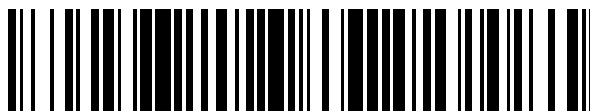


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 335**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2014** **E 14194872 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 3026100**

54 Título: **Bolsa limpiadora**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2018

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:

LETZELTER, NATHALIE;
HULSKOTTER, FRANK;
MURKUNDE, ROHAN;
GOODALL, KEVIN;
REINOSO-GARCIA, MARTA;
BOECKH, DIETER y
BIEL, MARKUS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 690 335 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 limpiadora

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al sector de la limpieza. Se refiere a un producto de limpieza, en particular un producto de limpieza en forma de bolsa soluble en agua, más específicamente, la bolsa comprende una composición líquida que comprende un agente acomplejante y que tiene un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11.

10 Antecedentes de la invención

Los detergentes de dosis unitaria últimamente se han generalizado de forma considerable. Como el nombre indica, los detergentes de dosis unitaria son bolsas que contienen una sola dosis de detergente. Una forma común de detergente de dosis unitaria hoy en día corresponde a las composiciones detergentes contenidas en un material envolvente soluble en agua. Esto evita la necesidad de desenvolver. La formulación de detergentes que deben estar contenidos en el material soluble en agua sigue siendo un desafío, sobre todo en casos en los que se necesita reemplazar el fosfato. El fosfato no es solo una excelente sustancia activa limpiadora sino que también contribuye a la capacidad de procesamiento y a la estabilidad del producto al adsorber humedad del ambiente circundante y/o del propio producto.

Los agentes acomplejantes de aminocarboxilato pueden utilizarse para reemplazar el fosfato en su capacidad limpiadora. El methyl glycine diacetic acid (ácido metilglicindiacético - MGDA), en particular, es un agente acomplejante muy bueno; sin embargo, no es fácil de formular debido a su higroscopicidad. Los agentes acomplejantes de aminocarboxilato habitualmente se sintetizan en forma líquida. Pueden procesarse adicionalmente en partículas sólidas o gránulos.

En algunos casos es deseable el uso de agentes acomplejantes de aminocarboxilato en forma líquida que es como se sintetizan. Cuando los agentes acomplejantes de aminocarboxilato se sintetizan en forma líquida, tienen un alto nivel de disolvente, por lo general agua, asociado con ellos. Esto hace que su uso sea poco práctico en términos de transporte (es necesario un alto volumen del líquido para obtener un nivel no demasiado elevado de sustancia activa). Este elevado nivel de disolvente también puede ser un problema cuando el agente acomplejante debe formularse como parte de un detergente en dosis unitaria debido a que el espacio es limitado. Además de las restricciones de espacio, en el caso de detergentes de dosis unitaria, el disolvente también puede acarrear problemas de incompatibilidad con el resto de los ingredientes activos de la composición detergente y también pueden presentar interacciones negativas con el material envolvente soluble en agua.

Los materiales envolventes solubles en agua son, usualmente, películas solubles en agua de poli(alcohol vinílico). Estas películas no son completamente impermeables, lo que permite la transferencia de algunas moléculas. La permeación de algunos de los componentes de una composición contenida en un material soluble en agua a través del material es, en parte, determinada por las condiciones del ambiente circundante, tales como temperatura, grado de humedad, etc.

Las bolsas limpiadoras solubles en agua que comprenden agente acomplejante aminocarboxílico son conocidas en la técnica, véase, por ejemplo, los documentos EP-2746381, EP-2333040 y EP-2166092.

En el caso de bolsas que contienen composiciones líquidas que comprenden un agente acomplejante aminocarboxílico, se ha observado que si la bolsa se somete a condiciones secas, entonces pueden formarse residuos fuera del material envolvente; estos residuos pueden ser el resultado de la permeación del líquido a través del material envolvente seguido de la evaporación de agua. Si el material envolvente es transparente, el material puede perder transparencia y volverse opaco. Si, por otra parte, la bolsa se somete a condiciones húmedas, entonces la composición líquida puede exudar a través del material envolvente haciendo que la bolsa sea pegajosa. Esto puede ser problemático cuando las bolsas se colocan en un envase debido a que pueden pegarse entre sí, lo que incide negativamente en la integridad mecánica de las bolsas circundantes presentes en un envase.

Es deseable tener una alta concentración de MGDA en composiciones detergentes; sin embargo, las soluciones de MGDA de concentración alta, en particular las soluciones acuosas, son propensas a la cristalización y/o precipitación, ocasionando problemas de estabilidad de la bolsa.

El objeto de la invención es proporcionar una bolsa limpiadora soluble en agua que contenga una composición líquida que comprenda MGDA, que es estable en entornos muy diversos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una bolsa limpiadora soluble en agua, es decir, una bolsa que contiene una composición limpiadora. La bolsa puede tener un solo compartimento o una pluralidad de estos. Al menos un compartimento comprende una composición líquida, la composición líquida comprende un agente acomplejante

aminocarboxílico. El agente acomplejante se selecciona preferiblemente de methyl glycine diacetic acid (ácido metilglicindiacético - MGDA), glutamic acid diacetic acid (ácido diacético ácido glutámico - GLDA), sus sales y mezclas de los mismos. Para su uso en la presente memoria se prefieren mezclas de MGDA y GLDA. El MGDA, sus sales y mezclas de los mismos reciben en la presente memoria el nombre "primer agente acomplejante". El GLDA, sus sales y mezclas de los mismos reciben en la presente memoria el nombre "segundo agente acomplejante". Preferiblemente, el primer agente acomplejante es la sal trisódica de MGDA. Preferiblemente, el segundo agente acomplejante es la sal trisódica de GLDA.

Para los fines de esta invención, un "agente acomplejante aminocarboxílico" es un compuesto aminocarboxílico capaz de unir iones polivalentes tales como calcio, magnesio, plomo, cobre, zinc, cadmio, mercurio, manganeso, hierro, aluminio y otros iones polivalentes catiónicos para formar un complejo soluble en agua. El agente acomplejante tiene una constante de estabilidad logarítmica ($\log K$) para Ca^{2+} de al menos 5, preferiblemente al menos 6. La constante de estabilidad, $\log K$, se mide en una solución de fuerza iónica de 0,1, a una temperatura de 25 °C.

Las composiciones líquidas que comprenden una mezcla de los agentes acomplejantes primero y segundo presentan una buena solubilidad y una equilibrium relative humidity (humedad relativa de equilibrio - HRe) mejorada.

Se ha descubierto que las composiciones líquidas que tienen un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11 medido como una solución acuosa al 1 % a 22 °C tienen buena compatibilidad con el material envolvente, en particular cuando el material envolvente es una película de poli(alcohol vinílico). Las composiciones fuera de este intervalo de pH pueden conducir a la formación de residuos sobre la superficie externa de la película, haciendo que la película se vuelva opaca o la composición pueda exudar a través de la película, dependiendo de las condiciones del ambiente circundante.

La composición líquida preferiblemente comprende de 10 % a 60 % en peso de la misma de agente acomplejante. Preferiblemente, la composición líquida comprende la sal sódica de MGDA, GLDA o mezclas de los mismos. Son especialmente preferidas las mezclas de MGDA y GLDA.

La mezcla preferiblemente comprende al menos 10 % en peso de la misma del primer agente acomplejante, preferiblemente de 10 % a 70 %, más preferiblemente de 20 % a 60 %, aún más preferiblemente de 40 % a 60 %, en peso de la mezcla. La composición líquida resultante que comprende la mezcla proporciona muy buena limpieza y presenta una estabilidad muy buena. El segundo agente acomplejante mejora la estabilidad del primer agente acomplejante y al mismo tiempo contribuye a la limpieza.

La composición líquida tiene una equilibrium relative humidity (humedad relativa de equilibrio - HRe) de aproximadamente 65 % o menos, preferiblemente de aproximadamente 20 % o más y aproximadamente 60 % o menos, más preferiblemente de aproximadamente 30 % o más y aproximadamente 55 % o menos a 20 °C medida como se detalla a continuación en la presente memoria. Es esencial una humedad relativa baja para las composiciones detergentes que comprenden ingredientes sensibles a la humedad tales como blanqueador, enzimas, etc. En caso contrario pueden surgir problemas de incompatibilidad. Las incompatibilidades pueden producirse cuando los ingredientes sensibles a la humedad están en el compartimento que contiene la composición líquida o en un compartimento separado, debido a la migración de humedad a través del material envolvente. La baja HRe de la composición líquida también ayuda a conservar las propiedades físicas y mecánicas del material envolvente y evita la disolución y debilitamiento prematuros del material envolvente.

Preferiblemente, la composición líquida es acuosa y comprende aproximadamente 10 % o más, preferiblemente aproximadamente 15 % o más, más preferiblemente aproximadamente 20 % o más de agua en peso de la composición líquida. Preferiblemente, la composición líquida comprende aproximadamente 70 % o menos, más preferiblemente aproximadamente 50 % o menos de agua en peso de la composición líquida.

Las composiciones líquidas que comprenden un alto nivel del primer agente acomplejante son especialmente adecuadas desde un punto de vista de la limpieza debido a las buenas propiedades quelantes del primer agente acomplejante.

