



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 042**

51 Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**C08L 29/04** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06718884 .7**

96 Fecha de presentación : **19.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1848759**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.10.2007**

54

Título: **Métodos para fabricar una película soluble en agua con resistencia a la solubilización antes de ser sumergida en agua.**

30

Prioridad: **22.01.2005 US 646432 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.12.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.12.2009**

73

Titular/es: **The Procter and Gamble Company  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, Ohio 45202, US**

72

Inventor/es: **Maurer, Joshua, Allen;  
Denome, Frank, William;  
Matthys, Bruno, Jean-Pierre y  
Badouraly, Hanif**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 330 042 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**

Métodos para fabricar una película soluble en agua con resistencia a la solubilización antes de ser sumergida en agua.

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una película soluble en agua, y más especialmente a una película soluble en agua que es resistente al contacto con pequeñas cantidades de agua, y a métodos para preparar la misma. Esta invención también se refiere a artículos, tales como bolsas, realizadas a partir de la película soluble en agua.

**Antecedentes de la invención**

Las películas solubles en agua están ganando cada vez mayor aceptación para su uso como materiales de envasado. Los materiales de envasado incluyen películas, hojas, cuerpos huecos soplados o moldeados (es decir, bolsitas, bolsas y cápsulas), frascos y recipientes. A menudo las películas solubles en agua cuando se utilizan para preparar ciertos tipos de estos artículos, tales como bolsitas y bolsas, presentan fugas y/o se vuelven pegajosos cuando son expuestos a pequeñas cantidades de contaminación por agua o a humedad elevada, lo que les puede convertir en no adecuadas para su uso en el envasado y la conservación de las composiciones contenidas en las mismas.

Las quejas más comunes del consumidor relativas a las bolsas solubles en agua están relacionadas con una disolución no deseada de la bolsa cuando ésta es expuesta de forma accidental al agua, tal como cuando el agua penetra en el envasado exterior en el que las bolsas son comercializadas y almacenadas después de la compra, estas son tocadas con manos húmedas, existe una humedad elevada o los fregaderos o las tuberías presentan fugas durante el almacenamiento. Esto puede hacer que las bolsas solubles en agua presenten escapes antes de su uso y/o se adhieran entre sí. La segunda queja más frecuente se refiere a que la bolsa soluble en agua no consigue disolverse totalmente durante el uso. Por tanto, existe una necesidad no cumplida de disponer de películas y bolsas solubles en agua que puedan resistir la disolución y/o los escapes después de ser expuestas a pequeñas cantidades de agua pero que después puedan disolverse muy rápidamente cuando son sumergidas en una solución acuosa, tal como el agua de aclarado y/o de lavado.

Se sabe desde la década de 1960 que ciertas sales, cuando son añadidas a soluciones de poli(alcohol vinílico) (PVOH), pueden hacer que el PVOH precipite. Estas sales se consideran generalmente útiles para solidificar soluciones acuosas de PVOH. Otra descripción del uso de sales en películas solubles en agua se encuentra en US-5.429.874, VanPutte. La patente de VanPutte se refiere a una película soluble en agua adecuada para envasar sustancias químicas cáusticas que tiene una capa exterior de un material polimérico soluble en agua y una capa interior de material polimérico que es compatible con el contenido de un envase realizado con la película. Puede incluirse de forma opcional una capa intermedia para mejorar la resistencia a la tracción, la resistencia al uso intenso a granel u otra propiedad de la película. Las cargas solubles en agua tales como la sal se pueden añadir de forma opcional a uno o más de los materiales poliméricos, antes o durante la extrusión de la película, para mejorar la procesabilidad de la película o su velocidad de disolución en agua, o para añadir un pigmento a la película.

Es conocido que cuando las superficies de bolsa no tratadas son expuestas a gotículas de agua, estas superficies de bolsa no tratadas tienden a disolverse o a presentar fugas. Sin embargo, se ha descubierto de forma sorprendente que cuando se aplica una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a la superficie exterior de una bolsa de PVOH y esta superficie exterior de la bolsa es expuesta a pequeñas cantidades de agua, la bolsa tratada prácticamente no se disuelve ni presenta fugas. Por el contrario, cuando la bolsa tratada es expuesta a pequeñas cantidades de agua, presenta menos escapes y mayor resistencia a la adhesión entre las bolsas.

Al añadir determinadas sales a la superficie exterior de una película soluble en agua (esp. poli[alcohol vinílico]), puede conseguirse una resistencia a la exposición de pequeñas cantidades de agua (es decir manos húmedas, gotículas) sin que ello afecte de forma apreciable al perfil de disolución de la bolsa soluble en agua cuando el producto es sumergido en una solución acuosa (p. ej. baño de agua). La incorporación de la sal a la parte más externa de la película soluble en agua puede conseguirse de diferentes formas, las cuales incluyen aplicación de una capa antiadherente convencional, recubrimiento, moldeo u otros métodos utilizados en la producción de películas. La concentración de sal puede ser ajustada para conseguir las propiedades de disolución deseadas y para optimizar la estética de la bolsa. La película soluble en agua descrita en la presente memoria puede utilizarse en la producción de cualquier producto embolsado como, por ejemplo, bolsas que contienen: composiciones detergentes para lavado de ropa, composiciones detergentes para lavavajillas, limpiadores de superficies duras, mejoradores de tejidos y/o suavizantes de tejidos y nuevas formas de producto en las que el contacto con pequeñas cantidades de agua podría propiciar una disolución prematura de la bolsa, un escape no deseado de la bolsa y/o una adhesión no deseable entre las bolsas.

**Sumario de la invención**

Esta invención se refiere a un método para preparar una película soluble en agua y más especialmente a una película soluble en agua que es resistente al contacto con pequeñas cantidades de agua. La película soluble en agua puede, sin embargo, ser prácticamente soluble en agua al ser sumergida en agua. Esta invención también se refiere a artículos, tales como bolsas, realizados con la película soluble en agua descrita en la presente memoria.

La presente invención comprende una película soluble en agua que es resistente a la solubilidad antes de ser sumergida en una solución acuosa (p. ej. agua). La película soluble en agua tiene una primera superficie, una segunda superficie y un espesor entre la primera y la segunda superficies. La película soluble en agua comprende una composición filmógena soluble en agua que comprende al menos algo de poli(alcohol vinílico) y una sal que está distribuida más cerca de al menos una de las primera y segunda superficies que por el espesor de la película soluble en agua. La sal puede estar dispuesta en una o más ubicaciones diferentes, incluidas las siguientes ubicaciones: en una de las superficies de la película soluble en agua; dentro de la película soluble en agua entre las superficies de la misma en una ubicación que está distribuida más cerca de al menos una de la primera y segunda superficies que por el espesor de la película soluble en agua; o incorporada en una capa exterior de una película multicapa.

Existen numerosas realizaciones no limitativas del método para preparar la película soluble en agua descrita en la presente memoria. En una realización, el método comprende proporcionar una película y aplicar una sal a al menos una de las superficies de la película soluble en agua. La sal puede ser aplicada de diferentes maneras. En una versión de esta realización, la sal se aplica en forma de polvo. En otra versión de esta realización del método, la sal se proporciona en forma de una solución que se aplica sobre al menos una superficie de la película soluble en agua. Estas realizaciones del método pueden también comprender una etapa de humectar al menos una parte de la superficie de la película soluble en agua antes de aplicar una sal a la superficie de la película soluble en agua.

En otra realización, el método para preparar la película soluble en agua comprende las etapas de: (a) conformar una composición filmógena soluble en agua; (b) añadir una sal a la composición filmógena soluble en agua; y (c) formar una película a partir de la composición filmógena soluble en agua con la sal en la misma.

La presente invención también se refiere a artículos, tales como bolsas, realizados a partir de la película soluble en agua. La superficie de la película soluble en agua que tiene la sal distribuida más cerca de la misma puede formar una superficie exterior del artículo. En una realización no limitativa, la presente invención comprende un producto que comprende la película soluble en agua que contiene una dosis unitaria de una composición. El producto puede comprender una dosis unitaria de una composición para usar en el lavado de ropa, la limpieza de superficies duras, el lavado a mano de vajillas, el lavado en lavavajillas, uso de mejoradores de tejidos (p. ej. suavizantes, abrillantadores) o cualquier otra aplicación que utilice películas solubles en agua que pueden entrar en contacto con pequeñas cantidades de agua antes de su uso. En otras realizaciones, este producto puede tener la película orientada o formada de manera que al menos una cara de la película con la sal distribuida en la misma o sobre la misma forme una superficie interior del artículo que proporcione resistencia a los escapes de cualquier composición acuosa contenida en el producto.

