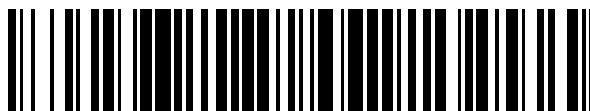


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 326 818**

51 Int. Cl.:

C11D 17/04 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/32 (2006.01)
C11D 3/382 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2005 E 05076278 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **28.11.2012 EP 1666579**

54 Título: **Bolsa que contiene líquidos, soluble en agua**

30 Prioridad:

22.11.2004 EP 04447256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
08.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOUVROUKOGLU, STYLIANOS;
DE TROCH, LIESBET MARIA CORNELIA y
RIDYARD, MARK WILLIAM

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 326 818 T5

DESCRIPCIÓN

Bolsa que contiene líquidos, soluble en agua

La presente invención se refiere a bolsas solubles en agua que contienen una composición detergente líquida.

Antecedentes de la invención

- 5 Las bolsas llenas con líquido son conocidas como una forma adecuada de envasar productos de consumo así como productos agroquímicos e industriales. El líquido puede proporcionarse en cantidades medidas previamente previstas para usar como “dosis unitaria”. La película que envuelve el producto líquido, que forma la pared de la bolsa, puede de forma opcional ser soluble en agua. Una película soluble en agua especialmente adecuada para este fin se realiza de poli(alcohol vinílico) y, en este contexto, esta invención resulta especialmente adecuada para
10 envasar dosis unitarias de detergente líquido.

- Uno de los problemas clave encontrado por el consumidor de estos productos es que a menudo se manejan las bolsas con las manos húmedas o que de forma accidental caen algunas gotículas de agua sobre la bolsa. Cuando esto ocurre, las gotículas de agua pueden disolver de forma local la película de PVA creando así un orificio por el cual puede escapar el líquido detergente. Esta invención reduce o elimina considerablemente este problema
15 mediante un rediseño específico de la composición detergente líquida.

- En WO-A-02/12432, publicada el 14 de febrero de 2002, se describen composiciones líquidas de dosis unitaria. Se sugiere que las composiciones preferidas comprenden, además de agua, un plastificante para el material en forma de bolsa (es decir la película soluble en agua). Estos plastificantes pueden tener el doble fin de actuar como un disolvente para los ingredientes de la composición y como un plastificante para el material en forma de bolsa.

- 20 Sin embargo, el estado de la técnica en general no menciona ni aborda el problema técnico de la manipulación de bolsas con las manos húmedas.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una bolsa soluble en agua según la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

- 25 El material en forma de película soluble en agua que encierra la composición detergente líquida comprende poli(alcohol vinílico) y preferiblemente un plastificante para el material en forma de bolsa soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, sorbitol, metanol, diglicerol, 1,4-butanodiol, urea, y mezclas de los mismos, preferiblemente glicerol. En la presente invención estos plastificantes pueden tener el doble fin de actuar como un disolvente para los demás ingredientes de la composición y como un plastificante para el material en forma de bolsa.
30

La composición líquida puede prepararse mediante cualquiera método y puede tener cualquiera viscosidad, de forma típica dependiendo de sus ingredientes. La viscosidad se controla utilizando el modificador de la viscosidad aceite de ricino hidrogenado. El aceite de ricino hidrogenado se comercializa como Thixcin®.

- 35 El modificador de la viscosidad transmite una reología de reducción de la viscosidad por cizallamiento no newtoniana a la composición detergente líquida.

- Otros modificadores de la viscosidad adecuados que pueden utilizarse pueden seleccionarse del grupo que consiste en triglicéridos sólidos, sólidos finos (tales como arcillas, zeolitas, sílices, ceras), gomas (tales como goma guar, goma xantano, carragenato, goma arábica), polisacáridos (tales como celulosa o sus derivados, almidón o sus derivados, dextrina, pectina), polímeros sintéticos incluyendo policarboxilatos (tales como poliacrilatos/maleatos, poliaminas, poliamidas, polímeros de vinilo y otros homopolímeros o copolímeros), y mezclas de los mismos.
40

Preferiblemente la viscosidad a 21 °C y a baja cizalla, 0,5 s⁻¹, es superior a 3000 centipoise, preferiblemente superior a 5000 centipoise.

El material en forma de película soluble en agua que encierra la composición detergente líquida comprende poli(alcohol vinílico).