Para el fin de la presente invención, el término "aminocarboxílico" se refiere a ácidos aminocarboxílicos y sales de los mismos. Preferiblemente, el ácido aminocarboxílico es al menos parcialmente neutralizado o totalmente neutralizado con metales alcalinos. Por "parcialmente neutralizado" se entiende en la presente memoria que un promedio de al menos 50 %, preferiblemente al menos 70 % y, más preferiblemente, al menos 90 % de los grupos COOH por molécula del ácido aminocarboxílico se neutralizan con un metal alcalino, preferiblemente sodio, potasio o mezclas de los mismos. El sodio es el metal alcalino especialmente preferido.

Las composiciones líquidas que comprenden un alto nivel del primer agente acomplejante presentan muy buenas propiedades quelantes, pero, por otra parte, las composiciones líquidas que comprenden un alto nivel del primer agente acomplejante tienden a ser muy inestables, el primer agente acomplejante tiende a cristalizar y/o precipitar especialmente cuando la HRe de la composición líquida desciende por debajo de 60 %. Se ha descubierto

sorprendentemente que la estabilidad de una composición líquida que comprende el primer agente acomplejante puede mejorarse añadiendo el segundo agente acomplejante. Se ha descubierto que el ácido glutámico ácido diacético, sus sales y mezclas de los mismos mejoran en gran medida la estabilidad de las composiciones líquidas que comprenden un alto nivel del primer agente acomplejante y al mismo tiempo contribuyen a la limpieza. Es preferida para su uso en la presente memoria la sal sódica de GLDA.

La HRe de las composiciones líquidas de la invención puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de un agente reductor de la HRe. Un agente reductor de la HRe preferido para su uso en la presente memoria es una sal de un ácido orgánico; preferiblemente, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y mezclas de los mismos, más preferiblemente el ácido se selecciona de ácidos monocarboxílicos, especialmente el ácido se selecciona de ácido fórmico, ácido acético y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las sales son sales de metal y, más preferiblemente, sales de metal alcalino, siendo especialmente preferidas las de potasio. Se ha descubierto que el formiato de potasio es la sal más eficaz en términos de reducción de la HRe.

Preferiblemente, el agente acomplejante y la sal del ácido orgánico están en una relación de peso de al menos 2:1, más preferiblemente de 3:1 a 10:1.

La estabilidad de la composición líquida puede mejorarse aún más agregando un estabilizador. Las poliaminas en las que los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcial o totalmente sustituidas por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ y los grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ están parcialmente o totalmente neutralizadas con cationes de metal alcalino.

En algunos casos es deseable tener composiciones líquidas con baja viscosidad. Las composiciones líquidas de baja viscosidad pueden suministrarse a la bolsa a mayor velocidad que las composiciones líquidas de alta viscosidad. Las viscosidades preferidas para la composición de la invención están en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 800, más preferiblemente de aproximadamente 350 a aproximadamente 550 mPa.s determinado según DIN 53018-1:2008-09 a 23 °C.

Una bolsa preferida en la presente invención comprende un compartimento que contiene una composición líquida, comprendiendo dicha composición líquida:

de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de la misma del primer agente acomplejante, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de la misma del segundo agente acomplejante, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % en peso de la misma de una sal de ácido fórmico, ácido acético o una mezcla de los mismos,

de 0 a aproximadamente 5 % en peso de la misma de una poliamina en la que los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcial o totalmente sustituidos por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ y los grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ están parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino.

Otra bolsa preferida en la presente invención comprende un compartimento que contiene una composición líquida, comprendiendo dicha composición líquida:

de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso de la misma del primer agente acomplejante, de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso de la misma del segundo agente acomplejante, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso de la misma de una sal de ácido fórmico, ácido acético o una mezcla de los mismos,

de 0 a aproximadamente 5 % en peso de la misma de una poliamina en la que los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcial o totalmente sustituidos por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ y los grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ están parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino.

Otra bolsa preferida en la presente invención comprende un compartimento que contiene una composición líquida, comprendiendo dicha composición líquida:

de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso de la misma del primer agente acomplejante, en donde el primer agente acomplejante es una sal de MGDA, preferiblemente la sal sódica de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 % en peso de la misma del segundo agente acomplejante, en donde el segundo agente acomplejante es una sal de GLDA, preferiblemente la sal sódica de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso de la misma de una sal de ácido fórmico, ácido acético o una mezcla de los mismos, preferiblemente formiato potásico

de 0 a aproximadamente 5 % en peso de la misma de una poliamina en la que los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcial o totalmente sustituidos por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ y los grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ están parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino.

Se ha descubierto que la estabilidad de la bolsa se mejora cuando el material envolvente comprende poli(alcohol vinílico) y un plastificante y la composición líquida preferiblemente comprende el mismo plastificante que la película.

- 5 Una bolsa preferida en la presente invención es una bolsa multicompartimental que comprende un segundo compartimento que contiene una segunda composición que comprende un ingrediente sensible a la humedad, en donde el ingrediente sensible a la humedad se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en blanqueador, enzimas y mezclas de los mismos. Las propiedades de estabilidad de la composición líquida de la invención contribuyen a la estabilidad total de la bolsa.

10 Descripción detallada de la invención

- La presente invención contempla una bolsa limpiadora soluble en agua que comprende una composición limpiadora y un material envolvente, comprendiendo la bolsa al menos un compartimento que comprende una composición líquida, comprendiendo dicha composición líquida un agente acomplejante, en donde la composición
15 tiene un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 11, preferiblemente de 10,5 a 11, medido como una solución acuosa al 1 % a 22 °C.

Bolsa soluble en agua

- 20 Una bolsa limpiadora soluble en agua es una bolsa que contiene una composición limpiadora, preferiblemente una composición detergente para lavavajillas o para lavado de ropa, y un material envolvente. El material envolvente es soluble en agua y es preferiblemente una película soluble en agua. Tanto la composición limpiadora como el material envolvente son solubles en agua. Se disuelven fácilmente cuando se exponen al agua en un proceso de lavado en lavavajillas o de lavado de ropa, preferiblemente durante el lavado principal. La bolsa puede tener un solo
25 compartimento o una pluralidad de compartimentos (bolsa multicompartimental). Uno de los compartimentos de la bolsa comprende una composición líquida, esta composición líquida puede ser parte o el total de la composición limpiadora. En el caso de bolsas multicompartimentales, la composición líquida sería una parte del total de la composición limpiadora.
- 30 Por "bolsa multicompartimental" se entiende en la presente memoria una bolsa que tiene al menos dos compartimentos, preferiblemente al menos tres compartimentos, donde cada compartimento contiene una composición rodeada por un material envolvente. Los compartimentos pueden estar en cualquier disposición geométrica. Los diferentes compartimentos pueden ser adyacentes entre sí, preferiblemente estando en contacto entre sí. Entre las configuraciones especialmente preferidas para su uso en la presente memoria figuran compartimentos superpuestos (es decir, uno encima
35 del otro), compartimentos cara-a-cara, etc. Desde un punto de vista del ajuste del dispensador del lavavajillas, la optimización del envejecimiento de la bolsa y la reducción del material envolvente son especialmente preferidas bolsas multicompartimentales que tienen algunos compartimentos superpuestos y algunos compartimentos cara-a-cara.

Material envolvente

- 40 El material envolvente es soluble en agua. "Soluble en agua" significa en la presente memoria que el material tiene una solubilidad en agua de al menos 50 %, preferiblemente de al menos 75 % o incluso de al menos 95 %, medida mediante el método descrito en la presente memoria utilizando un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 20 micrómetros.

- 45 Se añaden 50 gramos $\pm$ 0,1 gramos de material envolvente en un vaso de precipitados de 400 ml pesado previamente y 245 ml $\pm$ 1 ml de agua destilada. Este se agita vigorosamente en un agitador magnético ajustado a 600 rpm, durante 30 minutos a 20 °C. A continuación, la mezcla se filtra a través de un filtro de vidrio sinterizado con papel plegado para análisis con un tamaño de poro como el definido anteriormente (máx. 20 micrómetros). El
50 agua se elimina del filtrado recogido mediante cualquier método convencional y se determina el peso del material restante (el cual es la fracción disuelta o dispersa). A continuación, puede calcularse el % de solubilidad.

- El material envolvente es cualquier material soluble en agua capaz de encerrar la composición limpiadora del producto de la invención. El material envolvente puede ser un polímero que se haya moldeado por inyección para proporcionar una envoltura o puede ser una película. Preferiblemente, el material envolvente es de poli(alcohol
55 vinílico). Preferiblemente, el material envolvente es una película de poli(alcohol vinílico) soluble en agua.

- La bolsa puede, por ejemplo, ser obtenida mediante moldeado por inyección o creando compartimentos utilizando una película. El material envolvente es habitualmente permeable a la humedad. La bolsa de la invención es estable incluso
60 cuando el material envolvente es permeable a la humedad. La composición líquida confiere estabilidad a la bolsa, en términos tanto de interacción entre las diferentes composiciones como de interacción con el entorno circundante.

- Entre las sustancias preferidas para fabricar el material envolvente figuran polímeros, copolímeros o derivados de los mismos seleccionados de poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidona, poli(óxidos de alquileño), acrilamida, ácido
65 acrílico, celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, poli(acetatos de vinilo), ácidos y sales policarboxílicos, poliaminoácidos o péptidos, poliamidas, poliacrilamida, copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico,

polisacáridos incluidos almidón y gelatina, gomas naturales tales como xantano y carragenato. Más preferiblemente, los polímeros se seleccionan de poli(acrilatos y copolímeros de acrilato solubles en agua, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, dextrina, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropil-metilcelulosa, maltodextrina, polimetacrilatos y con máxima preferencia se seleccionan de poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) e hydroxypropyl methyl cellulose (hidroxipropil-metilcelulosa - HPMC) y combinaciones de los mismos. Es especialmente preferido para su uso en la presente memoria el poli(alcohol vinílico) y aún más preferidas son las películas de poli(alcohol vinílico).