### Breve descripción de los dibujos

Aunque la memoria descriptiva concluye con reivindicaciones que indican especialmente y reivindican claramente el objeto que se estima constituye la presente invención, se considera que la invención se comprenderá mejor a partir de la descripción siguiente considerada en combinación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La Fig. 1 es una vista lateral esquemática fragmentada de una parte de una película que tiene una sal dispuesta sobre una de las superficies exteriores de la misma.

La Fig. 2 es una vista lateral esquemática fragmentada del método para preparar una película soluble en agua que tiene una capa en la superficie exterior de la misma con una sal incorporada a la misma.

### Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a un método para preparar una película soluble en agua y más especialmente una película soluble en agua resistente al contacto con pequeñas cantidades de agua. La película soluble en agua puede, sin embargo, ser prácticamente soluble en agua cuando es sumergida en agua. Esta invención también se refiere a artículos, tales como bolsas solubles en agua, realizados a partir de la película soluble en agua descrita en la presente memoria.

En la presente memoria, el término “soluble en agua” no sólo se refiere a una estructura pelicular que es totalmente soluble en agua sino que también incluye películas que son prácticamente solubles en agua pero tienen material(es) en la estructura pelicular soluble en agua que no son solubles en agua; películas con materiales que son solubles en agua sólo a temperaturas relativamente elevadas del agua o sólo en condiciones limitadas de pH; y películas que incluyen cierta cantidad de material insoluble en agua, tal como una capa relativamente fina de material insoluble en agua.

En la presente memoria, el término “resistente al contacto” (o “resistente a la solubilidad”) se refiere a películas solubles en agua que presentan una reducción o una eliminación en zonas de las mismas que se disuelven de forma prematura al entrar en contacto con pequeñas cantidades de agua. Por ejemplo, los envases, tales como bolsas, realizados a partir de una película soluble en agua que es resistente a la solubilidad tendrán menor tendencia a presentar fugas o a adherirse entre sí tras entrar en contacto con pequeñas cantidades de agua.

En la presente memoria, el término “pequeñas cantidades de agua” se refiere a cantidades de agua que no son suficientes para sumergir totalmente la película soluble en agua.

*Película soluble en agua*

La Fig. 1 muestra una realización no limitativa de una película 10 soluble en agua. La película 10 soluble en agua tiene una primera superficie 12, una segunda superficie 14 y un espesor 16 entre la primera superficie 12 y la segunda superficie 14. En esta realización, la película 10 soluble en agua comprende una composición filmógena soluble en agua y una sal 20. La sal 20 está distribuida más cerca de al menos una de la primera y la segunda superficies que por el espesor 16 de la película 10 soluble en agua. A título ilustrativo, la sal 20 se muestra en los dibujos en forma de partículas diferenciadas o de una capa de partículas. Debe entenderse, sin embargo, que en algunas realizaciones (tales como la realización mostrada en la Fig. 2 en la que la sal se incorpora en la composición filmógena, discutida más adelante) aunque la sal 20 se muestra como estando en forma de partículas, la sal 20 puede, de forma alternativa, formar parte de una o más capas homogéneas de película y la sal puede que ya no comprenda partículas identificables.

En algunas realizaciones, la sal 20 puede estar distribuida de forma relativamente uniforme sobre, o adyacente a, al menos una de las superficies de la película 10 soluble en agua. En otras realizaciones, la sal 20 puede estar distribuida al azar sobre, o adyacente a, al menos una de las superficies de la película 10 soluble en agua. En algunas realizaciones, el espesor 16 de la película 10 puede estar prácticamente exento de sal 20. En otras realizaciones, algo de sal 20 (una pequeña parte de la cantidad total de sal) también puede estar distribuida dentro del espesor 16 de la película 10 soluble en agua. Esta pequeña parte de la sal puede estar distribuida al azar dentro del espesor 16 de la película o, de forma alternativa, de manera regular en la misma. En otras realizaciones, la sal 20 puede estar distribuida en forma de gradiente encontrándose una concentración mayor de sal 20 sobre, o adyacente a, al menos una de las superficies de la película 10 soluble en agua que en el espesor 16 de la película 10 soluble en agua.

Para proporcionar la protección deseada frente a la resistencia a una exposición accidental al agua, la sal 20 puede estar distribuida más cerca de la superficie de la película 10 soluble en agua con la máxima probabilidad de verse expuesta a este agua (es decir, la superficie que se encontrará en el exterior de cualquier producto realizado con la película 10 soluble en agua). La sal 20 puede estar dispuesta en una o más de las siguientes ubicaciones sobre la película 10 soluble en agua: sobre la primera superficie 12 de la película 10 soluble en agua; sobre la segunda superficie 14 de la película 10 soluble en agua; dentro de la película 10 soluble en agua entre la primera superficie 12 y la segunda superficie 14 en una ubicación que está distribuida más cerca de al menos una superficie, tal como cerca de la primera superficie 12 y/o la segunda superficie 14; o incorporada a una capa exterior de una película multicapa soluble en agua.

La película 10 soluble en agua puede comprender un número de materiales solubles en agua adecuados. En una realización, la película soluble en agua comprende una composición filmógena soluble en agua que comprende al menos algo de poli(alcohol vinílico) (o "PVA" o "PVOH") y una sal. En algunas realizaciones, la película 10 soluble en agua puede estar compuesta prácticamente en su totalidad por PVOH, una o más sales y uno o más ingredientes aditivos. En otras realizaciones, la película 10 soluble en agua puede consistir prácticamente en PVOH, una o más sales y uno o más ingredientes aditivos. En otras realizaciones, sin embargo, la película 10 soluble en agua puede comprender una mezcla de PVOH y otros materiales solubles en agua o dispersables en agua adecuados, una o más sales y uno o más ingredientes aditivos. Los materiales solubles en agua adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros, copolímeros y derivados de los mismos.

Los materiales en forma de película solubles en agua adecuados que pueden utilizarse además de los PVOH incluyen, aunque no de forma limitativa: polivinilpirrolidona, poli(óxidos de alquileo), acrilamida, ácido acrílico, celulosa, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, poli(acetatos de vinilo), ácidos y sales policarboxílicos, poliaminocidos o péptidos, poliamidas, poli(acrilamidas), copolímeros de ácidos maleico/acrílico, polisacáridos incluyendo almidón y gelatina, gomas naturales tales como xantano y carragenato, poli(acrilatos) y copolímeros de acrilato solubles en agua, metilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, dextrina, etilcelulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil metilcelulosa, maltodextrina, polimetacrilato, copolímeros PVOH, hidroxipropil metil celulosa (a continuación "HPMC"), y mezclas de los mismos.

Las mezclas de polímeros pueden ser beneficiosas para controlar las propiedades mecánicas y/o de disolución de la película, dependiendo de la aplicación de los mismos y de las necesidades. Las mezclas adecuadas incluyen, por ejemplo, mezclas donde un polímero tiene una solubilidad en agua mayor que otro polímero y/o un polímero tiene una resistencia mecánica mayor que otro polímero y/o mezclas de polímeros que tienen diferentes pesos moleculares promedio en peso. También resultan adecuados para usar en la película descrita en la presente memoria las composiciones de mezcla de polímeros, por ejemplo las que comprenden mezclas de polímeros hidrolíticamente degradables y solubles en agua tales como polilactida y poli(alcohol vinílico) obtenidas mezclando polilactida y poli(alcohol vinílico), de forma típica que comprenden aproximadamente 1-35% en peso de polilactida y aproximadamente 65% a 99% en peso de poli(alcohol vinílico).

Los materiales en forma de película comerciales también pueden ser modificados añadiendo sal a los mismos como se describe en la presente memoria. Los materiales en forma de película comerciales adecuados que pueden ser modificados añadiendo sal a los mismos, como se describe en la presente memoria, son películas de PVA conocidas como película MONOSOL M8630<sup>TM</sup>, comercializada por MonoSol, LLC de Gary, Ind., EE.UU., y películas de PVOH con las correspondientes características de solubilidad y deformabilidad. Las películas solubles en agua de MonoSol se describen en US-3.374.195 y US-3.413.229, concedidas a Bianco y col., y US-6.787.512 B1, concedida a Verrall y col. Otras películas adecuadas para ser modificadas para su uso en la presente invención incluyen: la película PT<sup>TM</sup> o la

serie K de películas comercializadas por Aicello Chemical Co., Ltd., Aichi, Japón; la película VF-HP comercializada por Kuraray Co., Ltd., Tokio, Japón; y la película HI-SELON™ comercializada por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Osaka, Japón. Una película soluble en agua de Nippon Synthetic Chemical Industry Co. se describe en la patente EP 1158016 A2.