- 45 Los materiales más preferidos para fabricar la bolsa soluble en agua comprenden poli(alcohol vinílico) soluble en agua (incluidos copolímeros del mismo), preferiblemente en donde el polímero presente en la película está hidrolizado de 60 a 100%, más preferiblemente de 80% a 98%, y con máxima preferencia de 80% a 95%, para mejorar la disolución del material.

- 50 Los copolímeros adecuados incluyen carboxilatos, sulfonatos y etoxilatos. El ácido itacónico, el ácido acrílico y el ácido metacrílico son ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados y el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfónico (AMPS) es un ejemplo de un ácido sulfónico preferido.

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

Muy preferidas son las películas de poli(alcohol vinílico) formadas por extrusión, extrusión por soplado, moldeo por soplado, fusión por extrusión o fusión por disolución en una película fina. Dicha película tiene preferiblemente de 10 micrómetros a 200 micrómetros de espesor, más preferiblemente tiene de 40 micrómetros a 100 micrómetros de espesor. Una película comercial especialmente adecuada es MonoSol 8630®.

Ingredientes de la composición líquida preferidos

La composición líquida preferiblemente tiene una densidad de 0,8 kg/l a 1,3 kg/l, preferiblemente aproximadamente de 1,0 kg/l a 1,1 kg/l.

Las composiciones líquidas de la presente invención están concentradas y contienen niveles relativamente bajos de agua. Las composiciones líquidas comprenden menos de 25% en peso de agua y preferiblemente de 5% a 15% en peso de agua. Sin embargo, las composiciones adecuadas pueden incluso comprender menos de 5% en peso de agua.

El líquido de la presente invención preferiblemente tiene un pH de menos de 9, preferiblemente de menos de 8, cuando se mide disolviendo el líquido al 1% en un medio acuoso.

Las cantidades preferidas de los ingredientes descritos en la presente memoria se expresan en % en peso de la composición total de la presente invención.

Es preferible que el aditivo reforzante de la detergencia esté presente como un componente de la composición detergente líquida y preferiblemente también tensioactivo no iónico, preferiblemente al menos un aditivo reforzante de la detergencia soluble en agua, tal como aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y/o aditivo reforzante de la detergencia de tipo ácido graso. Otros componentes preferidos son enzimas y/o agentes blanqueadores, tales como un peroxiácido formado previamente.

Ejemplos específicos de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos alcoxilados, tensioactivos catiónicos, compuestos reforzantes de la detergencia, perfumes, arcillas suavizantes de tejidos, suavizantes de tejidos catiónicos, agentes blanqueantes, sistemas supresores de las jabonaduras y enzimas adecuados para su uso en la presente invención se describen en WO02/12432, publicada el 14 de febrero de 2002.