Los materiales de envoltura más preferidos son películas de PVA conocidas con la referencia de MonoSol M8630, comercializados por Kuraray y películas de PVA con las correspondientes características de solubilidad y deformabilidad. Otras películas adecuadas para utilizar en la presente invención incluyen películas conocidas con la referencia comercial película PT o la serie K de las películas suministradas por Aicello o la película VF-HP suministrada por Kuraray.

El material envolvente de la presente memoria puede comprender otros ingredientes aditivos distintos del polímero o material de polímero y agua. Por ejemplo, puede ser ventajoso añadir plastificantes, por ejemplo, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sorbitol y mezclas de los mismos. Preferiblemente el material envolvente comprende glicerol como plastificantes. Otros aditivos útiles incluyen coadyuvantes de la disgregación.

Composición líquida

La composición líquida es preferiblemente acuosa y comprende aproximadamente 10 % o más, preferiblemente aproximadamente 15 % o más, más preferiblemente aproximadamente 20 % o más de agua en peso de la composición líquida. Preferiblemente, la composición líquida comprende aproximadamente 70 % o menos, más preferiblemente aproximadamente 50 % o menos de agua en peso de la composición líquida.

La composición líquida preferiblemente tiene una HRe de aproximadamente 65 % o menos, medida a 20 °C, preferiblemente aproximadamente 60 % o menos, más preferiblemente aproximadamente 55 % o menos y más de aproximadamente 30 %. La bolsa presenta un buen perfil de estabilidad (que incluye estabilidad química de la composición limpiadora y estabilidades físicas y mecánicas del material envolvente) y al mismo tiempo proporciona buena limpieza.

La humedad relativa de equilibrio "HRe" mide la presión de vapor generada por la humedad presente en una composición. Esto puede expresarse como:

$$HRe = 100 \times A_w$$

En donde A_w es la actividad de agua:

$$A_w = p / p_s, \text{ donde:}$$

p : presión parcial de vapor de agua en la superficie de la composición.

p_s : presión de saturación, o la presión parcial del vapor de agua sobre el agua pura a la temperatura de la composición.

La actividad de agua refleja la parte activa del contenido de humedad o la parte que, bajo las condiciones establecidas (20 °C), puede intercambiarse entre una composición y su entorno. Para los fines de esta invención, todas las mediciones se toman a presión atmosférica salvo que se indique lo contrario.

La HRe de la composición líquida puede medirse utilizando cualquier equipo comercial, tal como un medidor de actividad de agua (Rotronic A2101).

La composición limpiadora es preferiblemente una composición para lavavajillas. La composición está preferiblemente exenta de fosfato.

Preferiblemente, la composición líquida comprende al menos aproximadamente 10 %, preferiblemente al menos aproximadamente 20 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 30 % y especialmente al menos aproximadamente 40 % de agente acomplejante en peso de la composición líquida. Las composiciones con un nivel tan alto de agente acomplejante son muy buenas en términos de limpieza.

Primer agente acomplejante

El primer agente acomplejante se selecciona del grupo que consiste en methyl glycine diacetic acid (ácido metilglicindiacético - MGDA), sus sales y mezclas de los mismos. En particular, el primer agente acomplejante se selecciona de sales de litio, sales de potasio y, preferiblemente, sales de sodio de ácido metilglicindiacético. El primer agente acomplejante puede neutralizarse parcial o preferiblemente totalmente con el metal alcalino respectivo. Preferiblemente, se neutraliza un promedio de 2,7 a 3 grupos COOH por molécula de MGDA con metal

alcalino, preferiblemente con sodio. Preferiblemente, el primer agente acomplejante es la sal trisódica de MGDA. La sal sódica del ácido metilglicindiacético tiene una alta capacidad de unión de Ca y Mg, que en el lavado automático de vajillas contribuye a reducir la formación de películas y de manchas, lo que contribuye a la limpieza al romper las suciedades enlazadas con calcio y proporcionan ventajas frente a la formación de depósitos calcáreos. El primer agente acomplejante tiene buen perfil ambiental.

El primer agente acomplejante puede seleccionarse de mezclas racémicas de sales de metales alcalinos de MGDA y de los enantiómeros puros, tales como sales de metal alcalino de L-MGDA, sales de metal alcalino de D-MGDA y de mezclas de isómeros enantioméricamente enriquecidos.

Cantidades minoritarias del primer agente acomplejante pueden contener un catión diferente al metal alcalino. Por tanto, es posible que cantidades minoritarias, tales como de 0,01 a 5 % mol del primer agente acomplejante contengan cationes de metales alcalinotérreos, tales como catión Mg^{2+} o Ca^{2+} , o Fe^{+2} o Fe^{+3} .

El nivel del primer agente acomplejante en la composición limpiadora es preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 %, más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %, en peso de la composición limpiadora.

El nivel del primer agente acomplejante en la composición limpiadora es preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 %, más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente menos de 30 %, en peso de la composición limpiadora. Las composiciones líquidas que comprenden más de 30 % del primer agente acomplejante en peso de la composición pueden ser difíciles de estabilizar.

Segundo agente acomplejante

Las mezclas de los agentes acomplejantes primero y segundo tienen buena solubilidad en agua y HRe. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que el segundo agente acomplejante ayuda a evitar la cristalización del primer agente acomplejante en la composición líquida y también contribuye a la reducción de la HRe de la composición líquida.

El segundo agente acomplejante aumenta la estabilidad del primer agente acomplejante, reduce la HRe y al mismo tiempo contribuye a la limpieza.

El segundo agente acomplejante se selecciona del grupo que consiste en glutamic acid diacetic acid (ácido diacético ácido glutámico- GLDA), sus sales y mezclas de los mismos. En particular, el segundo agente acomplejante se selecciona de sales de litio, sales de potasio y, preferiblemente, sales de sodio de ácido glutámico ácido diacético. El segundo agente acomplejante puede neutralizarse total o preferiblemente parcialmente con el álcali respectivo. Preferiblemente, se neutraliza un promedio de 3,5 a 4 grupos COOH por molécula de GLDA con metal alcalino, preferiblemente con sodio. Más preferiblemente, se neutraliza un promedio de 3,5 a 3,8 grupos COOH por molécula de GLDA con sodio.

Cantidades minoritarias del segundo agente acomplejante pueden contener un catión diferente al metal alcalino. Por tanto, es posible que cantidades minoritarias, tales como de 0,01 a 5 mol % del segundo acomplejante contengan cationes de metales alcalinotérreos, tales como catión Mg^{2+} o Ca^{2+} , o Fe^{+2} o Fe^{+3} .

El segundo agente acomplejante puede seleccionarse de mezclas racémicas de sales de metales alcalinos de GLDA y de los enantiómeros puros, tales como sales de metal alcalino de L-GLDA, sales de metal alcalino de D-GLDA y de mezclas de isómeros enantioméricamente enriquecidos. Preferiblemente, el segundo agente acomplejante es prácticamente L-glutamic acid (ácido L-glutámico - L-GLDA), que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino. "Prácticamente ácido L-glutámico" significa que el segundo agente acomplejante contiene más de 95 % en peso de L-GLDA y menos de 5 % en peso de D-GLDA, cada uno al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino.

Preferiblemente, el segundo agente acomplejante no contiene cantidades detectables de D-GLDA. El análisis de los enantiómeros puede efectuarse midiendo la polarización de luz (polarimetría) o preferiblemente mediante cromatografía, por ejemplo, mediante HPLC con columna quiral.

Si está presente, el nivel del segundo agente acomplejante en la composición limpiadora es preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 40 %, más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 %, en peso de la composición limpiadora.

Si está presente, el nivel del segundo agente acomplejante en la composición limpiadora es preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 %, más preferiblemente de aproximadamente 15 % a aproximadamente 30 %, en peso de la composición limpiadora.

Mezcla del primer y segundo agentes acomplejantes

Las composiciones líquidas que comprenden una mezcla de los agentes acomplejantes primero y segundo presentan tanto propiedades de limpieza muy buenas como muy buena estabilidad. Preferiblemente, los agentes acomplejantes primero y segundo son las sales sódicas de MGDA y GLDA, respectivamente. Preferiblemente, la mezcla comprende más de aproximadamente 10 %, preferiblemente más de aproximadamente 20 %, aún más preferiblemente más de 40 % del primer agente acomplejante en peso de la mezcla. Preferiblemente, los agentes acomplejantes primero y segundo están en una relación de peso de 5:1 a 1:10, más preferiblemente de 2:1 a 1:4.

El nivel de la mezcla de los agentes acomplejantes primero y segundo en la composición limpiadora es preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 %, más preferiblemente de aproximadamente 15 % a aproximadamente 45 %, en peso de la composición limpiadora.

Preferiblemente, la composición líquida comprende al menos aproximadamente 10 %, preferiblemente al menos aproximadamente 20 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 30 % y especialmente al menos aproximadamente 40 % en peso de la misma de la mezcla.

Las mezclas de los agentes acomplejantes primero y segundo pueden tener un intervalo de viscosidades. Las soluciones acuosas del primer agente acomplejante tienen baja viscosidad. En muchas operaciones se desea una mayor viscosidad, por ejemplo, para evitar salpicaduras de estas soluciones durante el procesamiento. Por otro lado, las soluciones acuosas altamente concentradas del segundo agente acomplejante a temperatura ambiente pueden tener alta viscosidad. Las mezclas de los agentes acomplejantes primero y segundo pueden diseñarse de modo que tengan una viscosidad predeterminada.