5

La película 10 soluble en agua puede comprender cualquier cantidad adecuada de PVOH y de otros materiales solubles en agua o dispersables en agua adecuados. Cuando la película 10 soluble en agua, o la composición filmógena soluble en agua, se describe en la presente memoria como que incluye PVOH y otros materiales solubles en agua o dispersables en agua, esto se refiere a materiales poliméricos solubles en agua o dispersables en agua, incluidos polímeros, copolímeros, terpolímeros y materiales tipo película solubles en agua anteriormente descritos (que pueden ser mencionados en la presente memoria como el “material en forma de película primario” [o materiales]), y no incluyen sal, plastificante, agua ni otros ingredientes aditivos. En algunas realizaciones, la película 10 soluble en agua comprende de aproximadamente 50% a aproximadamente 95% de materiales en forma de película primarios, tales como PVOH y otros materiales solubles en agua o dispersables en agua adecuados (con respecto a la sustancia seca en la película acabada). Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes presentados en la presente memoria son en peso.

15

La película 10 puede comprender cualquier sal 20 adecuada. Las sales 20 adecuadas pueden incluir electrolitos orgánicos o inorgánicos. Las sales 20 adecuadas pueden incluir un catión o mezclas de cationes seleccionados del siguiente grupo: aluminio, amonio, antimonio, bario, bismuto, cadmio, calcio, cesio, cobre, hierro, litio, magnesio, níquel, potasio, rubidio, plata, sodio, estroncio, cinc y circonio; y un anión o mezclas de aniones seleccionados del siguiente grupo: acetato, sulfato de aluminio, azida, bicarbonato, bisulfito, borohidruro, borooxalato, bromato, bromuro, carbonato, cloruro, clorito, cromato, cianato, cianuro, dicromato, disilicato, ditionato, ferricianuro, ferrocianato, ferrocianuro, fluoruro, fluoroantimoniato, fluoroborato, fluorofosfato, fluorosulfonato, fluorosilicato, hidrógeno carbonato, hidrógeno sulfato, hidrógeno sulfito, hidrógeno cianuro, hidrógeno fosfato, hidrógeno sulfato, hidrosulfito, hidróxido, hidroxiestannato, hipoclorito, hiponitrito, hipofosfito, yodato, yoduro, manganato, meta-aluminato, metaborato, metaperyodato, metasilicato, haluros mixtos, molibdato, nitrato, nitrito, ortofosfato, ortosilicato, oxalato, oxalatoferato, óxido, perborato, perclorato, permanganato, peróxido, peroxidisulfato, fosfato, polibromuro, policloruro, polifluoruro, poliyoduro, polifosfato, polisulfuro, piro-sulfato, piro-sulfito, sesqui-carbonato, silicato, estannato, sulfamato, sulfato, sulfuro, sulfito, tiocianato o tiosulfato.

30

Otras sales adecuadas incluyen cationes tales como iones amonio sustituido  $R_4N$  (en donde R = hidrógeno o alquilo  $C_{1-6}$ , sustituido o no sustituido). Otros tipos adecuados de aniones incluyen carboxilatos, formiato, citrato, maleato, tartrato, etc. Las sales adecuadas pueden comprender ácidos alquil  $C_{1-9}$  carboxílicos; carboxilatos poliméricos (poliacrilatos, polimaleatos); alquil ( $C_{1-9}$ ) fosfatos, alquilsulfonatos de cadena corta; y alquil ( $C_{1-9}$ ) sulfatos y alquilsulfonatos de cadena corta.

35

La Fig. 1 muestra que la sal 20 puede estar dispuesta sobre al menos una de las superficies de la película 10, tal como la superficie 12. La Fig. 1 también muestra que la sal 20 puede ser incorporada a la película 10. La sal 20 puede ser distribuida en cualquier espesor adecuado sobre o dentro de la película 10, o ambos. El espesor de la sal 20 (o más en particular, el espesor de la “distribución de sal”) puede expresarse en términos relativos al espesor total 16 de la película. El espesor total 16 de la película puede, por ejemplo, oscilar de 0,013 a 0,127 mm (0,5-5 mils) (o de aproximadamente 0,012 mm (12 micrómetros) o 0,013 mm (13 micrómetros) a aproximadamente 0,125 mm [125 micrómetros]). (En otras realizaciones, sin embargo, el espesor total de la película puede ser menor que 0,013 mm (0,5 mils) o mayor que 0,127 mm [5 mils]). En algunas realizaciones, el espesor de la distribución de sal puede oscilar de aproximadamente 1% a aproximadamente 80% del espesor total de la película. Si la sal 20 está distribuida dentro de la película 10, la sal 20 puede estar situada en cualquier ubicación adecuada dentro de la película. Por ejemplo, la sal 20 puede estar situada dentro de aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 40%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 30%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, del espesor total de la película de al menos una de las superficies de la película 10 soluble en agua. Debe entenderse que los porcentajes proporcionados en la presente memoria se refieren al lugar donde la sal 20 está principalmente distribuida y que también es posible que pequeñas cantidades de sal puedan estar distribuidas en otros sitios dentro de la película 10.

50

Para preparar una película 10 con la sal 20 distribuida como se muestra en la Fig. 1, la sal 20 puede ser aplicada a una película o incorporada a la película 10 de diferentes maneras. Los métodos para fabricar la película se describen en detalle en la siguiente sección. Sin embargo, aquí se mencionarán algunos de estos métodos ya que se refieren a la cantidad de sal 20 que puede ser aplicada a una película o incorporada a la película 10. Si la sal 20 se aplica a una superficie de la película 10 en forma de polvo, después puede ser aplicada hasta que se forme un exceso de polvo (es decir, una cantidad que no permanecerá sobre la película) sobre la superficie de la película 10. En otras realizaciones, la sal 20 puede ser incorporada a una solución que es aplicada a la superficie de una película. Una solución salina adecuada para la composición filmógena soluble en agua puede comprender cualquier concentración molar adecuada de sal. Las concentraciones molares adecuadas de una sal en solución pueden incluir, aunque no de forma limitativa: de aproximadamente 0,01 M a aproximadamente 10 M, de aproximadamente 0,1 M a aproximadamente 5 M, y de forma alternativa de aproximadamente 0,5 M a aproximadamente 4 M, de sal en una solución acuosa. Las concentraciones molares adecuadas de una sal en solución pueden ser ajustadas de forma diferente para diferentes sales. Por ejemplo, una concentración molar tan baja como de aproximadamente 0,25 M puede ser adecuada para el sulfato de sodio y una concentración molar tan baja como de aproximadamente 0,03 puede ser adecuada para algunas sales de Al. En

65

## ES 2 330 042 T3

5 otras realizaciones, la sal 20 puede ser incorporada directamente en cualquier composición filmógena soluble en agua adecuada mezclando una sal adecuada en la composición filmógena (p. ej. composición PVOH, que puede ser una composición acuosa) en cualquier manera adecuada como se describe en la sección siguiente. En ciertas realizaciones no limitativas, una cantidad eficaz de una sal puede ser definida como las cantidades siguientes: de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50%; de aproximadamente 0,5% o aproximadamente 1% a aproximadamente 15, 20 ó 25%; y, de forma alternativa de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 15%, en peso de la película (con respecto a la sustancia seca después de formada la película). Si una composición filmógena es modificada para formar una película soluble en agua según la presente invención, la sal puede sustituir a una cantidad equivalente, en peso, de PVOH (o de otro material tipo película primario) en la composición.

10 La composición filmógena soluble en agua y la película 10 soluble en agua formada a partir de la misma pueden también comprender uno o más aditivos o ingredientes adyuvantes. Por ejemplo, la composición filmógena soluble en agua y la película 10 soluble en agua pueden contener: agua, plastificantes, lubricantes, agentes antiadherentes, cargas, extensores, agentes antibloqueo, agentes para reducir la pegajosidad, antiespumantes u otros ingredientes funcionales. Estos últimos, en el caso de artículos que contienen composiciones para lavado, pueden incluir, aunque no de forma limitativa, aditivos detergentes funcionales para ser suministrados al agua de lavado, por ejemplo dispersantes poliméricos orgánicos u otros aditivos detergentes.