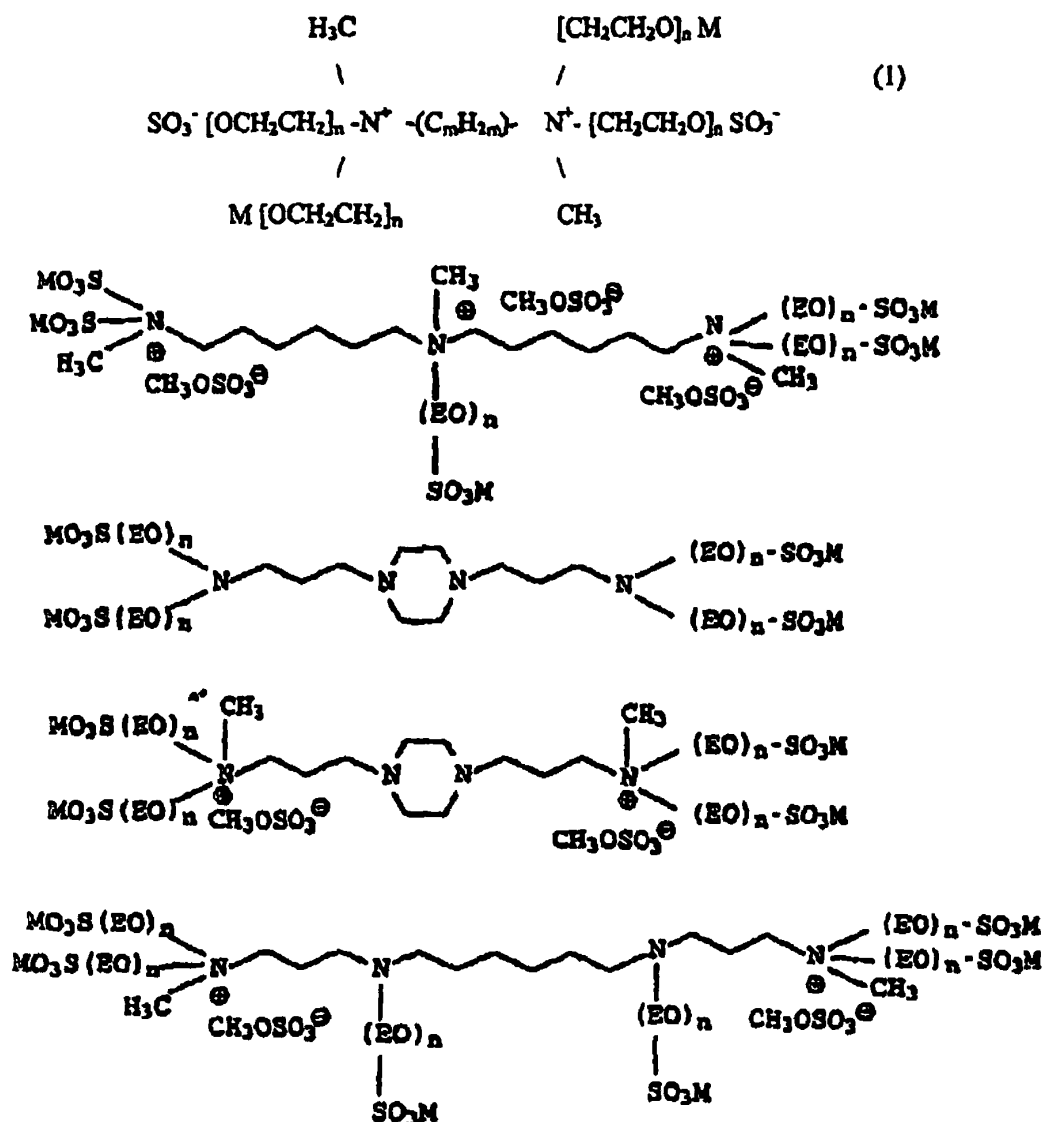
Muy preferidos son también los perfumes, abrillantadores, agentes tamponadores (para mantener el pH preferiblemente de 5,5 a 9, más preferiblemente de 6 a 8 y con máxima preferencia aproximadamente a 7,5).

En las composiciones para el tratamiento de tejidos preferiblemente están presentes al menos un perfume y un agente para el tratamiento de tejidos como, por ejemplo, un suavizante catiónico o un suavizante de tipo arcilla, un agente antiarrugas o un tinte eficaz para tejidos.

Según la presente invención, la composición comprende un plastificante para el material en forma de bolsa soluble en agua, que es glicerol. Este plastificante puede tener el doble fin de actuar como disolvente para los demás ingredientes de la composición y como plastificante para el material en forma de bolsa.

Las composiciones también pueden comprender otros disolventes, tales como alcoholes, dioles, derivados de monoamina, glicoles, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, propanodiol y monoetanolamina. Muy preferidas son las mezclas de disolventes, tales como las mezclas de alcoholes y las mezclas de dioles y alcoholes. Puede ser muy preferido que esté presente (al menos) un alcohol, diol o derivado de monoamina. Las composiciones de la invención son preferiblemente líquidos concentrados que tienen preferiblemente menos de 50% o incluso menos de 40% en peso de disolvente (diferente al agua), preferiblemente menos de 30%, o incluso menos de 20%. Preferiblemente el disolvente está presente a un nivel de al menos 5%, incluso al menos 10% o incluso al menos 15% en peso de la composición.

De forma opcional las composiciones también pueden comprender poliaminas y/o poliiminas tales como las descritas en WO02/12342. Las poliaminas de ion híbrido especialmente preferidas son:



en donde

EO es $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

5 M es H, Na, K o amonio

m es de 2 a 30, preferiblemente de 3 a 10, más preferiblemente 6; y

n es de 15 a 25.

10 El peso molecular promedio en peso P_m de las poliaminas de ion híbrido es de hasta 9000, preferiblemente de 1500 a 7500, y más preferiblemente de 2000 a 6000. Las poliaminas de ion híbrido pueden ser disolventes o formulaciones solubles o dispersables en agua y acuosos o no acuosos. En una realización preferida de la presente invención son solubles en agua. Estas poliéterpoliaminas de ion híbrido solubles en agua se utilizan en composiciones detergentes para lavado de ropa y presentan un excelente nivel de eliminación de manchas de arcilla de los tejidos.

