

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 224**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 3/06** (2006.01)

**C11D 3/065** (2006.01)

**C11D 7/16** (2006.01)

**C11D 3/22** (2006.01)

**C11D 7/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2004 E 04719538 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 1604003**

54 Título: **Paquetes solubles en agua que contienen composiciones líquidas**

30 Prioridad:

**11.03.2003 GB 0305493**

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

**18.02.2014**

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)  
SIRIUSDREEF 14  
2132 WT HOOFFDORP, NL**

72 Inventor/es:

**FREGONESE, D. y  
HOUSMEKERIDES, C. E.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 443 224 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

Paquetes solubles en agua que contienen composiciones líquidas

La presente invención se refiere a un paquete que comprende una composición detergente así como al uso de dicho paquete, en una operación automática de lavado de vajillas.

5 Es conocido el empaquetado de detergentes o materiales afines tales como ablandadores de agua en envases o bolsitas de material en film soluble en agua o dispersable en agua, en particular para evitar el contacto directo del material peligroso o irritante con la piel de los usuarios. Además, la dosificación es más fácil con el material envasado, y el mismo puede añadirse simplemente al agua para liberar el contenido del envase o bolsita en el agua durante el uso.

10 Aunque se han descrito en la técnica anterior un gran número de composiciones detergentes líquidas acuosas, en su mayoría en forma de gel, para uso en lavavajillas automáticos o para el lavado de la colada, por ejemplo en las Patentes U.S. Núms. 4.973.416 y 5.213.706, WO 94/14941, DE-OS 20 29 598 o WO 03/010270, ninguna de estas composiciones ha sido propuesta para ser empaquetada en materiales en film solubles en agua o dispersables en agua.

15 CA-A-1.112.534 da a conocer un paquete hecho de material soluble en agua en forma de film que contiene en su interior una composición detergente en forma de pasta compatible con lavavajillas automáticos. Las composiciones detergentes descritas en este documento están, por ejemplo, basadas en tripolifosfato de sodio.

WO 02/16541 da a conocer paquetes solubles en agua que contienen composiciones líquidas que tienen una ratio particular de potasio a sodio.

20 Para la fabricación de paquetes del material divididos en porciones se desea obtener una composición líquida altamente concentrada. Lamentablemente, esto da por lo general como resultado una composición de producto inestable debido a la variación de peso a largo plazo por ganancia o pérdida de agua libre. En particular, para productos transparentes, dicha variación de peso es perjudicial en cuanto al aspecto, dado que causa la aparición de turbidez o cristalización del producto. Este problema es particularmente agudo para los componentes iónicos del líquido, especialmente mejoradores tales como tripolifosfatos.

25 La presente invención trata de proporcionar un producto detergente que comprende una composición detergente líquida acuosa empaquetada en un paquete soluble en agua o dispersable en agua y que tiene una estabilidad mejorada en cuanto a variación de peso a largo plazo.

La presente invención proporciona un paquete como se define en la reivindicación 1.

30 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que este paquete exhibe una estabilidad satisfactoria. Esta estabilidad se caracteriza por eliminación de problemas de turbidez/enturbiamiento incluso con pérdida de agua por el envase. Muy sorprendentemente, estos problemas no se presentan incluso con una pérdida completa del contenido de agua.

35 Adicionalmente, se ha encontrado que la incorporación de un azúcar-alcohol resuelve los problemas de estabilidad causados por la inclusión de un polímero en la composición líquida. Se ha encontrado previamente que los polímeros o bien son incompatibles con las propiedades detergente líquidas o hacen que la viscosidad de la composición aumente hasta un nivel inaceptable para el procesamiento industrial. Así pues, con la incorporación de un azúcar-alcohol la composición detergente puede comprender uno o más polímeros (basados típicamente en un monómero acrilato/ácido acrílico). Los polímeros pueden utilizarse para mejorar la acción detergente de la composición o el aspecto del paquete por influir en la viscosidad de la composición detergente.