20 La película 10 soluble en agua puede, por tanto, comprender agua u otros ingredientes volátiles. El agua o los otros ingredientes volátiles pueden estar presentes en la película en cualquier cantidad adecuada. Las cantidades adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, un intervalo de aproximadamente 1-20% en peso de la película soluble en agua después de que la película haya sido formada y preacondicionada durante 24 horas a 21°C y 50% de humedad relativa.

25 La película 10 soluble en agua, como se ha mencionado anteriormente, puede comprender un plastificante. Los plastificantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: glicerol, glicerina, diglicerina, hidroxipropil glicerina, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, poliéter polioles, etanolaminas, y mezclas de los mismos.

30 En una realización no limitativa, el plastificante puede comprender una combinación de hidroxipropilglicerina y un polietilenglicol de bajo peso molecular con un poli(alcohol vinílico) filmógeno soluble en agua caliente (aproximadamente 49°C [140°F]) y soluble en agua fría (aproximadamente 24°C [75°F]) como se describe en US-3.374.195, concedida a Bianco y col. En ciertas versiones de esta realización, el poli(alcohol vinílico) utilizado se prepara sustituyendo aproximadamente el 80%-95% o el 85%-90% de los grupos acetato del acetato de polivinilo por grupos hidroxilo. En estas realizaciones, la composición filmógena acuosa puede comprender cualquier cantidad adecuada de poli(alcohol vinílico) (por ejemplo, aproximadamente 20-40% de la composición filmógena acuosa). El poli(alcohol vinílico) puede tener una viscosidad en una solución acuosa al 4% a 20°C de al menos aproximadamente 0,02 Pa.s (20 centipoises) o entre aproximadamente 0,02 y 0,05 Pa.s (20-45 Cps). La hidroxipropil glicerina puede ser éter 1-metil-2-hidroxietilglicérico en donde una media de al menos aproximadamente 2,5, o de forma alternativa 3, de los radicales hidroxilo de glicerina están eterificados o sustituidos por los radicales hidroxilpropil (1-metil-2-hidroxietilo). El polietilenglicol puede tener un peso molecular promedio en peso de entre aproximadamente 200 y 600, o de forma alternativa de entre aproximadamente 200 y 300. En una realización no limitativa, la composición contiene poli(alcohol vinílico) y, en porcentaje en peso del contenido de poli(alcohol vinílico), aproximadamente 7-17% de hidroxipropil glicerina y aproximadamente 10-20% de polietilenglicol. La proporción total de la combinación plastificante de hidroxipropil glicerina y polietileno puede ser de entre aproximadamente 22 y 32% de la composición filmógena acuosa. Por ejemplo, pueden utilizarse aproximadamente 12% de hidroxipropil glicerina y aproximadamente 15% de polietilenglicol.

50 En otra realización, como se describe en US-6.787.512 B1 de MonoSol, concedida a Verrall y col., un plastificante puede comprender uno o más de los siguientes: glicerina, trietilenglicol, propilenglicol y trimetilolpropano. El plastificante puede ser incorporado en la película 10 soluble en agua en cualquier cantidad adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, cantidades en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 30% o en el intervalo de aproximadamente 12% a aproximadamente 20%, en peso de la composición filmógena acuosa.

55 Los tensioactivos adecuados pueden incluir las clases no iónicas, catiónicas, aniónicas y de ion híbrido. Los tensioactivos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polioxipropilenglicoles polioxietilenados, alcoholes etoxilados, alquil fenol etoxilados, glicoles acetilénicos terciarios y alcanolamidas (tensioactivos no iónicos), aminas polioxietilenadas, sales de amonio cuaternario y aminas polioxietilenadas cuaternizadas (catiónicas) y óxidos de amina, N-alquilbetaínas y sulfobetaínas (de ion híbrido). El tensioactivo puede ser incorporado en la película 10 soluble en agua en cualquier cantidad adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, cantidades en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1% o en el intervalo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 0,6%, en peso de la composición filmógena acuosa.

65 Los lubricantes/agentes antiadherentes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos grasos y sus sales, alcoholes grasos, ésteres grasos, aminas grasas, acetatos de aminas grasas y amidas grasas. El lubricante/agente antiadherente puede ser incorporado en la película 10 soluble en agua en cualquier cantidad adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, cantidades dentro del intervalo de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 1,5% o en el intervalo de aproximadamente 0,04% a aproximadamente 0,15%, en peso de la composición filmógena acuosa.

## ES 2 330 042 T3

Las cargas, extensores, agentes antibloqueo y agentes para reducir la pegajosidad adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: almidones, almidones modificados, polivinilpirrolidona reticulada, celulosa reticulada, celulosa microcristalina, sílice, óxidos metálicos, carbonato de calcio, talco y mica. Las cargas, extensores, agentes antibloqueo y agentes para reducir la pegajosidad pueden estar presentes en la película 10 soluble en agua en cualquier cantidad adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, cantidades en el intervalo de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% en peso, o en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 15% en peso, de la composición filmógena acuosa. En ausencia de almidón, puede ser deseable que la carga, el extensor, el agente antibloqueo o el agente para reducir la pegajosidad estén presentes en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso de la composición filmógena acuosa.

Los antiespumantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellos basados en polidimetilsiloxanos y mezclas de hidrocarburos. El antiespumante puede estar presente en la película 10 soluble en agua en cualquier cantidad adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, en el intervalo de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,5%, o en el intervalo de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,1%, en peso de la composición filmógena acuosa.

La composición se prepara mezclando los materiales y agitando la mezcla mientras se eleva la temperatura de aproximadamente 21°C (aproximadamente 70°F) a aproximadamente 90°C (195°F) hasta completar la disolución. La composición filmógena puede realizarse en cualquier forma adecuada (p. ej. película u hoja) y después puede conformarse en cualquier producto adecuado (p. ej. bolsas, bolsitas o recipientes de uno o más compartimentos).

### *Métodos para preparar una película soluble en agua*

Existen numerosas realizaciones no limitativas del método para preparar la película 10 soluble en agua descrita en la presente memoria.

En una realización, el método comprende proporcionar una película soluble en agua anteriormente formada y aplicar una sal a al menos una de las superficies de la película soluble en agua anteriormente formada. (La película soluble en agua anteriormente formada puede ser una película soluble en agua que no haya sido modificada por la adición de sal a la composición utilizada para formar la película). Este método puede utilizarse para proporcionar sal 20 sobre la superficie exterior de la película 10 mostrada en la Fig. 1.

La sal 20 puede ser aplicada a la película soluble en agua anteriormente formada de diferentes maneras. En una realización no limitativa, la sal se aplica a al menos una de las superficies de la película soluble en agua anteriormente formada en forma de polvo (en partículas o gránulos). Las partículas de sal pueden tener cualquier tamaño adecuado. Por ejemplo, el polvo de sulfato de sodio puede tener un tamaño de partículas promedio de aproximadamente 0,001 mm (1 micrómetro) a aproximadamente 0,5 mm (500 micrómetros); de aproximadamente 0,001 mm (1 micrómetro) a aproximadamente 0,3 mm (300 micrómetros), o de forma alternativa, inferior o igual a aproximadamente 0,15 mm (150 micrómetros). Varios ejemplos no limitativos de partículas de sal de tamaño adecuado son aquellas partículas que pasan a través de los números 120 y 270. La cantidad de sal añadida a la película soluble en agua anteriormente formada puede expresarse en términos de la cantidad de sal añadida sobre la película como porcentaje del peso inicial de la película (antes de añadir la sal). La cantidad de sal que puede ser añadida a la película en esta realización puede estar en cualquier intervalo adecuado incluyendo, aunque no de forma limitativa, entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 50%, o más, o entre aproximadamente 2,5% y aproximadamente 20%, o entre aproximadamente 2,5% y aproximadamente 7%, en peso de la película. En estas realizaciones, pueden aplicarse cantidades mayores de sal a la película dado que la aplicación de sal a la superficie de una película probablemente no afectará de forma no deseable a ciertas propiedades de la película, especialmente a las propiedades mecánicas de la misma, como cuando se incorpora sal a una composición filmógena.

