | 16,4 |
| Ácido hidroxietano difosfónico | 0,74 | 0,84 | 1,8 | - |
| Ácido dietilén-triamino-pentametilén-fosfónico | - | - | 0,46 | 0,85 |
| Enzimas proteasa/amilasa | 1,6 | 1,5 | - | 1,5 |
| Cloruro de magnesio | 0,10 | - | 0,10 | - |
| Sulfito potásico | 0,15 | - | 0,15 | - |
| Polietilénimina, 20 veces etoxilada | 1,3 | 1,6 | - | 1,5 |
| Ácido fórmico | - | - | 0,17 | 1,1 |
| Tetraetilén pentamina etoxilada | | 1,6 | - | 1,5 |
| Poliamina de ion híbrido | 2,8 | - | 2,7 | - |
| Abrillantador óptico ¹ | 0,21 | 0,26 | 0,17 | 0,25 |
| Aceite de ricino hidrogenado | 0,20 | - | 0,18 | - |
| Propilenglicol | 6,3 | 17 | 16 | 15 |
| Glicerina | 7,5 | - | - | - |
| Monoetanolamina | 10,2 | 8 | 7,3 | 11,4 |
| Perfume, tintes, componentes minoritarios, hidróxido sódico | 2,4 | 3,5 | 4,8 | 1,7 |
| Agua | 7,8 | 3,1 | 17,5 | 5,3 |

El ácido fórmico es comercializado por BASF.

La tetraetilénpentamina etoxilada es comercializada por BASF.

5 El abrillantador óptico es sal disódica del 4,4'-bis-(2-sulfoestiril)bifenilo, comercializado como Ciba AG en las composiciones **5** y **B**, y es un agente de blanqueamiento fluorescente derivado del diaminoestilbeno disulfatado, comercializado por Hickson & Welch LTD en las composiciones **6**, **A** y **C**.

Experimento 1: Efecto del contenido en agua de la composición líquida en la estabilidad física y solubilidad de diversas bolsas de PVA tras el almacenamiento.

10 Las composiciones líquidas **5**, **A**, y **B** se envasaron en bolsas de película usando proceso de formado-llenado-sellado horizontal, formado por vacío, conteniendo cada bolsa aproximadamente 50 ml de líquido. La película se fabricó a partir de una resina copolimérica de poli(alcohol vinílico) / carboxilato (comercializada con la referencia comercial

M8630™ por Mono-Sol de Indiana, EE.UU.). Las bolsas correspondientes se almacenaron durante 8 semanas a 35 °C.

La estabilidad física tras el almacenamiento fue valorada mediante observación visual de las bolsas correspondientes. La solubilidad en el lavado de las bolsas que contienen líquido se ha valorado usando el “Método de solubilidad de bolsa negra” según se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Los resultados se presentan en la tabla siguiente.

5

| | Composición embolsada 5 | Composición embolsada A | Composición embolsada B |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| Estabilidad física | Traslúcida, homogénea | Precipitado sólido de HEDP presente | Traslúcido, Homogéneo |
| Resultado de la solubilidad de la bolsa negra | 1,5 (buena solubilidad) | n.a. | 3,6 (mala solubilidad) |

Los resultados anteriores muestran claramente la estabilidad física y solubilidad mejoradas tras el almacenamiento de una bolsa soluble en agua según la presente invención (composición embolsada **5**), en comparación con bolsas solubles en agua comparativas (composiciones embolsadas **A** y **B**).

Experimento 2: Efecto del proceso de fabricación de la bolsa soluble en agua en la solubilidad en el lavado de las bolsas que contienen líquido tras el almacenamiento.

10

Las composiciones líquidas **6** y **C** tienen la misma composición química pero fueron envasadas en dos tipos diferentes de bolsas de película, conteniendo ambas aproximadamente 50 ml de composición líquida, pero procesadas usando dos procesos de fabricación diferentes. Un primer set de bolsas fue fabricado usando proceso de formado-llenado-sellado horizontal (HFFS) formado por vacío (composición embolsada **6**), y un segundo set de bolsas fue fabricado usando proceso de formado-llenado-sellado vertical (VFFS) (composición embolsada **C**). Las películas se fabricaron a partir de una resina copolimérica de poli(alcohol vinílico) / carboxilato (comercializada bajo el nombre comercial M8630™ de Mono-Sol de Indiana, EE.UU.). Las bolsas correspondientes fueron almacenadas durante 10 meses a temperatura ambiente.