40 La cantidad de azúcar-alcohol es preferiblemente hasta 40% en peso, más preferiblemente hasta 35% en peso, más preferiblemente hasta 30% en peso y muy preferiblemente hasta alrededor de 25% en peso. Usualmente, la cantidad de azúcar-alcohol comprende más de 10% en peso y muy preferiblemente más de 15% en peso. De modo muy preferible, la cantidad de azúcar-alcohol es aproximadamente 20% en peso.

45 Los carbohidratos se representan usualmente por la fórmula general  $C_x(H_2O)_y$ . El término carbohidrato, como se utiliza en esta memoria, incluye también materiales que son de naturaleza similar, como los ácidos glucónicos o los aminoazúcares que no pueden representarse totalmente por dicha fórmula. En la presente invención se utilizan azúcar-alcoholes (que son derivados de carbohidratos) tales como sorbitol, glucitol, sacarosa, manitol, galactitol, dulcitol, xilitol y eritritol.

Los monosacáridos incluyen glucosa, dextrosa y fructosa.

50 Los oligosacáridos incluyen lactosa, sacarosa, maltosa y dextrinas.

Muy preferiblemente, el azúcar-alcohol es sorbitol.

La cantidad de mejorador de polifosfato es preferiblemente hasta 70% en peso, más preferiblemente hasta 65% en peso, más preferiblemente hasta 60% en peso y de modo muy preferible hasta aprox. 55% en peso. Usualmente, la cantidad de mejorador de polifosfato comprende más de 30% en peso y muy preferiblemente más de 40% en peso. Muy preferiblemente la cantidad de mejorador de polifosfato es de 40 a 50% en peso.

- 5 Existe una diversidad de materiales mejoradores de polifosfato apropiados para uso en composiciones detergentes líquidas acuosas empaquetadas de acuerdo con la presente invención. Las sales de sodio o potasio de polifosfatos tales como tripolifosfato, pirofosfato o metafosfato son particularmente adecuadas en esta aplicación. Para la presente invención, el tripolifosfato de potasio es un compuesto preferido.

- 10 Preferiblemente, el contenido de agua de la composición detergente líquida acuosa empaquetada está comprendido entre 20 y 40% en peso, más preferiblemente entre 25 y 35% en peso, y muy preferiblemente entre 25 y 30% en peso.

Preferiblemente, la formulación comprende hasta 15% en peso de polímero; más preferiblemente, la formulación comprende de 1 a 8% en peso, más preferiblemente de 1 a 3% y de modo muy preferible aproximadamente 1,5% en peso del polímero.

- 15 Preferiblemente, el polímero es un polímero sulfonado. Se ha encontrado que estos polímeros presentan alta eficiencia en lo que respecta a abordar los problemas causados por depósitos de agua dura (moteado) en los artículos lavados en un lavavajillas.

El polímero sulfonado comprende preferiblemente un copolímero. Preferiblemente, el copolímero comprende los monómeros siguientes:

- 20 (I) 50-90% en peso de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado;  
(II) 10-50% en peso de ácido sulfónico insaturado.

Ventajosamente, el copolímero comprende:

- (I) 60-90% en peso de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado;  
(II) 10-40% en peso de ácido sulfónico insaturado.

- 25 Más ventajosamente, el copolímero comprende:

- (I) 77% en peso de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado;  
(II) 23% en peso de ácido sulfónico insaturado.

El ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado es preferiblemente ácido (met)acrílico.

- 30 El monómero de ácido sulfónico insaturado es preferiblemente uno de los siguientes: ácido 2-acrilamido-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estireno-sulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, y sales solubles en agua de los mismos.

- 35 El monómero de ácido sulfónico insaturado es muy preferiblemente ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

El peso molecular medio ponderal del copolímero de acuerdo con la presente invención es de 3000 a 50.000, y preferiblemente de 4500 a 35.000.

Ejemplos disponibles comercialmente del polímero sulfonado preferido están disponibles de Rohm & Haas bajo los nombres comerciales Acusol 587G y Acusol 588G.