En otra realización no limitativa del método, la sal se proporciona en forma de una solución que se aplica sobre al menos una de las superficies de la película soluble en agua. La solución puede ser aplicada a al menos una de las superficies de la película soluble en agua en cualquier manera adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa, mediante pulverización e/o impresión de la misma sobre al menos una de las superficies de la película soluble en agua. La solución puede comprender una mezcla de cualquier cantidad adecuada de sal y agua. Por ejemplo, la solución puede comprender una solución de aproximadamente 0,01 M a aproximadamente 1,25 M, o mayor, de sal y agua. En una realización no limitativa, la solución comprende al menos una solución 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Esta solución puede formarse mezclando al menos 6,6% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua. La película con la solución salina sobre la misma se deja después secar o se somete a un proceso de secado. La concentración de sal en la solución también puede ser establecida de manera que después de dejar secar la película con la solución salina sobre la misma o de someterla a un proceso de secado, el nivel de sal en el agua restante esté dentro de los intervalos anteriores, por ejemplo, la sal en el recubrimiento secado sobre la superficie de la película puede estar en una concentración de al menos aproximadamente 0,5 M a aproximadamente 1,25 M, o más.

Estas realizaciones también pueden comprender una etapa de humectar al menos una parte de al menos una de las superficies de la película soluble en agua antes de aplicar una sal a la película soluble en agua anteriormente formada. La humectación de la superficie de la película soluble en agua puede utilizarse para disolver al menos parcialmente o solubilizar una parte exterior de la superficie de la película (es decir, a mitad del espesor de la película). La película soluble en agua puede disolverse al menos parcialmente hasta cualquier profundidad deseada. Las profundidades

## ES 2 330 042 T3

5 adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa: de aproximadamente 1% a aproximadamente 40% o aproximadamente 45%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 30%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, y de forma alternativa, de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, del espesor total de la película. La sal es después aplicada a la parte disuelta parcialmente de la superficie de la película. Esto permite que la sal se integre en una parte exterior de la superficie de la película y se vuelva parte más permanente de la película. La superficie humedecida de la película con la sal integrada en la misma se deja después secar. Esta realización del método también puede comprender una etapa de eliminar al menos parte de cualquier sal suelta o de exceso que quede sobre la superficie de la película soluble en agua después de secarse, p. ej., limpiando o aplicando una sustancia antiadherente en la superficie de la película.

10 En otra realización, el método para preparar la película 10 soluble en agua comprende las etapas de: (a) proporcionar una composición filmógena soluble en agua; (b) añadir una sal a la composición filmógena soluble en agua; y (c) formar una película a partir de la mezcla que comprende la composición filmógena soluble en agua con la sal en la misma. En esta realización, incluidas las realizaciones multicapa descritas más adelante, la sal 20 puede ser añadida en cualquier porcentaje en peso de la película adecuado. Los porcentajes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa: hasta aproximadamente 20%; menos o igual a aproximadamente 20% y de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, de la película sin que ello afecte negativamente a las propiedades de la película 10. La sal 20 puede ser añadida a la composición filmógena antes o durante el proceso de conformación de la película soluble en agua. Puede ser deseable en esta realización añadir la sal durante el proceso de conformación de la película soluble en agua (p. ej., añadiendo la sal a una película parcialmente formada, como una película que ha sido moldeada aunque no secada) de manera que la sal esté distribuida más cerca de al menos una de dichas primera y segunda superficies que por el espesor de dicha película soluble en agua una vez formada la película. Para hacer esta película, los ingredientes anteriormente descritos se mezclan en la manera descrita en la presente memoria y la película 10 soluble en agua se forma utilizando cualquiera de los procesos disponibles para fabricar películas. Las películas adecuadas pueden, por ejemplo, ser preparadas por uno o más de los siguientes métodos de conformación de películas: recubrimiento, laminación, moldeo, moldeo por soplado y/o extrusión o extrusión por soplado del material filmógeno.

20 En otra realización, la sal puede ser añadida a la película 10 soluble en agua después de utilizar la película en un producto. Por ejemplo, si la película 10 soluble en agua se utiliza para formar una bolsa soluble en agua que contiene una composición, la sal puede ser añadida a la película sobre al menos una parte de la superficie de la bolsa soluble en agua. Esto puede ser realizado de diferentes maneras. A continuación se describen varios ejemplos no limitativos de este método. Otra alternativa para este método es sumergir al menos parcialmente, o totalmente, el producto (p. ej., las bolsas) en una solución salina concentrada.

35 En otra realización, el método para preparar la película 10 soluble en agua comprende conformar una película multicapa soluble en agua. La película multicapa soluble en agua puede comprender dos o más capas (p. ej., 3, 4, 5 capas). El término "capa", en la presente memoria, no sólo abarca capas diferenciadas sino también recubrimientos. Así, un recubrimiento también puede ser considerado como una capa, salvo que se indique lo contrario. La película multicapa soluble en agua tiene al menos una capa exterior que tiene una sal incorporada en la misma o distribuida sobre la misma. (En otras realizaciones también se puede crear una película multicapa en donde la capa que tiene una sal incorporada en la misma o distribuida sobre la misma comprende una capa interior de la película multicapa). Estas películas multicapa pueden ser realizadas de diferentes maneras.

45 La Fig. 2 muestra una realización no limitativa de una vista lateral esquemática de una película 10 que tiene una o más capas que forman la superficie de las mismas con una sal incorporada a la misma. En la realización mostrada en la Fig. 2, la película 10 comprende dos capas. Estas se mencionarán como primera capa 22 y segunda capa 24. Como se muestra en la Fig. 2, la película multicapa 10 soluble en agua se forma con la primera capa 22 orientada en sentido descendente sobre una superficie, tal como una superficie 40 de moldeo.

50 La primera capa 22 comprende una primera superficie 26, una segunda superficie 28 y tiene un espesor 30 entre la primera y la segunda superficies. La segunda capa 24 comprende una primera superficie 32, una segunda superficie 34 y tiene un espesor 36 entre la primera y la segunda superficies. Las primera y segunda capas 22 y 24 se combinan de manera que la primera superficie 32 de la segunda capa 24 está adyacente y unida a la segunda superficie 28 de la primera capa 22. La primera superficie 26 de la primera capa 22 forma la primera superficie 12 de la película multicapa 10 y la segunda superficie 34 de la segunda capa 24 forma la segunda superficie 14 de la película multicapa 10. La sal 20 está distribuida dentro del espesor 30 de la primera capa 22.

55 La película multicapa 10 mostrada en la Fig. 2 puede formarse en cualquier manera adecuada. En una realización, la película multicapa 10 se forma preparando una primera composición filmógena soluble en agua que se utilizará para formar la primera capa 22. La primera composición filmógena soluble en agua comprende una primera concentración de una o más sales 20. La primera composición filmógena soluble en agua con sal 20 en la misma se conforma en la primera capa 22. La primera composición filmógena soluble en agua con sal 20 puede conformarse en la primera capa 22 de cualquier manera adecuada. La primera capa 22 puede, por ejemplo, estar formada mediante uno o más de los siguientes métodos de formación de películas: moldeo, moldeo por soplado y/o extrusión o extrusión por soplado del material filmógeno, o combinaciones de los mismos.

65 En la realización mostrada en la Fig. 2, la primera capa 22 se forma mediante moldeo de la primera composición filmógena soluble en agua sobre una superficie 40 de moldeo adecuada. La composición filmógena puede ser mol-

## ES 2 330 042 T3

deada cuando está a elevada temperatura o calentada. La composición filmógena puede estar a cualquier temperatura adecuada cuando es moldeada. En una realización no limitativa cuando la película se realiza en un laboratorio, la composición filmógena está a una temperatura de aproximadamente 74°C (aproximadamente 165°F) cuando es moldeada. En un proceso continuo de fabricación de películas a escala industrial, puede ser deseable que la composición filmógena sea moldeada a una temperatura superior (p. ej., superior a aproximadamente 165°C [aproximadamente 74°C]). La superficie 40 de moldeo puede comprender cualquier superficie adecuada para moldear estas películas y puede incluir cintas o tambores que de forma típica son utilizados en la industria para este fin. Para preparar la película en un laboratorio puede utilizarse una pieza de vidrio como superficie 40 de moldeo. La primera composición filmógena soluble en agua puede ser aplicada a la superficie 40 de moldeo en cualquier manera adecuada para formar la primera capa 22. La primera capa 22 puede formarse sobre la superficie 40 de moldeo conformando un único recubrimiento o capa sobre la superficie 40 de moldeo, o recubriendo o laminando de forma secuencial la primera composición filmógena soluble en agua para formar una primera película 22 del espesor 30 deseado.