Sal de un ácido orgánico

La sal del ácido orgánico contribuiría a la reducción de la HRe de la composición líquida.

Las composiciones líquidas que comprenden un agente acomplejante y una sal de un ácido orgánico pueden presentar un muy buen perfil reológico. Preferiblemente, dichas composiciones tienen una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 800, más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 mPa.s, determinada según DIN 53018-1:2008-09 a 23 °C. Estas composiciones son muy cómodas de utilizar desde el punto de vista del procesamiento y también desde el punto de vista de la disolución.

Se ha descubierto que para su uso en la presente memoria son preferidas las sales de metal de ácidos orgánicos, en particular, sales de metal alcalino de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos y mezclas de los mismos, más preferiblemente sales de ácidos monocarboxílicos, aún más preferiblemente seleccionados de una sal de ácido fórmico, ácido acético y mezclas de los mismos, aún más preferiblemente una sal de sodio o de potasio. Se ha descubierto que el formiato potásico es el preferido en términos de reducción de la HRe.

El nivel de sal del ácido orgánico en la composición líquida es preferiblemente de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 15 %, en peso de la composición líquida.

Preferiblemente, la relación de peso del agente acomplejante a la sal del ácido orgánico es de al menos 2:1, más preferiblemente al menos 3:1.

Poliamina

Las composiciones líquidas según la invención pueden comprender, además, una poliamina que actúa como estabilizador para el agente acomplejante. Preferiblemente, la composición líquida comprende de aproximadamente 0 a aproximadamente 5 %, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 % y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 % en peso de la composición líquida de un estabilizador para el agente acomplejante. Preferiblemente, el agente acomplejante y el estabilizador están en una relación de peso de al menos aproximadamente 10 a 1, más preferiblemente de al menos aproximadamente 15 a 1 y específicamente al menos aproximadamente 20 a 1.

Poliaminas adecuadas incluyen poliaminas en las que los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcial o totalmente sustituidos por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$, estando los grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino.

El término "poliamina" en la presente memoria se refiere a polímeros y copolímeros que contienen al menos una amina por unidad repetitiva. Una amina es un compuesto formalmente derivado de amoníaco sustituyendo uno, dos, o tres de sus átomos de hidrógeno por grupos hidrocarbilo, y que tienen las estructuras generales de R-NH_2 (aminas primarias), R_2NH (aminas secundarias), R_3N (aminas terciarias). En las poliaminas de la invención, los átomos de hidrógeno de la amina original se han sustituido total o parcialmente por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

Los grupos amino terciarios puede ser preferidos. La poliamina básica se convierte en derivados de carboximetilo, y los átomos de hidrógeno están totalmente o preferiblemente parcialmente, por ejemplo, de 50 a 95 % mol, preferiblemente de 70 a 90 % mol, sustituidos con grupos CH₂COOH; los grupos CH₂COOH están parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos. En el contexto de la presente invención, dichos polímeros en los que más de 95 % mol a 100 % mol de los átomos de hidrógeno son sustituidos por grupos CH₂COOH se considerarán totalmente sustituidos con grupos CH₂COOH. Los grupos NH₂ de, p. ej., polivinilaminas o polialquileniminas pueden estar sustituidos por uno o dos grupo(s) CH₂COOH por átomo de N, preferiblemente por dos grupos CH₂COOH por átomo de N.

Los números de grupos CH₂COOH en la poliamina divididos por el número total posible de grupos CH₂COOH, suponiendo un grupo CH₂COOH por grupo NH y dos grupos CH₂COOH por grupo NH₂, se denominará también "grado de sustitución" en el contexto de la presente invención.

El grado de sustitución puede determinarse, por ejemplo, determinando los números de amina (valores de amina) del polímero y su respectiva poliamina antes de la conversión en el polímero sustituido con CH₂COOH, preferiblemente según ASTM D2074-07.

Los ejemplos de poliaminas son polivinilamina, polialquilenpoliamina y en particular polialquileniminas tales como polipropileniminas y polietilenimina.

Dentro del contexto de la presente invención, se entiende preferiblemente que las polialquilenpoliaminas significan los polímeros que comprenden al menos 6 átomos de nitrógeno y al menos cinco unidades C2-C10-alquileo, preferiblemente unidades C2-C3-alquileo, por molécula, por ejemplo, pentaetilen-hexamina y, en particular, polietileniminas con 6 a 30 unidades de etileno por molécula. En el contexto de la presente invención, se entiende que las polialquilenpoliaminas significan aquellos materiales poliméricos que se obtienen por homopolimerización o copolimerización de una o más iminas cíclicas, o injertando un polímero (co)polímero con al menos una imina cíclica. Los ejemplos son polivinilaminas injertadas con etileniminas y poliimidoaminas injertadas con etilenimida.

Las poliaminas preferidas son las polietileniminas tales como las polietileniminas y las polipropileniminas, siendo preferidas las polietileniminas. Las polialquileniminas, tales como las polietileniminas y las polipropileniminas pueden ser lineales, prácticamente lineales o ramificadas.

Las polietileniminas especialmente preferidas se seleccionan de polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas se caracterizan por su alto degree of branching (grado de ramificación - DB). El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopía RMN de ¹³C, preferiblemente en D₂O, y se define del siguiente modo:

$$DB = D + T/D + T + L$$

con D (dendrítica) correspondiendo a la fracción de grupos amino terciarios, L (lineal) correspondiendo a la fracción de grupos amino secundarios y T (terminal) correspondiendo a la fracción de grupos amino primarios.

En el contexto de la presente invención, las polietileniminas altamente ramificadas son polietileniminas con DB en el intervalo de 0,25 a 0,90.

Una polietilenimina preferida se selecciona de polietileniminas (homopolímeros) altamente ramificadas con un peso molecular promedio Mw en el intervalo de 600 a 75.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol.

Otras polietileniminas preferidas se seleccionan de copolímeros de etilenimina, tales como copolímeros de etilenimina con al menos una diamina con otros dos grupos NH₂ por molécula diferentes de etilenimina, por ejemplo, propilenimina, o con al menos un compuesto con tres grupos NH₂ por molécula, tales como melamina.

De forma alternativa, el estabilizador se selecciona de polietileniminas ramificadas, parcialmente o totalmente sustituidas con grupos CH₂COOH, parcialmente o totalmente neutralizados con Na⁺.

En el contexto de la presente invención, el estabilizador se utiliza preferiblemente en forma covalentemente modificada, y específicamente de forma tal que en total un máximo de hasta 100 % mol, preferiblemente en total de 50 a 98 % mol, de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios de los porcentajes de polímero basados en el total de átomos de N de los grupos amino primarios y secundarios en el polímero - han reaccionado con al menos un ácido carboxílico como, p. ej., Cl-CH₂COOH, o al menos un equivalente de ácido cianhídrico (o una sal del mismo) y un equivalente de formaldehído. Por tanto, dentro del contexto de la presente solicitud, dicha reacción (modificación) puede ser, por ejemplo, una alquilación. Con máxima preferencia, hasta al máximo 100 % mol, preferiblemente en total 50 a 99 % mol, de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero han reaccionado con formaldehído y ácido cianhídrico (o una sal del mismo), por ejemplo, mediante síntesis de Strecker. Los átomos de

nitrógeno terciario de polialquilenimina que pueden formar la base del estabilizador generalmente no contienen un grupo CH_2COOH .

La poliamina puede, por ejemplo, tener un peso molecular promedio (M_n) de al menos 500 g/mol; preferiblemente, el peso molecular promedio de la poliamina está en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, especialmente preferiblemente de 800 a 50.000 g/mol, determinado mediante la determinación de los números de amina (valores de amina), por ejemplo, según el método de ASTM D2074-07, de la poliamina respectiva antes de la alquilación y después del cálculo del respectivo número de grupos CH_2COOH . El peso molecular se refiere a la sal per-sódica.

En soluciones acuosas según la invención, los grupos CH_2COOH de la poliamina están parcial o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino. Los grupos COOH no neutralizados pueden ser, por ejemplo, el ácido libre. Se prefiere que 90 a 100 % en moles de los grupos CH_2COOH de la poliamina estén en forma neutralizada.

Se prefiere que los grupos CH_2COOH neutralizados de la poliamina estén neutralizados con el mismo metal alcalino que los agentes acomplejantes.

Los grupos CH_2COOH de la poliamina pueden ser neutralizados, total o parcialmente, con cualquier tipo de cationes de metal alcalino, preferiblemente con K^+ y especialmente preferiblemente con Na^+ .

Las poliaminas adecuadas para su uso en la presente memoria incluyen Trilon P, como el suministrado por BASF.

Composición limpiadora

Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria la composición limpiadora puede formarse mediante composiciones parciales o cada una de las composiciones de la bolsa puede ser una composiciones limpiadoras totalmente formuladas. Además de la composición líquida que comprende la mezcla de agentes acomplejantes, la bolsa preferiblemente comprende una segunda composición que comprende blanqueador y enzimas, la segunda composición está preferiblemente en forma sólida.

Preferiblemente, la composición limpiadora de la invención está exenta de fosfato. Por "exenta de fosfato" se entiende en la presente memoria que la composición comprende menos de 1 % en peso de la misma de fosfato.

Pueden utilizarse las siguientes sustancias activas en la bolsa de la invención, en cualquiera de las composiciones.

Sistema blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son adecuados para su uso en la presente memoria. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidratadas tales como sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales inorgánicas perhidratadas son normalmente sales de metales alcalinos. La sal inorgánica de perhidrato puede incluirse como sólido cristalino sin ninguna otra protección adicional. De forma alternativa, la sal puede estar recubierta.