15

20

La solubilidad en el lavado de las bolsas que contienen líquido fue valorado usando el “Método de solubilidad de bolsa negra” según se ha descrito anteriormente en la presente memoria. Los resultados se presentan en la tabla siguiente.

| | Composición 6 embolsada mediante HFFS | Composición C embolsada mediante VFFS |
|---|--|--|
| Resultado de la solubilidad de la bolsa negra | 1,0 (buena solubilidad) | 3,0 (mala solubilidad) |

Los resultados anteriores muestran claramente la solubilidad mejorada tras el almacenamiento de una bolsa soluble en agua procesada usando proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío (composición embolsada **6**), en comparación con una bolsa soluble en agua usando un proceso de formado-llenado-sellado vertical (composición embolsada **C**).

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una bolsa soluble en agua que contiene una composición líquida, en donde la bolsa soluble en agua está fabricada a partir de una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico, en donde la composición líquida contenida en dicha bolsa comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, caracterizada por que dicha composición líquida comprende de 5% a 15% en peso de la composición líquida de agua y sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, preferiblemente de sales de magnesio, y dicha bolsa es procesada usando un proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío.
- 10 2. Una bolsa soluble en agua según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un componente iónico es un fosfonato.
3. Una bolsa soluble en agua según la reivindicación 2, en donde dicho al menos un componente iónico es 1,1-difosfonato de hidroxietileno.
- 15 4. Una bolsa soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición líquida comprende de 6% a 12%, preferiblemente de 7% a 10%, más preferiblemente de 8% a 10% en peso de la composición líquida, de agua.
5. Una bolsa soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición líquida comprende de 0,2% a 4,0%, preferiblemente de 0,5% a 3,0%, más preferiblemente de 0,5% a 2,0% en peso de la composición líquida, de dicho al menos un componente iónico.
- 20 6. Una bolsa soluble en agua según la reivindicación 6, en donde dicha sal de metal se selecciona de cloruro de magnesio, bisulfito de magnesio o mezclas de los mismos.
7. Una bolsa soluble en agua según la reivindicación 6, en donde dicha composición líquida comprende menos de 1%, preferiblemente menos de 0,5%, más preferiblemente menos de 0,3% en peso de la composición líquida, de dichas sales de metal.
- 25 8. Una bolsa soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición líquida además comprende uno o más ingredientes seleccionados del grupo de ácidos policarboxílicos, sales de tipo policarboxilato, ácidos polifosfónicos, sales de tipo polifosfonato, aminas etoxiladas catiónicas, polímeros de ion híbrido, enzimas, y mezclas de los mismos.
- 30 9. Una bolsa soluble en agua según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha bolsa, tras el almacenamiento de 8 semanas a 35 °C, presenta una solubilidad en agua según el "Método de solubilidad de bolsa negra" tal que no son visibles residuos de película con un diámetro promedio máximo superior a 2 cm sobre el tejido tras el lavado.
- 35 10. Un proceso de fabricación de una bolsa soluble en agua con un solubilidad en agua durante el almacenamiento mejorada, en donde dicho proceso comprende las etapas de:
 - (a) formular una composición líquida que comprende al menos un componente iónico disuelto seleccionado del grupo que consiste en carboxilatos, fosfonatos y mezclas de los mismos, de 5% a 15% en peso de la composición líquida de agua, y sales de metal seleccionadas de sales de magnesio y sales de calcio, preferiblemente de sales de magnesio.
 - (b) procesar una película que comprende un copolímero de alcohol vinílico y un ácido carboxílico en una bolsa soluble en agua que contiene dicha composición líquida, usando proceso de formado-llenado-sellado horizontal formado por vacío.
- 40