La segunda capa 24 se forma a partir de la segunda composición filmógena soluble en agua. La segunda composición filmógena soluble en agua comprende menos sal que la primera composición filmógena soluble en agua, o está prácticamente, o completamente, exenta de sal. La segunda capa 24 se forma conformando una segunda película a partir de la segunda composición filmógena soluble en agua, y la segunda capa 24 se combina con la primera capa 22. La segunda composición filmógena soluble en agua puede formarse en la segunda capa 24 de cualquier manera adecuada. La segunda capa 24, por ejemplo, puede formarse mediante uno o más de los siguientes métodos de formación de películas: moldeo por soplado y/o extrusión o extrusión por soplado del material filmógeno, o combinaciones de los mismos. En la realización mostrada en la Fig. 2, la segunda capa 24 se forma recubriendo o moldeando la segunda composición filmógena soluble en agua sobre la primera capa 22.

Las capas combinadas formarán una película multicapa 10 con sal que está distribuida más cerca de una superficie 12 de la película 10 soluble en agua. En la realización mostrada en la Fig. 2, la primera capa 22 que contiene sal 20 se forma antes de la segunda capa 24 que contiene menos sal o que está prácticamente exenta de sal. Además, la primera capa 22 que contiene sal 20 es más delgada que la segunda capa 24 que contiene menos sal o está prácticamente exenta de sal.

Existen numerosas realizaciones alternativas para preparar la película mostrada en la Fig. 2. Estas incluyen, aunque no de forma limitativa, las etapas que se mencionan a continuación, pudiendo las etapas del método ser realizadas en diferentes órdenes. Por ejemplo, las diferentes composiciones filmógenas pueden formarse en cualquier orden. No es necesario que la primera composición filmógena sea preparada antes que la segunda composición filmógena. En otras realizaciones, la primera capa 22 que contiene sal 20 puede ser formada después y/o encima de la segunda capa 24 que contiene menos sal o está prácticamente exenta de sal. En otras realizaciones, la primera capa 22 que contiene sal 20 puede ser más gruesa que la segunda capa 24 que contiene menos sal o está prácticamente exenta de sal.

En otras realizaciones, puede prepararse una película multicapa con más de dos capas. En este caso, el método también puede comprender proporcionar una o más composiciones filmógenas solubles en agua adicionales. La una o más composiciones filmógenas adicionales pueden comprender menos sal que la primera composición filmógena soluble en agua, o estar prácticamente exenta de sal. El método también puede comprender formar una o más capas de película adicionales a partir de la una o más composiciones filmógenas solubles en agua adicionales, en donde la una o más películas adicionales se combinan con la segunda película para formar una película multicapa de tres o más capas. En versiones alternativas de esta realización, las una o más composiciones filmógenas adicionales pueden comprender el mismo porcentaje de sal o más sal que la primera composición filmógena soluble en agua. En esta realización alternativa, las capas deberían combinarse de manera que la capa con la máxima concentración de sal esté más cerca de al menos una de dichas primeras superficies (26, 32) y segundas superficies (28, 34) de la película multicapa que en el espesor de la película multicapa soluble en agua.

Las capas de las películas multicapa descritas en la presente memoria pueden tener cualquier espesor adecuado y pueden comprender cualquier parte o porcentaje adecuado del espesor total de la película. La capa que contiene sal puede tener un espesor de aproximadamente 1% a aproximadamente 80% del espesor total 16 de la película. Por ejemplo, la primera capa de película puede comprender de aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 40%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 30%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, de aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, y de forma alternativa de aproximadamente 1% a aproximadamente 5%, del espesor total de la película. Así, en ciertas realizaciones, la relación entre el espesor de la segunda capa 24 y el de la primera capa 22 puede ser superior a 2:1. Por ejemplo, en una realización no limitativa, el espesor total de la película multicapa puede ser de aproximadamente 0,075 mm (75 micrómetros) y la primera capa 22 puede tener un espesor de aproximadamente 0,01 mm (10 micrómetros) y la segunda capa 24 puede tener un espesor de aproximadamente 0,065 mm (65 micrómetros).

### *Métodos para preparar una bolsa soluble en agua*

La película 10 soluble en agua descrita en la presente memoria puede ser conformada en productos y otros artículos, incluyendo de forma no excluyente aquellos en los que la película soluble en agua se utiliza como material de envasado. Estos productos incluyen, aunque no de forma limitativa, bolsas solubles en agua, bolsitas y otros recipientes.

## ES 2 330 042 T3

Las bolsas solubles en agua y otros recipientes de este tipo que incorporan la película 10 soluble en agua descrita en la presente memoria pueden ser realizados en cualquier manera adecuada conocida en la técnica. La película 10 soluble en agua puede proporcionarse con resistencia a la solubilidad mejorada antes o después de conformarla en el producto final. En cualquier caso, en ciertas realizaciones es deseable al preparar estos productos que la superficie 12 de la película 10 sobre la cual se distribuye la sal 20 (o la superficie que está situada más cerca de la sal contenida dentro del espesor de la película) forme una superficie exterior del producto.

Existen una serie de procesos para fabricar bolsas solubles en agua. Estos incluyen, aunque no de forma limitativa, procesos conocidos en la técnica como: procesos FFS (form fill seal) en vertical, procesos FFS (form fill seal) en horizontal y formación de las bolsas en moldes sobre la superficie de un tambor circular. En los procesos FFS (form fill seal) en vertical se forma un tubo vertical plegando una película. El extremo inferior del tubo es precintado para formar una bolsa abierta. Esta bolsa se llena parcialmente dejando un espacio superior. La parte superior de la bolsa abierta es después precintada para cerrar la bolsa y para formar la siguiente bolsa abierta. La primera bolsa es después cortada y se repite el proceso. Las bolsas formadas de esta forma tienen habitualmente forma de almohada. Los procesos FFS (form fill seal) en horizontal utilizan una matriz que tiene una serie de moldes en la misma. En los procesos FFS (form fill seal) en horizontal, se coloca una película en la matriz y se forman bolsas abiertas en estos moldes, los cuales después pueden ser llenados, cubiertos con otra capa de película y precintados. En el tercer proceso (formación de bolsas en moldes sobre la superficie de un tambor circular), se hace circular una película sobre el tambor y se forman bolsas que pasan por debajo de una máquina llenadora para llenar las bolsas abiertas. El llenado y precintado se produce en el punto máximo (más alto) del círculo descrito por el tambor, p. ej. de forma típica, el llenado se realiza justo antes de que el tambor rotatorio comience el movimiento circular descendente y el precintado justo después de que el tambor comience su movimiento descendente.

En cualquiera de los procesos que implican una etapa de formar bolsas abiertas, la película puede inicialmente ser moldeada o formada en forma de una bolsa abierta mediante termoconformado, conformación al vacío o ambos. El termoconformado implica calentar el molde y/o la película aplicando calor en cualquier manera conocida tal como poner en contacto el molde con un elemento calefactor, o soplando aire caliente o utilizando lámparas calefactoras para calentar el molde y/o la película. En el caso del conformado al vacío, el vacío se utiliza para ayudar a introducir la película en el molde. En otras realizaciones, pueden combinarse las dos técnicas para formar bolsas, por ejemplo, la película puede ser formada en bolsas abiertas mediante conformado al vacío y puede proporcionarse calor para facilitar el proceso. Después las bolsas abiertas se llenan con la composición que debe estar contenida en las mismas.

A continuación las bolsas abiertas llenas se cierran, lo cual se puede llevar a cabo mediante cualquier método. En algunos casos, como en los procesos de conformación de bolsas en sentido horizontal, el cierre se realiza alimentando continuamente un segundo material o película, tal como una película soluble en agua, sobre y en la banda de bolsas abiertas, y después precintando la primera película y la segunda película juntas. El segundo material o película puede comprender la película 10 soluble en agua descrita en la presente memoria. Puede ser deseable que la superficie de la segunda película sobre la cual se distribuye la sal (o que está situada más cerca de la sal contenida dentro del espesor de la película) esté orientada de manera que forme una superficie exterior de la bolsa.

En este proceso, la primera y la segunda películas están de forma típica precintadas en la zona entre los moldes y, por tanto, entre las bolsas que se forman en moldes adyacentes. El precintado se puede realizar mediante cualquier método. Los métodos de precintado incluyen termosellado, soldadura con disolvente y sellado con disolvente o en húmedo. Las bandas precintadas de bolsas pueden después ser cortadas con un dispositivo cortante para cortar y separar las bolsas de la banda entre sí para formar bolsas separadas. Los procesos de formación de bolsas solubles en agua se describen en más detalle en US-09/994.533 y US-2002/0169092 A1, publicada en nombre de Catlin y col.