Los percarbonatos de metal alcalino, especialmente el percarbonato sódico, es el blanqueador preferido para su uso en la presente memoria. El percarbonato se incorpora con máxima preferencia en los productos en una forma recubierta que contribuye a la estabilidad del producto.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal perhidratada inorgánica de utilidad en la presente memoria.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioico, el ácido diperoxitetradecanodioico y el ácido diperoxihexadecanodioico. El ácido monodiperazelaico y el ácido diperazelaico y el ácido monodiperbrasílico y el ácido diperbrasílico son también adecuados en la presente invención. Los diacilperóxidos y tetracilperóxidos, por ejemplo, el peróxido de dibenzoílo y el peróxido de dilauroílo, son otros peróxidos orgánicos que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención.

Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos concretos los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico, ácido [ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico, y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos peroxidicarbonílicos alifáticos y aralifáticos, tales como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebáico, ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico).

Preferiblemente, el nivel de blanqueador en la composición de la invención es de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 %, aún más

preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 % y, especialmente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 % en peso de la composición. Preferiblemente, la segunda composición comprende blanqueador.

Activadores del blanqueador

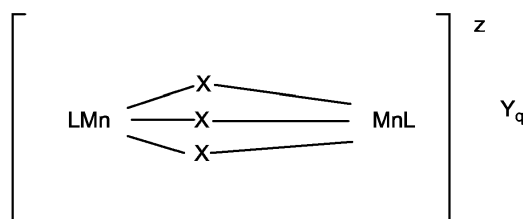
Los activadores del blanqueador son de forma típica precursores de perácidos orgánicos que potencian la acción blanqueadora durante el lavado a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas contienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliáciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de triazina, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil o isononanoiloxibenzenosulfonato (n-NOBS o iso-NOBS), ácido decanoiloxibenzoico (DOBA), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihidroxilados acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueador, si se han incluido en las composiciones de la invención, están a un nivel de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % y, más preferiblemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 % en peso de la composición total. Si la composición comprende activador del blanqueador, entonces el activador del blanqueador se sitúa preferiblemente en la segunda composición.

Catalizador del blanqueador

La composición de la presente memoria preferiblemente contiene un catalizador del blanqueador, preferiblemente un catalizador del blanqueador que contiene metal. Más preferiblemente, el catalizador del blanqueador que contiene metal es un catalizador del blanqueador que contiene un metal de transición, especialmente un catalizador del blanqueador que contiene manganeso o cobalto.

Los catalizadores del blanqueador preferidos para su uso en la presente memoria incluyen el triazaciclonoanano de manganeso y complejos relacionados (US-A-4246612, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (US-A-5114611); y pentaminacetato de cobalto(III) y complejos relacionados (US-A-4810410). Una descripción completa de los catalizadores del blanqueador adecuados para su uso en la presente memoria puede encontrarse en el documento WO 99/06521, página 34, línea 26 a página 40, línea 16.

Los catalizadores del blanqueador de manganeso son preferidos para utilizar en la composición de la invención. Es un catalizador especialmente preferido para utilizar en la presente invención un complejo de manganeso dinuclear que tiene la fórmula general:



en donde Mn es manganeso que puede estar de forma individual en el estado de oxidación III o IV; cada x representa una especie de coordinación o con puente seleccionada del grupo que consiste en H₂O, O₂²⁻, O₂⁻, OH⁻, HO₂⁻, SH⁻, S₂⁻, >SO, Cl⁻, N₃⁻, SCN⁻, RCOO⁻, NH₂⁻ y NR₃, siendo R = H, alquilo o arilo, (opcionalmente sustituido); L es un ligando, el cual es una molécula orgánica que contiene una determinada cantidad de átomos de nitrógeno que se coordina mediante todos o algunos de dichos átomos de nitrógeno a los centros de manganeso; z indica la carga del complejo y es un número entero que puede ser positivo o negativo; Y es un contraión monovalente o multivalente, que da lugar a neutralidad de carga, que es dependiente de la carga z del complejo; y q = z/[carga Y].

Los complejos de manganeso preferidos son aquellos en los que x es CH₃COO⁻ o O²⁻, o mezclas de los mismos, con máxima preferencia en donde el manganeso está en el estado de oxidación IV y x es O²⁻. Los ligandos preferidos son aquellos que se coordinan a través de tres átomos de nitrógeno a uno de los centros de manganeso, siendo preferiblemente de naturaleza macrocíclica. Son especialmente preferidos:

- (1) 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-TACN); y
- (2) 1,2,4,7-tetrametil-1,4,7-triazaciclonoanano, (Me-Me TACN).

El tipo de contraión Y para neutralizar la carga no es decisivo en términos de la actividad del complejo y puede seleccionarse, por ejemplo, cualquiera de los siguientes contraiones: cloruro; sulfato; nitrato; metilsulfato; aniones tensioactivos, tales como alquilsulfatos de cadena larga, alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos, tosilato, trifluorometilsulfonato, perclorato (ClO_4^-), BPh_4^- , y PF_6^- aunque algunos contraiones se prefieren más que otros por razones de propiedad y seguridad del producto.

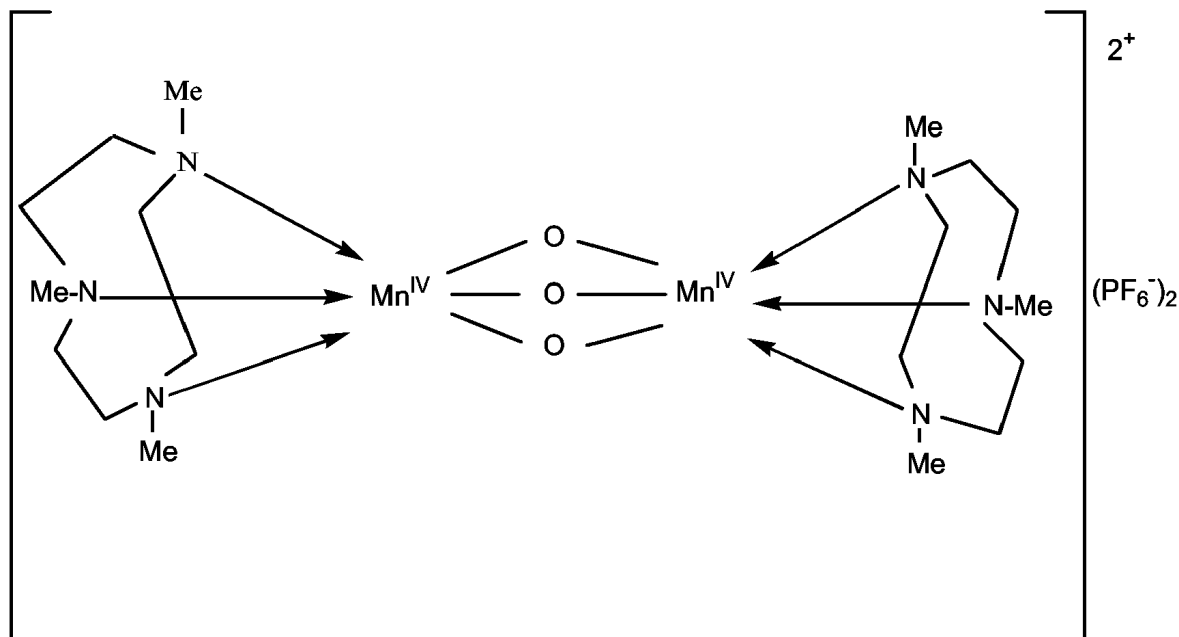
Por consiguiente, los complejos de manganeso preferidos útiles en la presente invención son:

- (I) $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
 (II) $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{IV}}(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
 (III) $[(\text{Me-TACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$
 (IV) $[(\text{Me-MeTACN})\text{Mn}^{\text{III}}(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$

que en adelante pueden también abreviarse como:

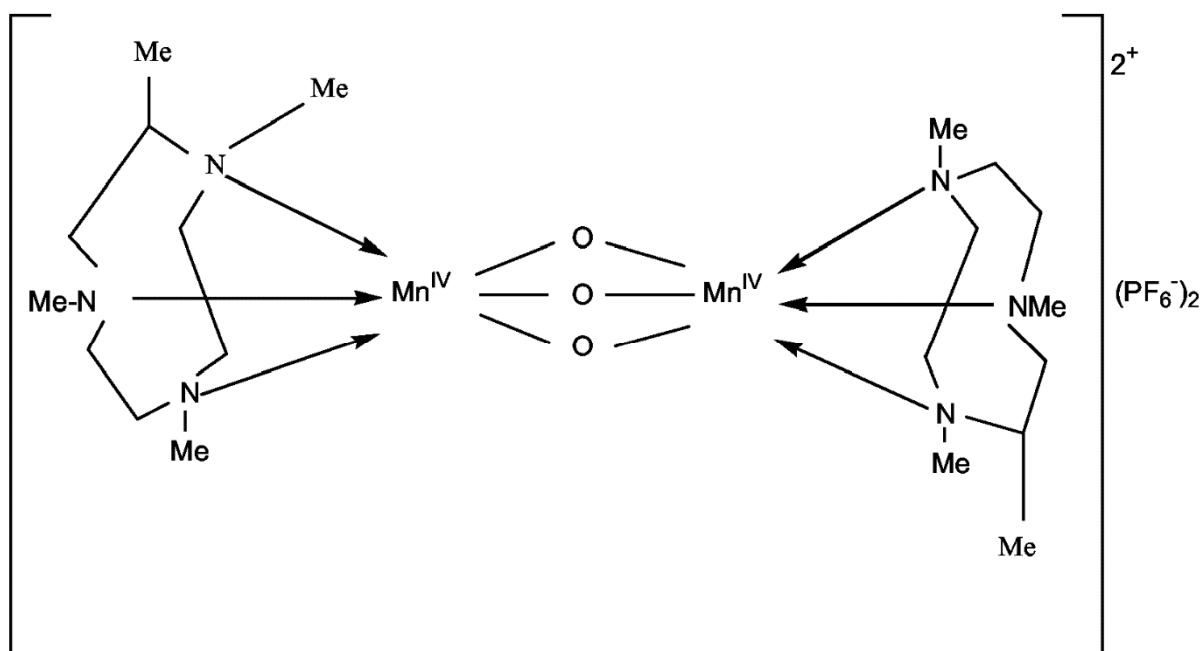
- (I) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
 (II) $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2](\text{PF}_6)_2$
 (III) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$
 (IV) $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})(\hat{\text{A}}\mu\text{-OAc})_2(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$

La estructura de I se presenta a continuación:



abreviada como $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\hat{\text{A}}\mu\text{-O})_3(\text{Me-TACN})_2](\text{PF}_6)_2$.