15 Preferiblemente la relación entre el número medio de cargas aniónicas y el número medio de cargas catiónicas que resulta de los grupos amina protonados o cuaternizados es de 0,7 a 1,3.

Una bolsa soluble en agua especialmente preferida según la presente invención contiene una composición detergente líquida que comprende:

de 1% a 20% en peso del plastificante incluyendo glicerol;

de 0,01% a 5% en peso del modificador de la viscosidad incluyendo aceite de ricino hidrogenado;

de 10% a 80% en peso del tensioactivo incluyendo tensioactivo aniónico;
 menos de 25%, preferiblemente de 5% a 15%, en peso de agua; y
 de forma opcional de 0,1% a 6% en peso de poliamina de ion híbrido.

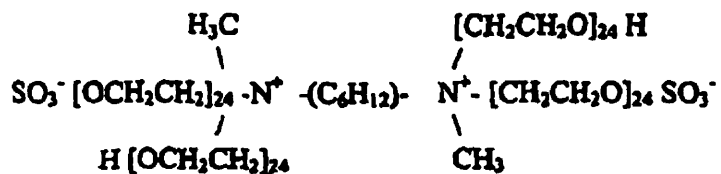
Ejemplos

5 Los ejemplos que siguen ilustran de forma adicional la presente invención. Las composiciones se prepararon combinando los ingredientes mencionados en las proporciones indicadas (% en peso salvo que se indique lo contrario). Las Composiciones ilustrativas 1 y 5 ilustran composiciones según la presente invención aunque estas no se utilizan necesariamente para limitar o de otra manera definir el ámbito de la presente invención.

10 Todas las composiciones líquidas ilustrativas son envasadas en bolsas de película y cada bolsa contiene aproximadamente 50 ml de líquido. La película utilizada para preparar las bolsas es la película comercial MonoSol 8630®.

	% en peso
	1
Ácido dodecilbenceno sulfónico	20
Alcohol C12-C14, 7 veces etoxilado	22
Ácido graso alquilo C12-18	16
Ácido cítrico	1
Ácido hidroxietano difosfónico	-
Ácido dietilentriamino-pentametilefosfónico	0,5
Enzimas proteasa/amilasa	1,5
Polietilenimina, 20 veces etoxilada	1
Poliamina de ion híbrido ¹	2,5
Abrillantador óptico ²	0,2
Propilenglicol	5
Plastificante: Glicerol	10
Etilenglicol	-
Monoetanolamina	9
Modificador de la reología: Aceite de ricino hidrogenado	0,2
Arcilla orgánicamente modificada (Bentone SD3)	-
Mezcla de ceras de diamida (Thixatrol Plus)	-
Sulfito potásico	0,15
Perfume	1,5
Agua	Hasta equilibrio

¹ La poliamina de ion híbrido es una hexametilendiamina trans-sulfatada etoxilada cuaternaria:



² El abrillantador óptico es 4,4'-bis-(2-sulfoestiril) bifenilo disódico, comercializado como Tinopal CBS®

El Ejemplo 5 es otro ejemplo de la invención. Los ejemplos A, B, y C son ejemplos comparativos.

	% en peso			
	5	A	B	C
Ácido dodecilbenceno sulfónico	23	23	23	23,7
Alcohol C12-C14, 7 veces etoxilado	19,5	19,5	19,5	19,6
Amido C0-C10 propildimetilamina	-	1,8	1,8	-
Ácido graso alquilo C12-18	17,3	17,3	17,3	17,3
Ácido cítrico	0,77	-	-	-
Ácido dietilentriamino-pentametilefosfónico	0,46	-	-	-
Enzimas proteasa/amilasa	1,4	1,3	1,3	1,2
Polietilenimina, 20 veces etoxilada	1	1,6	1,6	1,6
Etoxilato de tetraetilen pentamina	-	1,6	1,6	1,6
Poliamina de ion híbrido ¹	2,5	-	-	-
Abrillantador óptico ²	0,2	0,28	0,28	0,28
Propilenglicol	4,7	21,9	11,9	17,5
Plastificante: Glicerol	10	-	10	-
Monoetanolamina	9,3	8,3	8,3	8,5
Modificador de la reología: Aceite de ricino hidrogenado	0,2	-	-	0,2
Sulfito potásico	0,15	-	-	-
Perfume	1,5	1,7	1,7	1,4
Agua/Componentes minoritarios	Hasta equilibrio			
	5	A	B	C
Viscosidad* a 0,5 s ⁻¹ , 21 °C	12000	330	900	10000
Viscosidad* a 20 s ⁻¹ , 21 °C	1000	330	900	700
* Viscosidad medida en centipoises (o mNs/m ²)				

Descripción del método de ensayo

Para valorar la resistencia de la bolsa a los escapes cuando se maneja con manos húmedas se ha desarrollado un método de ensayo que mide el escape directo de gotículas de agua (“medición de la resistencia a las gotículas de agua de la bolsa”). El escape está causado por la formación de un orificio en la película debido a la disolución de la película de PVA en la gotícula de agua.