### *Artículos de fabricación*

La presente invención puede también incluir artículos fabricados (o "artículos") o productos que comprenden una composición de producto y una película soluble en agua, que puede ser conformada en un recipiente, tal como una bolsa, una bolsita, una cápsula, un receptáculo, etc. para contener la composición de producto. La superficie de la película soluble en agua con la sal distribuida más próxima en la misma puede utilizarse para formar una superficie exterior del recipiente. La película soluble en agua puede formar al menos una parte de un recipiente que proporciona una dosis unitaria de la composición de producto.

Para simplificar, los artículos de interés de la presente invención se describirán en términos de bolsas solubles en agua, aunque debe entenderse que la discusión en la presente memoria también es aplicable a otros tipos de recipientes.

Las bolsas formadas por los anteriores métodos pueden tener cualquier forma y tamaño adecuados para contener la composición contenida en la misma hasta que se desee liberar la composición de la bolsa soluble en agua, por ejemplo mediante inmersión en agua de la bolsa soluble en agua. Las bolsas pueden comprender un compartimento o dos o más compartimentos (es decir, las bolsas pueden ser bolsas multicompartmentales). En una realización, la bolsa soluble en agua puede tener dos o más compartimentos que están en una relación generalmente superpuesta y la bolsa comprende paredes exteriores superior e inferior generalmente opuestas, paredes laterales a modo de reborde formando las caras de la bolsa y una o más paredes divisorias internas separando diferentes compartimentos entre sí. Si la composición contenida en las bolsas comprende diferentes formas o componentes, los diferentes componentes de la composición

## ES 2 330 042 T3

pueden estar contenidos en diferentes compartimentos de la bolsa soluble en agua y pueden estar separados entre sí por una barrera de material soluble en agua.

Las bolsas u otros recipientes pueden contener una dosis unitaria de una o más composiciones para usar como composiciones detergentes para lavado de ropa, composiciones detergentes para lavavajillas, limpiadores de superficies duras, quitamanchas, mejoradores de tejidos y/o suavizantes de tejidos y nuevas formas de productos en las que el contacto con pequeñas cantidades de agua podría crear una disolución prematura de la bolsa, un escape no deseado de la bolsa y/o una adhesión no deseable entre las bolsas. Las composiciones en las bolsas pueden estar en cualquier forma adecuada incluyendo, aunque no de forma limitativa: líquidos, geles líquidos, geles, pastas, cremas, sólidos, gránulos, polvos, etc. Los diferentes compartimentos de las bolsas multicompartimentales pueden utilizarse para separar ingredientes incompatibles. Por ejemplo, puede ser deseable separar blanqueadores y enzimas en compartimentos separados. Otras formas de realizaciones multicompartimentales pueden incluir un compartimento que contiene polvo junto con un compartimento que contiene líquido. Otros ejemplos de bolsas solubles en agua multicompartimentales se describen en US-6.670.314 B2, Smith y col.

Las bolsas solubles en agua pueden ser introducidas en cualquier solución acuosa adecuada (tal como agua caliente o fría), tras lo cual el material en forma de película soluble en agua que forma las bolsas solubles en agua se disuelve para liberar el contenido de las bolsas. La película y las bolsas descritas en la presente memoria pueden ser solubles o dispersables en agua y tienen una solubilidad en agua de al menos aproximadamente 50%, de forma alternativa de al menos aproximadamente 75% o incluso de al menos aproximadamente 95%, en peso. La solubilidad de la película y las bolsas puede ser medida con un método que consiste en añadir una pieza de película o una de las bolsas (incluida la película que la comprende) a agua destilada, agitar vigorosamente el agua destilada que contiene la película o la bolsa utilizando un agitador magnético y filtrar el agua que contiene la película o bolsa utilizando un filtro de vidrio con un tamaño de poro máximo de 0,02 mm (20 micrómetros). Después se compara el peso seco de material recogido en el filtro con el peso de la muestra inicial y se expresa como porcentaje.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a alcanzar una comprensión completa de la invención. Se entenderá que la invención no se limita a los ejemplos o a los procedimientos, materiales, porcentajes y condiciones presentados en la misma, sino que estos son simplemente ilustrativos. Salvo que se indique lo contrario, los porcentajes son en peso.

#### Ejemplo 1

*Proporcionar una bolsa realizada con una película soluble en agua con resistencia a la solubilidad mejorada*

En este ejemplo se proporciona una bolsa soluble en agua prefabricada realizada a partir de una película soluble en agua con resistencia a la solubilidad mejorada antes de ser sumergida en agua. Esto se realiza aplicando una capa antiadherente a la superficie exterior de la película de la bolsa con una sal.

Se adquiere una bolsa soluble en agua comercial que contiene una dosis unitaria de detergente líquido para lavado de ropa conocido como ARIEL® Liqitabs™ de The Procter & Gamble Company en Europa. El contenido de la bolsa soluble en agua ARIEL® Liqitabs™ se encuentra dentro de una película soluble en agua que comprende al menos algunos PVOH.

A la superficie exterior de la bolsa soluble en agua ARIEL® Liqitabs™ se aplica un polvo de sulfato de sodio que pasa a través de tamices de número 120 ó 270. La cantidad de sal añadida a la película soluble en agua puede ser expresada en términos de la cantidad de sal añadida sobre la película como porcentaje del peso inicial de la película (antes de añadir la sal). La cantidad de sal que se agrega a la película está entre aproximadamente 2,5% y aproximadamente 7%, del peso inicial de la película. En la Tabla 2 se muestra la resistencia a la solubilidad mejorada cuando entra en contacto con pequeñas cantidades de agua de tres conjuntos de muestras creados de esta manera. Si las muestras se describen como “deformadas”, entonces se deforman pero no presentan fugas.

#### Ejemplo 2

*Proporcionar una bolsa realizada a partir de una película soluble en agua con resistencia a la solubilidad mejorada*

En este ejemplo se proporciona una bolsa soluble en agua realizada a partir de una película soluble en agua con resistencia a la solubilidad mejorada antes de ser sumergida en agua. Esto se realiza disolviendo al menos parcialmente la superficie exterior de la película soluble en agua y después aplicando una capa antiadherente a la misma con una sal.

Se obtiene otra bolsa soluble en agua ARIEL® Liqitabs™ que contiene una dosis unitaria de detergente líquido para lavado de ropa. La superficie exterior de la bolsa soluble en agua ARIEL® Liqitabs™ se humedece y disuelve hasta la mitad de la profundidad de la película aplicando agua a la superficie de la película con un medio humectante (p. ej. una esponja húmeda, nebulización de agua o pulverización de agua). A la superficie exterior humedecida de la bolsa se aplica después polvo de sulfato de sodio con un tamaño de partículas promedio inferior o igual a aproximadamente

## ES 2 330 042 T3

0,15 mm (150 micrómetros). Después se deja secar la bolsa hasta que la superficie esté seca al tacto. Se retira el exceso de sulfato de sodio limpiando la superficie de la bolsa soluble en agua con una toallita resultando completa la formación de la bolsa con sal integrada en la superficie exterior.

5 También pueden utilizarse las mismas etapas descritas en los ejemplos 1 y 2 anteriores para proporcionar una bolsa multicompartimental soluble en agua realizada a partir de una película soluble en agua con resistencia a la solubilidad mejorada. Esto puede realizarse de la misma manera descrita en los Ejemplos 1 y 2 en una bolsa multicompartimental soluble en agua, tal como una bolsa multicompartimental soluble en agua CASCADE® ActionPac™ que contiene una dosis unitaria de detergente para lavavajillas adquirida a The Procter & Gamble Company en EE.UU.

10 Ejemplo 3

### *Formación de una película multicapa soluble en agua*

15 En este ejemplo se forma una película multicapa soluble en agua que comprende dos capas. Se preparan dos soluciones utilizando la película M8630™ de MonoSol. La película M8630™ de MonoSol se disuelve en agua desionizada a 75-80°C para formar una solución. Las dos soluciones comprenden: una solución que no contiene sal (solución 1) y una solución que contiene sulfato de sodio (solución 2). Las composiciones de estas soluciones se describen en la Tabla 1.

20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

TABLA 1  
*Composición de las soluciones*

Material	Solución 1 Peso (g)	Solución 2 Peso (g)
Película M8630™	254,78	228,20
Sulfato de sodio	0	10,68
Agua	917,2	936,02
Total	1171,98	1174,90

Utilizando una máquina GARDCO™ Automatic Drawdown comercializada por Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, FL, EE.UU., con una varilla de moldeo nº 26 y una velocidad de moldeo de 6,0, se moldea la solución 2 en una película sobre una placa de vidrio o portaobjetos. Tras el moldeo, el portaobjetos se coloca en un horno a 74°C (165°F) durante 20 minutos. Después de 20 minutos a 74°C (165°F), el portaobjetos es retirado del horno y colocado de nuevo sobre la máquina GARDCO™ Automatic Drawdown. El espesor de este primer moldeo es de aproximadamente 0,02 mm (20 micrómetros).