La estructura de II se presenta a continuación:



abreviada como $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_3(\text{Me-MeTACN})_2] (\text{PF}_6)_2$.

- 5 Cabe señalar que los complejos de manganeso también se describen en EP-A-0458397 y EP-A-0458398 como catalizadores del blanqueador y de oxidación inusualmente eficaces. En la siguiente descripción de esta invención también se denominarán simplemente “catalizador”.

- 10 Si se incluye catalizador del blanqueador en las composiciones de la invención, están en un nivel preferido de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 10 %, preferiblemente de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 2 % en peso de la composición total.

Tensioactivo

- 15 Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen tensioactivos no iónicos, preferiblemente las composiciones están exentas de otros tensioactivos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en lavavajillas con fines de modificación de superficie, en particular para el descolgamiento para evitar la formación de películas y cercos, y para mejorar el brillo. Se ha descubierto que los tensioactivos no iónicos pueden también ayudar a evitar la redeposición de la suciedad.

- 20 Preferiblemente la composición de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, más preferiblemente el tensioactivo no iónico o el sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración de 1 % en agua destilada, entre 40 °C y 70 °C, preferiblemente entre 45 °C y 65 °C. Por “sistema tensioactivo no iónico” se entiende en la presente memoria una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos.
- 25 Son preferidos para su uso en la presente memoria los sistemas de tensioactivos no iónicos. Parece que presentan propiedades de limpieza y acabado mejoradas, y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

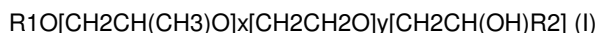
- 30 La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una mezcla de los mismos, se reparte preferiblemente en la fase acuosa como micelas hinchadas de aceite, y por encima de la cual se reparte preferiblemente en la fase oleosa como micelas inversas hinchadas de agua. La temperatura de inversión de fase puede determinarse visualmente identificando la temperatura a la que aparece la turbidez.

- 35 La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico puede determinarse del siguiente modo: se prepara una solución que contiene 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de la temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se lleva a cabo en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termostático sumergiendo las soluciones en tubos de ensayo de vidrio precintados de 75 mm. Para garantizar la ausencia de escapes, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medida de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a una velocidad inferior a 1 °C por
- 40 minuto, hasta que la temperatura alcanza unos pocos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase

previamente estimada. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente en el primer indicio de turbidez.

5 Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados, preparados por reacción de un monohidroxicanol o alquilfenol con de 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles especialmente preferido al menos 16 moles, y aún más preferido al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos de alcohol alcoilado que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxilo y un grupo propoxilo. Para su uso en la presente memoria se prefieren las mezclas de tensioactivos i) y ii).

10 Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los polialcoholes oxialquilados terminalmente protegidos con grupos epoxi representados por la fórmula:



15 en donde R₁ es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 18 átomos de carbono; R₂ es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero con un valor medio de 0,5 a 1,5 y más preferiblemente de aproximadamente 1; e y es un número entero con un valor de al menos 15, más preferiblemente de al menos 20.

20 Preferiblemente, el tensioactivo de la fórmula I, tiene al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epóxido terminal [CH₂CH(OH)R₂]. Los tensioactivos de fórmula I adecuados, según la presente invención, son los tensioactivos no iónicos poli-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como los descritos, por ejemplo, en la solicitud WO 94/22800, presentada el 13 de octubre de 1994 por Olin Corporation.

25 Los tensioactivos de tipo óxido de amina son útiles en la composición de la invención. Se prefieren el óxido de alquil C₁₀-C₁₈ dimetilamina, y el óxido de acilamido C₁₀-18 alquil dimetilamina.

Los tensioactivos pueden estar presentes en cantidades de 0 % a 15 % en peso, preferiblemente de 0,1 % a 10 % y, con máxima preferencia, de 0,25 % a 8 % en peso de la composición total.

30 Enzimas

Para facilitar la referencia, se va a utilizar en la presente memoria la siguiente nomenclatura para describir las variantes enzimáticas: Aminoácido(s) original(es):posición (posiciones) del (de los) aminoácido(s) sustituido(s). Se

35 utilizan códigos de una letra IUPAC de enzima estándar para los aminoácidos.

Proteasas

40 Las proteasas adecuadas incluyen metaloproteasas y serina proteasas, incluidas serina proteasas neutras o alcalinas, tales como subtilisinas (EC 3.4.21.62), así como mutantes químicamente o genéticamente modificados de las mismas. Las proteasas adecuadas incluyen subtilisinas (EC 3.4.21.62), incluidas las derivadas de Bacillus, tales como Bacillus lentus, B. alkalophilus, B. subtilis, B. amiloliquefaciens, Bacillus pumilus y Bacillus gibsonii.

45 Las proteasas especialmente preferidas para el detergente de la invención son polipéptidos que muestran al menos 90 %, preferiblemente al menos 95 %, más preferiblemente al menos 98 %, aún más preferiblemente al menos 99 % y especialmente 100 % de identidad con la enzima natural procedente de Bacillus lentus, comprendiendo mutaciones en una o más, preferiblemente en dos o más, y más preferiblemente en tres o más de las siguientes posiciones, utilizando el sistema de numeración de la BPN, y las abreviaturas de aminoácidos mostradas en WO00/37627, que se incorporan como referencia en la presente memoria: V68A, N87S, S99D, S99SD, S99A, S101G, S101M, S103A, V104N/I, G118V, G118R, S128L, P129Q, S130A, Y167A, R170S, A194P, V205I y/o M222S.

50 Con máxima preferencia, la proteasa se selecciona del grupo que comprende las mutaciones siguientes (sistema de numeración BPN) frente a cualquiera de PB92 natural (Id. de sec. n.º: 2 en el documento WO 08/010925) o la subtilisina 309 natural (secuencia según la cadena principal de PB92, excepto que comprende una variación natural de N87S).

- (i) G118V + S128L + P129Q + S130A
- (ii) S101M + G118V + S128L + P129Q + S130A
- (iii) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + N248R
- 60 (iv) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A + S188D + V244R
- (v) N76D + N87R + G118R + S128L + P129Q + S130A
- (vi) V68A + N87S + S101G + V104N

65 Las enzimas proteasas comerciales adecuadas incluyen las comercializadas con los nombres comerciales Savinase®, Polarzyme®, Kannase®, Ovozyme®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las comercializadas con los nombres comerciales Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®,

FN4®, Excellase®, Ultimase® y Purafect OXP® de Genencor International, las comercializadas con los nombres comerciales Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzyme, las comercializadas por Henkel/Kemira, especialmente BLAP.

- 5 Los niveles preferidos de proteasa en el producto de la invención incluyen de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 mg a aproximadamente 5 mg y especialmente de aproximadamente 1 mg a aproximadamente 4 mg de proteasa activa por gramo de producto.

Amilasas

- 10 La enzima preferida para su uso en la presente memoria incluye alfa-amilasas, incluidas las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados química o genéticamente (variantes). Una alfa-amilasa alcalina preferida se deriva de una cepa de *Bacillus*, como *Bacillus licheniformis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus stearothermophilus*, *Bacillus subtilis*, u otro *Bacillus* sp., tal como *Bacillus* sp. NCIB 12289, NCIB 12512, NCIB 12513, DSM 9375 (USP 7.153.818) DSM 12368, DSMZ n.º 12649, KSM AP1378 (WO 97/00324), KSM K36 o KSM K38 (EP 1.022.334). Las amilasas preferidas incluyen:

- 20 (a) las variantes descritas en US-5 856 164 y WO99/23211, WO 96/23873, WO00/60060 y WO 06/002643, especialmente las variantes con una o más sustituciones en las siguientes posiciones respecto de la enzima AA560 listada como Id. de sec. n.º 12 en WO 06/002643:

9, 26, 30, 33, 82, 37, 106, 118, 128, 133, 149, 150, 160, 178, 182, 186, 193, 195, 202, 214, 231, 256, 257, 258, 269, 270, 272, 283, 295, 296, 298, 299, 303, 304, 305, 311, 314, 315, 318, 319, 320, 323, 339, 345, 361, 378, 383, 419, 421, 437, 441, 444, 445, 446, 447, 450, 458, 461, 471, 482, 484, preferiblemente que contienen también las delecciones de D183* y G184*.