- 40 La composición líquida puede comprender un mejorador del tipo oligocarboxilato o policarboxilato, tal como citrato de sodio, poli-acrilato de sodio y sus copolímeros, gluconato de sodio o mezclas de los mismos. Existe un beneficio adicional en la utilización de dichos materiales, dado que los mismos exhiben simultáneamente un efecto co-mejorador, reforzando así la detergencia. La cantidad de este mejorador es preferiblemente hasta 40% en peso, más preferiblemente hasta 30% en peso, más preferiblemente hasta 20% en peso y muy preferiblemente hasta 10% en peso.

Las composiciones detergentes líquidas acuosas empaquetadas pueden comprender también opcionalmente uno o más ingredientes adicionales. Éstos incluyen componentes de composiciones detergentes convencionales, tales como agentes tensioactivos, blanqueantes, agentes mejoradores del blanqueo, agentes inhibidores de la corrosión a

la plata, enzimas, estabilizadores enzimáticos, agentes de desprendimiento de la suciedad, agentes inhibidores de la transferencia de tinte, abrillantadores, perfumes, colorantes, y tintes.

5 Se descubrió que la composición detergente líquida acuosa empaquetada de la invención era más fácil de espesar por los espesantes utilizados comúnmente tales como poliacrilatos o derivados o espesantes basados en polisacáridos, v.g. goma de xantano, que lo esperado, dado que el espesamiento de una composición concentrada de este tipo con un contenido alto de electrolito se consideraba particularmente difícil. Sorprendentemente, no se observó en absoluto dicho efecto con la composición acuosa de la presente invención.

10 Se prefiere que la composición detergente líquida acuosa empaquetada en su forma no coloreada sea un líquido o gel translúcido o transparente que tiene una ratio de transmisión mayor que 30%, preferiblemente mayor que 40%, muy preferiblemente mayor que 50%, medida de acuerdo con el método de transmisión ELVORS.

En una forma preferida, el material de empaquetamiento soluble en agua o dispersable en agua se encuentra en la forma de un film o una pieza moldeada (especialmente moldeada por inyección), seleccionado del grupo constituido por homopolímeros basados en poli(alcohol vinílico), copolímeros o polímeros de injerto, poli(óxido de etileno) y derivados de celulosa.

15 En una realización preferida, la composición detergente líquida acuosa empaquetada es una composición para lavado de vajillas adyuvante del aclarado, ablandadora del agua o para lavado de la colada, siendo el producto preferiblemente adecuado para uso en una máquina doméstica lavavajillas o de lavado de la colada.

20 El paquete (envases o bolsitas) hecho de material soluble en agua o dispersable en agua puede fabricarse y llenarse por cualquier método apropiado, por ejemplo termoconformación del material de film para formar una bolsa, llenado de la bolsa con la composición acuosa de inventiva y sellado de la bolsa con el mismo material de film o un material de film diferente. El sellado puede hacerse por termosellado a través del reborde de la bolsa. Otros métodos de sellado pueden utilizarse, por ejemplo, rayos infrarrojos, radiofrecuencia, ultrasonidos, láser, disolventes, vibración o soldadura por frotamiento). También puede utilizarse un adhesivo, tal como agua o una solución acuosa del material de film. Existen también otros métodos de fabricación de los envases tales como moldeo por inyección, como se describe, por ejemplo, en WO 01/36290. Más detalles acerca de los procesos de fabricación para los envases pueden encontrarse en la técnica anterior, por ejemplo en CA-A-1.112.534.

25 Detalles y ventajas adicionales de la invención pueden verse en los ejemplos que siguen.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1**

30 Se prepararon las formulaciones siguientes por mezcla conjunta de los componentes indicados en las proporciones en peso que se indican para preparar un líquido para lavavajillas de acción energética.