La resistencia de la bolsa al “escape debido a gotículas de agua” viene definida por el porcentaje de bolsas con escape frente al de bolsas sin escape. Todas las pruebas deberían realizarse en una habitación con temperatura y humedad controladas (21 °C, 40% HR) y se necesitan como mínimo 10 bolsas para que la medición sea representativa. En caso de que la bolsa soluble en agua esté hecha de 2 películas diferentes (p. ej. de diferente espesor) o si una parte de la bolsa ha sido estirada durante la conformación al vacío de la misma, es importante valorar en todas las repeticiones la resistencia al escape en la misma cara de la bolsa (si se analizan bolsas envejecidas es importante registrar la posición de la burbuja de aire durante el envejecimiento de la bolsa).

Añadir 2 µl de agua en el centro de la bolsa con una pipeta Eppendorf. El agua utilizada es agua Contrex® que está diluida 10 veces con agua desmineralizada y que ha sido acondicionada a 21 °C. Después de un tiempo de contacto de 10 minutos, se comprueba si las bolsas tienen escape levantándolas suavemente del banco de ensayo. Contar el número de bolsas con escape y calcular y registrar el porcentaje de escapes.

Experimento: Efecto del nivel de glicerol y del nivel de aceite de ricino hidrogenado sobre la resistencia de la bolsa al escape cuando se maneja con manos húmedas.

Las composiciones líquidas 5, A, B, y C se envasan en bolsas de película, en donde cada bolsa contiene aproximadamente 50 ml de líquido. La película utilizada para preparar las bolsas es una película comercial, MonoSol 8630® (los espesores de película utilizados son de 76 µm y 38 µm). La resistencia al escape cuando se maneja con manos húmedas se ha valorado mediante la “Medición de la resistencia de gotícula de agua de la bolsa”, como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

Nivel de aceite de ricino hidrogenado						
	0%			0,2%		
Nivel de glicerol	% de escapes	Comp.	Espesor de película	% de escapes	Comp.	Espesor de película
0%	100%	A	38 µm	-	-	-
	100%	A	76 µm	70%	B	76 µm
10%	80%	B	38 µm	10%	5	38 µm
	-	-	-	10%	5	76 µm

Los anteriores resultados muestran claramente la mayor resistencia al escape cuando se maneja con manos húmedas de una composición embolsada líquida según la presente invención (composición embolsada 5), frente a composiciones embolsadas comparativas (composiciones embolsadas A, B y C). Se ha demostrado que no afecta el hecho de que la película sea gruesa (76 µm) o fina (38 µm).

REIVINDICACIONES

1. Una bolsa soluble en agua que contiene una composición detergente líquida, en donde la bolsa es una película soluble en agua, comprendiendo el material en forma de película un poli(alcohol vinílico), y en donde la composición detergente líquida también comprende un plastificante para la película, en donde el plastificante es glicerol, y un tensioactivo aniónico, y caracterizada por que la composición detergente líquida además comprende un modificador de la viscosidad que es aceite de ricino hidrogenado que transmite una reología de reducción de la viscosidad por cizallamiento no newtoniana a la composición detergente líquida.
2. Una bolsa soluble en agua según la reivindicación 1, que contiene una composición detergente líquida, en donde la bolsa es una película soluble en agua, comprendiendo el material en forma de película un poli(alcohol vinílico), y en donde la composición detergente líquida comprende:
 - de 1% a 20% en peso de un plastificante para la película que es glicerol;
 - de 0,01% a 5% en peso de un modificador de la viscosidad que es aceite de ricino hidrogenado;
 - de 10% a 80% en peso de tensioactivo aniónico; y
 - menos de 25% en peso de agua.
3. Una bolsa soluble en agua que contiene una composición detergente líquida según la reivindicación 2, que comprende de 5% a 15% en peso de agua.
4. Una bolsa soluble en agua que contiene una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, en donde la composición detergente líquida además comprende:
 - de 0,1% a 6% en peso de poliamina de ion híbrido.