- 25 (b) variantes que muestran al menos 95 % de identidad con la enzima de tipo silvestre procedente de *Bacillus* sp. 707 (Id. de sec. n.º: 7 en el documento US-6.093.562), especialmente las que comprenden una o más de las siguientes mutaciones M202, M208, S255, R172, y/o M261. Preferiblemente, dicha amilasa comprende una de las mutaciones M202L o M202T.

- 30 Las alfa-amilasas adecuadas comerciales incluyen DURAMYL®, LIQUEZYME®, TERMAMYL®, TERMAMYL ULTRA®, NATALASE®, SUPRAMYL®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE®, FUNGAMYL® y BAN® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlstrasse 27b A-1200 Viena Austria, RAPIDASE®, PURASTAR®, ENZYSIZE®, OPTISIZE HT PLUS® y PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) y KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japón). Las amilasas especialmente preferidas para su uso en la presente memoria incluyen NATALASE®, STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, POWERASE® y mezclas de las mismas.

Enzimas adicionales

- 40 Las enzimas adicionales adecuadas para utilizar en el producto de la invención pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celulasas, celobiosa dehidrogenasas, peroxidasas, proteasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterasas, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanninas, pentosanasas, malanasas, β -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lacasa, amilasas, y mezclas de las mismas.

Celulasas

- 50 El producto de la invención comprende preferiblemente otras enzimas además de la proteasa y/o amilasa. Las enzimas celulasas son enzimas adicionales preferidas, especialmente las endoglucanasas procedentes de microorganismos que presentan actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4). Las celulasas preferidas comerciales para su uso en la presente memoria son Celluzyme®, Celluclean®, Whitezyme® (Novozymes A/S) y Puradax HA® y Puradax® (Genencor International).

- 55 Preferiblemente, el producto de la invención comprende al menos 0,01 mg de amilasa activa por gramo de composición, preferiblemente de aproximadamente 0,05 mg a aproximadamente 10 mg, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mg a aproximadamente 6 mg, especialmente de aproximadamente 0,2 mg a aproximadamente 4 mg de amilasa por gramo de composición.

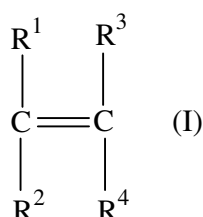
- 60 Preferiblemente, la proteasa y/o amilasa del producto de la invención están en forma de granulados, los granulados comprenden menos del 29 % de material eflorescente en peso del granulado o el material eflorescente y la enzima activa (proteasa y/o amilasa) están en una relación de peso inferior a 4:1.

Polímero

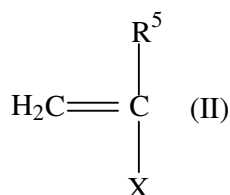
El polímero, si está presente, se utiliza en cualquier cantidad adecuada de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 %, preferiblemente de 0,5 % a aproximadamente 20 %, más preferiblemente de 1 % a 15 % en peso de la composición. Los polímeros sulfonados/carboxilados son especialmente adecuados para la composición de la invención.

Los polímeros sulfonados/carboxilados adecuados descritos en la presente memoria pueden tener un peso molecular promedio en peso inferior o igual a aproximadamente 100.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 75.000 Da, o inferior o igual a aproximadamente 50.000 Da, o de aproximadamente 5000 Da a aproximadamente 50.000 Da, preferiblemente de aproximadamente 3000 Da a aproximadamente 45.000 Da.

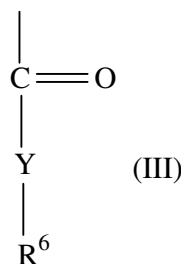
Como se ha indicado en la presente memoria, los polímeros sulfonados/carboxilados pueden comprender (a) al menos una unidad estructural derivada de, al menos, un monómero de ácido carboxílico que tiene la fórmula general (I):



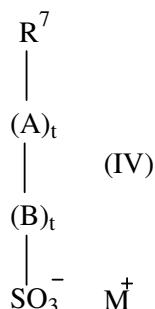
en donde R^1 a R^4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH_2COOH y en donde los grupos ácido carboxílico pueden estar neutralizados; (b) de forma opcional, una o más unidades estructurales derivadas de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II):



en donde R^5 es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6 , o hidroxialquilo de C_1 a C_6 , y X es aromático (siendo R^5 hidrógeno o metilo cuando X es aromático) o X es de la fórmula general (III):



en donde R^6 es (independientemente de R^5) hidrógeno, alquilo de C_1 a C_6 , o hidroxialquilo de C_1 a C_6 , Y es O o N; y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de ácido sulfónico que tiene la fórmula general (IV):



en donde R7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp², A es O, N, P, S o un enlace tipo éster o amida, B es un grupo aromático monocíclico o policíclico o un grupo alifático, cada t es, independientemente entre sí, 0 o 1 y M⁺ es un catión. En un aspecto, R7 es un alqueno de C2 a C6. En otro aspecto, R7 es eteno, buteno o propeno.

Los monómeros de ácido carboxílico preferidos incluyen uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido metacrílico, o ésteres etoxilados de ácido acrílico, siendo más preferidos los ácidos acrílico y metacrílico. Los monómeros sulfonados preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)alilsulfonato de sodio, sulfonato de vinilo, fenil(met)alilétersulfonato de sodio, o ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen uno o más de los siguientes: (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de t-butilo, metil(met)acrilamida, etil(met)acrilamida, t-butil(met)acrilamida, estireno, o α -metilestireno.

Preferiblemente, el polímero comprende los siguientes niveles de monómeros: de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 %, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido carboxílico; de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 40 % en peso del polímero de uno o más monómeros de ácido sulfónico; y opcionalmente de aproximadamente 1 % a aproximadamente 30 %, preferiblemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 20 % en peso del polímero de uno o más monómeros no iónicos. Un polímero especialmente preferido comprende de aproximadamente 70 % a aproximadamente 80 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido carboxílico y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 30 % en peso del polímero de, al menos, un monómero de ácido sulfónico.

El ácido carboxílico es preferiblemente ácido (met)acrílico. El monómero de ácido sulfónico es preferiblemente uno de los siguientes: ácido 2-acrilamidometil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxipropanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales solubles en agua de los mismos. El monómero de ácido sulfónico insaturado es con máxima preferencia ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (AMPS).

Los polímeros comerciales preferidos incluyen: Alcosperse 240, Aquatreat AR 540 y Aquatreat MPS comercializados por Alco Chemical; Acumer 3100, Acumer 2000, Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Dow; Goodrich K-798, K-775 y K-797 comercializados por BF Goodrich; y ACP 1042 comercializado por ISP technologies Inc. Los polímeros especialmente preferidos son Acusol 587G y Acusol 588G comercializados por Dow.

En los polímeros, todos o alguno de los grupos ácido carboxílico o ácido sulfónico pueden estar presentes en forma neutralizada, es decir, el átomo de hidrógeno ácido del grupo ácido carboxílico y/o sulfónico en alguno o en todos los grupos ácidos puede estar sustituido con iones de metal, preferiblemente iones de metales alcalinos y, en particular, con iones de sodio.

Otro polímero adecuado para su uso en la presente memoria incluye un polímero que comprende una cadena principal de ácido acrílico y cadenas secundarias alcoxiladas, teniendo dicho polímero un peso molecular de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 20.000, y teniendo dicho polímero de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de un óxido de alquileo. El polímero deberá tener un peso molecular de aproximadamente 2000 a aproximadamente 20.000, o de aproximadamente 3000 a aproximadamente 15.000, o de aproximadamente 5000 a aproximadamente 13.000. El componente alkylene oxide (óxido de alquileo - AO) del polímero es por lo general propylene oxide (óxido de propileno - PO) u ethylene oxide (óxido de etileno - EO) y por lo general comprenden de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 45 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 40 % en peso del polímero. Las cadenas alcoxiladas secundarias de los polímeros solubles en agua pueden comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 55 unidades de AO, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 unidades de AO, o de aproximadamente 25 a 50 unidades de AO. Los polímeros, preferiblemente solubles en agua, pueden configurarse al azar, en bloque, como injerto, u otras configuraciones conocidas. Los métodos para conformar polímeros de ácido acrílico alcoxlado se han descrito en US-3.880.765.

Otros polímeros adecuados para su uso en la presente memoria incluyen homopolímeros y copolímeros de ácidos policarboxílicos y sus sales parcialmente o totalmente neutralizadas, ácidos policarboxílicos monoméricos y ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales. Las sales preferidas de los compuestos anteriormente mencionados son las sales de amonio y/o metal alcalino, es decir, las sales de litio, sodio y potasio, y son especialmente preferidas las sales de sodio.

Los ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos acíclicos, alicíclicos, heterocíclicos y aromáticos, en cuyo caso contienen al menos dos grupos carboxilo que en cada caso están separados entre sí, preferiblemente por no más de dos átomos de carbono. Los policarboxilatos que comprenden dos grupos carboxilo incluyen, por ejemplo, sales solubles en agua de, ácido malónico, ácido (etilendioxo) diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxilo incluyen,

por ejemplo, citrato hidrosoluble. Correspondientemente, un ácido hidroxicarboxílico adecuado es, por ejemplo, el ácido cítrico. Otro ácido policarboxílico adecuado es el homopolímero del ácido acrílico. Otros aditivos reforzantes de la detergencia adecuados se han descrito en WO 95/01416, a cuyo contenido se hace referencia expresa en la presente memoria.

Otros polímeros adecuados para su uso en la presente memoria incluyen derivados del polyaspartic acid (poliácido aspártico - PAS) como se describe en WO 2009/095645 A1.