#### **Formulación 1**

Amilasa (Genencor)	0,3%
Properasa (Genencor)	0,6%
Sorbitol (solución acuosa al 70%) (ADM)	10%
Tripolifosfato de potasio (Rhodia)	50%
Goma de xantano (ADM)	7%
Agua ablandada	38,2%
Tinte azul (Clariant)	0,0025%
Perfume (Givaudan)	0,3%

#### **Formulación 2**

Amilasa (Termamyl)	0,35%
Proteasa (Properasa 4000D)	0,64%
Sorbitol	19%
KTTP	41%

## ES 2 443 224 T3

Agua	29,5%
Tinte + perfume + ácido + conservante	0,511%
Poli(ácido acrílico)	0,85%
Polímero sulfonado (Acusol 588)	2,28%

### Formulación 3

Amilasa (Termamyl)	0,35%
Proteasa (Properasa 4000D)	0,64%
Sacarosa	19%
KTTP	41%
Agua	27,46%
Tinte + perfume + ácido + conservante	0,511%
Poli(ácido acrílico)	0,85%
Polímero sulfonado (Acusol 588)	1,58%

Tanto sacarosa como sorbitol eran estables en las formulaciones arriba indicadas. La viscosidad en todas las formulaciones es aproximadamente 12.000 cps (a 45°C, Sp. 27) incluso con la inclusión de los polímeros.

La composición (25,3 g) se llenó en un envase utilizando el procedimiento siguiente.

- 5 Se utilizó una máquina de termoconformación Multivac que operaba a 6 ciclos/min y en las condiciones ambientales de 25°C y 35% RH ( $\pm$  5% RH) para la termoconformación de un film de PVOH anhidro. El film de PVOH se preparó por un procedimiento de soplado a partir de gránulos proporcionados por PVAXX (RTM) ref. C120 que tenían un grado de hidrólisis de 88% y un espesor de 110  $\mu$ m. Una vez conformado, el PVOH tiene un contenido de agua insignificante. El film de PVOH se envolvió en un envase de polietileno herméticamente cerrado que se mantuvo sellado hasta inmediatamente antes de su utilización. El film de PVOH se termoconformó en un molde rectangular de 39 mm de longitud, 29 mm de anchura y 16 mm de profundidad, estando redondeados los bordes del fondo a un radio de 10 mm, a 125-148°C). La bolsa así formada se llenó con 17 ml de la composición, se puso un film idéntico encima y se cerró por termosellado a 154-162°C. Los envases así producidos se separaron unos de otros por corte de los rebordes. Cada envase estaba redondeado y tenía una apariencia lisa. Después de unas cuantas horas, los
- 10
- 15
- mismos alcanzaron una apariencia redondeada aún más atractiva.

### Ejemplo Comparativo 1

Se preparó la formulación siguiente por mezcla conjunta de los componentes indicados en las proporciones en peso que se indican para preparar un líquido de acción energética para lavavajillas.

Amilasa (Termamyl)	0,35%
Proteasa (Properasa 4000D)	0,64%
Tripolifosfato de potasio	12%
Tripolifosfato de sodio	30%
Isotiazolinona	0,1%
Espesante de poliacrilato (Carbopol)	1%
Agente tensioactivo no iónico	0,5%
Citrato de sodio	10%
Agua ablandada	46,4%

- 20 La composición (26,8 g) se llenó en un envase utilizando el mismo procedimiento que en el caso de las formulaciones de acuerdo con la invención.

**Ejemplos de Eficiencia****1) Eficiencia Limpiadora**

5 La eficiencia de las composiciones se testó de acuerdo con el método IKW ((IKW-Arbeitskreis Maschinenspülmittel, "Methoden zur Bestimmung der Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln (Partes A y B)", SÖFW, 11+14, 1998).

La limpieza de una formulación de acuerdo con la invención (Ejemplo 1-Formulación 2) se comparó con la eficiencia de la formulación del Ejemplo Comparativo 1.

10 La limpieza se testó en una máquina lavavajillas Bosch SMS 5062 utilizando un ciclo de 55°C. En cada caso, se añadió una bolsa que comprendía la formulación al comienzo del ciclo de lavado principal del lavavajillas. La dureza del agua era 21°gH. Los resultados (dados en las Tablas 1 y 2) se expresan de acuerdo con las medidas de eficiencia IKW; para blanqueante, almidón, proteína y manchas de quemado en una escala de 0-10 siendo 0 el valor pésimo y siendo 10 el óptimo; y para moteado y formación de film en una escala de 0-5 siendo 0 el valor óptimo y siendo 5 el pésimo.