Agentes para el cuidado de los metales

Los agentes para el cuidado de los metales pueden evitar o reducir el deslustre, la corrosión u oxidación de los metales, incluidos aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, tales como plata y cobre. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1 % a 5 %, más preferiblemente de 0,2 % a 4 % y especialmente de 0,3 % a 3 % en peso de la composición total de un agente para el cuidado de los metales, preferiblemente el agente para el cuidado de los metales es el benzotriazol (BTA).

Agentes para el cuidado del vidrio

Los agentes para el cuidado del vidrio protegen el aspecto de los artículos de vidrio durante el proceso de lavado en lavavajillas. Preferiblemente, la composición de la invención comprende de 0,1 % a 5 %, más preferiblemente de 0,2 % a 4 % y, especialmente, de 0,3 % a 3 % en peso de la composición total de un agente para el cuidado del vidrio; preferiblemente el agente para el cuidado del vidrio es una sal de cinc.

Bolsa multicompartimental

La bolsa multicompartimental está formada por una pluralidad de materiales envolventes solubles en agua que forman una pluralidad de compartimentos. Los materiales envolventes pueden tener perfiles de solubilidad idénticos o diferentes para permitir una liberación controlada de diferentes ingredientes. Preferiblemente, el material envolvente es un película de poli(alcohol vinílico) soluble en agua.

Las bolsas preferidas comprenden compartimentos superpuestos. Esta disposición contribuye a la compacidad, robustez y resistencia de la bolsa; de forma adicional, minimiza la cantidad de material soluble en agua necesario. La resistencia de la bolsa también permite el uso de películas muy delgadas sin comprometer la integridad física de la bolsa. La bolsa también es muy fácil de utilizar porque los compartimentos no necesitan plegarse para su uso en los dispensadores de geometría fija de los equipos. Es fundamental en el caso de bolsas multicompartimentales que comprenden composiciones líquidas y sólidas en diferentes compartimentos que las composiciones líquidas tengan una humedad relativa de equilibrio baja. La composición líquida de la bolsa de la invención es enormemente adecuada para bolsas multicompartimentales que comprenden una composición sólida.

Preferiblemente, el segundo compartimento contiene una composición sólida, más preferiblemente en forma de polvo. Las composiciones sólida y líquida están preferiblemente en una relación en peso de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, más preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:2 y, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:1. Este tipo de bolsa es muy versátil porque puede albergar composiciones que tienen un amplio espectro de valores de la relación sólido:líquido.

Por razones de encaje, especialmente en un lavavajillas, las bolsas de la presente memoria tienen una base cuadrada o rectangular y una altura de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 5 cm, más preferiblemente de aproximadamente 1 cm a aproximadamente 4 cm. Preferiblemente el peso de la composición sólida es de aproximadamente 5 gramos a aproximadamente 20 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 10 gramos a aproximadamente 18 gramos y el peso de las composiciones líquidas es de aproximadamente 0,5 gramos a aproximadamente 10 gramos, más preferiblemente de aproximadamente 1 gramo a aproximadamente 8 gramos.

Los materiales envolventes que forman diferentes compartimentos pueden tener diferente solubilidad, en las mismas condiciones, liberando el contenido de las composiciones que rodean parcial o totalmente en diferentes momentos.

La liberación controlada de los ingredientes de una bolsa multicompartimental puede conseguirse modificando el espesor y/o la solubilidad del material envolvente. La solubilidad del material envolvente puede ser retardada mediante, por ejemplo, la reticulación de la película como se describe en WO 02/102.955 en las páginas 17 y 18. Otros materiales envolventes, especialmente películas solubles en agua diseñadas para ser liberadas en el aclarado se describen en US-4.765.916 y US-4.972.017. Los recubrimientos cerúleos (consultar WO 95/29982) de películas pueden ayudar a la liberación durante el aclarado. Los medios de liberación controlados por el pH se han descrito en WO 04/111178, en particular los polisacáridos amino-acetilados con un grado de acetilación selectivo.

Otros medios de obtener una liberación retardada mediante bolsas multicompartimentales con diferentes compartimentos, en donde los compartimentos están hechos de películas que tienen diferente solubilidad se enseñan en WO 02/08380.

Ejemplos

- 5 La composición A se preparó con los ingredientes y los niveles tabulados a continuación. La composición A tenía un pH en 1 % de agua destilada a 22 °C de 11,5. La Composición B se preparó añadiendo ácido fórmico a la composición A. La composición B tenía un pH de 11 en 1 % de agua destilada a 22 °C.

Composiciones	Composición A (% peso)	Composición B (% peso)
MGDA	24	23,67
Ácido fórmico	4,4	5,73
K OH	5,3	5,23
GLDA	24	23,67
Trilon P	0,1	0,1
Agua	Hasta 100 %	Hasta 100 %
pH	11,5	11

- 10 Trilon P: poliamina suministrada por BASF

Las composiciones se colocaron en bolsas de poli(alcohol vinílico) (PVA).

- 15 Las hojas rectangulares de película de PVA (Monosol 8630, de Kuraray) de tamaño 28 cm x 7 cm se cortaron y plegaron longitudinalmente, dejando la cara brillante de la película fuera y la cara mate dentro. Las dos caras largas de cada lámina doblada se sellaron por calor, garantizando que el espacio que quedaba en el medio fuera de al menos 2,54 cm. En consecuencia, una cara de la lámina doblada se dejó abierta. Las láminas dobladas se acondicionaron almacenándolas durante 24 h en un horno a 22 °C con una relative humidity (humedad relativa - HR) del 35 %.

Después de acondicionar las láminas dobladas, se llenaron con 10 ml de las composiciones A o B utilizando una jeringa, tratando de atrapar tan poco aire como fuera posible.

- 25 Las hojas dobladas se cerraron por termosellado, garantizando que la longitud del área sellada fuera al menos 10 cm. Las dimensiones finales de las bolsas (área de sellado) fueron ligeramente superiores a 2,54 cm x 10 cm.

Prueba de almacenamiento:

- 30 Las bolsas que contenían las composiciones A y B se almacenaron en bandejas abiertas en dos condiciones diferentes: 25 °C, 60 % HR y 35 °C, 40 % HR. El aspecto de las muestras se controló después de 24 horas. Se observó lo siguiente:

a. A 35 °C HR40 %:

- 35 i. Las bolsas que contenían la composición A (pH 11,5) mostraban residuos blancos en la cara externa a través de toda la superficie. La película también se volvió opaca.

ii. Las bolsas que contenían la composición B (pH 11) no mostraron ningún residuo fuera.

- 40 b. A 25 °C HR 60 %:

i. Las bolsas que contenían la composición A (pH 11,5): la composición migraba desde la cara interior hasta la exterior de la bolsa. La bolsa exudaba y resultaba húmeda y pegajosa al tacto.

- 45 ii. Bolsas que contenían la composición B (pH 11): no se halló ningún líquido fuera de la bolsa. Las bolsas permanecieron inalteradas.

Las bolsas que contienen una composición que tiene un pH fuera del intervalo reivindicado son inestables en diferentes condiciones de almacenamiento: en condiciones secas (35 °C HR 40 %) se forman residuos blancos fuera del PVA y el PVA se vuelve opaco. En condiciones húmedas la bolsa exuda y resulta húmeda y pegajosa. La bolsa es estable durante el almacenamiento cuando el pH de la composición es 11.

- 50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una bolsa limpiadora soluble en agua mono o multicompartimental que comprende una composición limpiadora y un material envolvente, comprendiendo la bolsa al menos un compartimento que comprende una composición líquida comprendiendo dicha composición líquida de 10 a 60 % en peso de la misma de un agente acomplejante aminocarboxílico en donde la composición tiene un pH de 10 a 11 medido como una solución acuosa al 1 % a 22 °C.
- 10 2. Una bolsa según la reivindicación 1 en donde el agente acomplejante se selecciona del grupo que consiste en ácido metilglucindiacético, sus sales y mezclas de los mismos.
3. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde el agente acomplejante se selecciona del grupo que consiste en ácido glutámico ácido diacético, sus sales y mezclas de los mismos.
- 15 4. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente acomplejante es una mezcla de ácido metilglucindiacético, ácido glutámico ácido diacético o sus sales.
- 20 5. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición líquida comprende una sal de un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y mezclas de los mismos, preferiblemente una sal de metal alcalino, más preferiblemente una sal de metal alcalino de un ácido monocarboxílico preferiblemente seleccionado de ácido fórmico, ácido acético y mezclas de los mismos.
- 25 6. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5 en donde la sal del ácido orgánico comprende potasio como catión.
- 30 7. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición líquida comprende una poliamina en donde los átomos de hidrógeno de las aminas han sido parcialmente o totalmente sustituidos por grupos $-CH_2COOH$, parcialmente o totalmente neutralizados con cationes de metal alcalino.
- 35 8. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición líquida tiene una viscosidad dinámica de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 mPas determinada según DIN 53018-1:2008-09 a 23 °C.
- 40 9. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el material envolvente comprende poli(alcohol vinílico) y un plastificante y la composición líquida preferiblemente comprende un plastificante.
10. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un segundo compartimento que contiene una segunda composición que comprende un ingrediente sensible a la humedad en donde el ingrediente sensible a la humedad se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en blanqueador, enzimas y mezclas de los mismos.
- 45 11. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición líquida tiene una HRe de aproximadamente 65 % o menos a 20 °C.
12. Una bolsa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición líquida es una composición acuosa que comprende aproximadamente 10 % o más de agua en peso de la misma.