**Tabla 1**

	Formulación	
	Formulación del Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
Manchas blanqueables	4,5	4,2
Almidón, desecado	9,4	9,4
Proteína, desecada	8,5	8,8
Manchas de quemado	7,8	8,2
Valor medio	7,6	7,6

15

**Tabla 2**

	Formulación	
	Formulación del Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
Moteado	2,0	2,0
Formación de film	1,8	2,4

La eficiencia de la formulación de acuerdo con la invención es igual o mejor que la del Ejemplo Comparativo, aunque se utiliza una cantidad menor de la composición de la invención.

**20 2) Comportamiento de Estabilidad**

La estabilidad de las composiciones se testó almacenando las composiciones en un ambiente controlado (40°C y 75% de humedad relativa) durante un periodo prolongado.

Durante este tiempo, las composiciones se examinaron visualmente en cuanto a estabilidad del gel y formación de cristales. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

25

**Tabla 3**

	<b>Formulación</b>	
	<b>Ejemplo Comparativo 1</b>	<b>Ejemplo 1 – Formulación 2</b>
1 mes	ausencia de solidificación / cristalización	ausencia de solidificación / cristalización
2 meses	ausencia de solidificación / cristalización	ausencia de solidificación / cristalización
3 meses	ausencia de solidificación / cristalización	ausencia de solidificación / cristalización
4 meses	primeros cristales visibles/ partículas sólidas en la matriz	ausencia de solidificación / cristalización. Prevalecen las propiedades de gel
5 meses	Fuerte precipitación de partículas sólidas. La formulación pierde sus características de gel	ausencia de solidificación / cristalización. Prevalecen las propiedades de gel.

La formulación de acuerdo con la invención exhibe una estabilidad mucho mayor y una tendencia considerablemente menor a la solidificación/formación de cristales.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un paquete que comprende una composición detergente líquida acuosa confinada por un material de empaquetado soluble en agua o dispersable en agua, teniendo dicha composición detergente líquida acuosa un contenido de agua comprendido entre 20 y 50% en peso, y comprendiendo al menos un material mejorador de polifosfato, en una cantidad mayor que 20% en peso, y más de 5% en peso de un azúcar-alcohol.
2. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de azúcar-alcohol en la composición es hasta 40% en peso, más preferiblemente hasta 35% en peso, más preferiblemente hasta 30% en peso y muy preferiblemente hasta 25% en peso.
- 10 3. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la cantidad de azúcar-alcohol en la composición es mayor que 10% en peso y muy preferiblemente mayor que 15% en peso.
4. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el azúcar-alcohol es sorbitol.
- 15 5. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de mejorador de polifosfato en la composición es hasta 70% en peso, más preferiblemente hasta 65% en peso, más preferiblemente hasta 60% en peso y muy preferiblemente hasta alrededor de 55% en peso.
- 20 6. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de mejorador de polifosfato en la composición es mayor que 30% en peso y muy preferiblemente mayor que 40% en peso.
7. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de agua de la composición está comprendido entre 20 y 40% en peso, más preferiblemente entre 25 y 35% en peso y muy preferiblemente entre 25 y 30% en peso.
- 25 8. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente líquida acuosa comprende un polímero sulfonado, en una cantidad de 15% en peso o menos, comprendiendo más preferiblemente la composición desde 2 a 15% en peso, más preferiblemente desde 3 a 8% y de modo muy preferible aproximadamente 5% en peso del polímero sulfonado.
9. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el polímero sulfonado es un copolímero.
10. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el copolímero comprende:
  - (I) 50-90% en peso de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado; y
  - (II) 10-50% en peso de ácido sulfónico insaturado.
- 30 11. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturado es ácido (met)acrílico.
12. Un paquete de acuerdo con la reivindicación 10 ó 11, en donde del monómero de ácido sulfónico insaturado es ácido 2-acrilamido-metil-1-propanosulfónico.
- 35 13. Un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición detergente comprende un mejorador del tipo oligocarboxilato o policarboxilato.
14. Uso de un paquete de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en una operación de lavado automático de vajilla.