Utilizando una varilla de moldeo nº 42/76 y una velocidad de moldeo de 12,4, se moldea la solución 1 en una película sobre la película del portaobjetos obtenida con la solución 2. El portaobjetos es después colocado en un horno a 74°C (165°F) durante una hora. Después de una hora, el portaobjetos con las capas de material de moldeo soluble en agua sobre el mismo es retirado del horno y colocado en una habitación a 21°C con 40% HR durante 24 horas para obtener una película multicapa. El espesor resultante de la película multicapa final es de aproximadamente 0,072 mm (72 micrómetros).

La película soluble en agua formada según la presente invención puede utilizarse como un material en forma de bolsa para formar cualquier recipiente adecuado (tal como una bolsa soluble en agua) que contenga cualquier composición de producto adecuada.

### *Método de ensayo de resistencia a la gotícula de agua -- Ensayo de fuga*

El ensayo de resistencia a la gotícula de agua se realiza:

- a) proporcionando una bolsa soluble en agua;
- b) aplicando una gotícula de agua de 0,001 a 0,01 ml a temperatura ambiente al centro de una de la superficies exteriores de la bolsa soluble en agua;
- c) esperando 10 minutos y
- d) determinando si la bolsa soluble en agua presenta fugas.

## ES 2 330 042 T3

### *Ensayo de adhesión entre bolsas*

El ensayo de adhesión entre bolsas se realiza:

- 5 a) proporcionando una bolsa soluble en agua problema;
- b) aplicando una gotícula de agua de 0,03 ml a temperatura ambiente al centro de la superficie exterior de la película de la bolsa soluble en agua problema;
- 10 c) proporcionando una bolsa soluble en agua que no comprenda la película soluble en agua descrita en la presente memoria (una bolsa de control “sin sal”);
- d) colocando la bolsa soluble en agua sin sal encima de la zona humedecida de la superficie de la bolsa soluble en agua problema;
- 15 e) esperando 10 segundos; y
- f) levantando la bolsa soluble en agua sin sal seis pulgadas (15 cm); y
- 20 g) determinando si la bolsa soluble en agua problema se pega a la bolsa soluble en agua sin sal.

Todas las pruebas se realizan en las condiciones convencionales de laboratorio, salvo que se indique lo contrario.

25 La Tabla 2 muestra los resultados de un ensayo de resistencia a la gotícula de agua para una bolsa de lavado de ropa con líquido comercial (tal como ARIEL® Liquitabs™ adquirida a The Procter & Gamble Company en Europa). Los pesos adicionales de sal se presentan como porcentaje de peso de la película. Los resultados indican que las bolsas solubles en agua son resistentes a la disolución prematura de la bolsa, a los escapes no deseados de la bolsa y/o a la adhesión no deseable entre bolsas dado que las bolsas solubles en agua con sal muestran una reducción superior al  
30 75% de los escapes inmediatos con respecto a las bolsas solubles en agua sin sal.

TABLA 2

*Ensayos de resistencia a la gotícula de agua*

35

Muestra	1	2	3
Sin sal	Con goteo	Con goteo	Con goteo
7,0% en peso de sal, tamiz n° 120	Deformada	Deformada	Deformada
45 4,0% en peso de sal, tamiz n° 120	Con goteo	Deformada	Deformada
50 2,5% en peso de sal, tamiz n° 120	Deformada	Deformada	Con goteo
7,0% en peso de sal, tamiz n° 270	Deformada	Deformada	Deformada
55 4,0% en peso de sal, tamiz n° 270	Deformada	Deformada	Deformada
60 2,5% en peso de sal, tamiz n° 270	Deformada	Con goteo	Con goteo
4,0% en peso, secado por pulverización (n° 120)	Deformada	Deformada	Deformada
65 7,0% en peso, secado por pulverización (n° 120)	Deformada	Deformada	Deformada

## ES 2 330 042 T3

También se ha observado que la aplicación de una capa antiadherente de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reduce la adhesión entre bolsas. Cuando se aplica una gotícula de agua de 0,03 ml a la superficie de una primera bolsa soluble en agua sin sal (es decir CASCADE® ActionPac™ de The Procter & Gamble Company, EE.UU.) y después se coloca una segunda bolsa soluble en agua sin sal encima de la primera bolsa soluble en agua sin sal durante 10 segundos, las dos bolsas solubles en agua sin sal se unen tan fuertemente que no pueden ser separadas sin desgarrar el material de la bolsa soluble en agua o la película soluble en agua. Cuando se realiza este mismo procedimiento con bolsas solubles en agua con sal, las bolsas solubles en agua con sal no se adhieren o pueden ser separadas fácilmente mediante agitación.

La presente invención puede proporcionar numerosas ventajas además de proporcionar la película con resistencia a la solubilidad cuando entra en contacto con pequeñas cantidades de agua. La adición de sal a la película puede permitir la fabricación de películas más finas y/o películas con mayor solubilidad cuando son sumergidas en agua, dado que ya no es tan necesario diseñar las películas con un espesor adicional para proporcionar resistencia a la solubilidad al entrar en contacto con pequeñas cantidades de agua. Al proporcionar películas que tienen resistencia a la solubilidad cuando entran en contacto con pequeñas cantidades de agua en la manera descrita en la presente memoria se mantienen las propiedades físicas (p. ej., solubilidad, flexibilidad, extensibilidad y similares) y las propiedades estéticas (p. ej., transparencia o translucencia, si es transparente o traslúcida) y también se mantienen estas propiedades al envejecer las películas. Debe entenderse, sin embargo, que la invención(es) descrita(s) en las reivindicaciones no necesitan proporcionar ninguna de estas ventajas salvo que se especifique en particular en las mismas.

La descripción de todas las patentes, solicitudes de patente (y cualquier patente que se expida sobre las mismas, así como cualquiera de las solicitudes de patente extranjera publicada correspondiente) y las publicaciones mencionadas en esta descripción se incorporan como referencia en la presente memoria. Sin embargo, no se admite expresamente que ninguno de los documentos incorporados como referencia en esta memoria enseñe o describa la presente invención.

Debe entenderse que cada limitación numérica máxima mencionada a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá toda limitación numérica inferior como si dichas limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente indicadas en la presente memoria. Todos los valores límite mínimos mencionados a lo largo de la presente memoria descriptiva incluirán cualquier valor límite superior, como si dichos valores límite superiores estuvieran expresamente escritos en la presente memoria. Cada intervalo mencionado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá cualquier intervalo numérico más pequeño comprendido en este intervalo numérico más amplio, como si dichos intervalos más pequeños estuvieran expresamente escritos en la presente memoria.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para preparar una película soluble en agua que es resistente a la solubilidad antes de ser sumergida en agua, en donde la película tiene una primera superficie, una segunda superficie y un espesor entre la primera y la segunda superficies, la película comprende una composición filmógena soluble en agua que comprende al menos algo de poli(alcohol vinílico) y una sal que está distribuida más cerca de al menos una de la primera y la segunda superficies que por el espesor de la película soluble en agua, en donde dicho método comprende las etapas de:

10 (a) formar una película soluble en agua que comprende al menos algo de poli(alcohol vinílico) y tiene una primera superficie y una segunda superficie; y

(b) aplicar una sal a al menos una de dichas superficies de dicha película; en donde dicha sal comprende entre 0,5% y 15% del peso de dicha película.

15 2. El método de la reivindicación 1, en donde aplicar incluye distribuir sobre, distribuir adyacente a, incorporar a, distribuir dentro de, distribuir en, colocar en, colocar sobre, distribuir sobre la misma, incorporar en la misma, contener y añadir a la misma.

20 3. El método de las reivindicaciones 1-2, en donde dicha sal se selecciona del grupo que consiste en: un catión o mezclas de cationes seleccionados del siguiente grupo: aluminio, amonio, antimonio, bario, bismuto, cadmio, calcio, cesio, cobre, hierro, litio, magnesio, níquel, potasio, rubidio, plata, sodio, estroncio, cinc y circonio; y un anión o mezclas de aniones seleccionados del siguiente grupo: acetato, sulfato de aluminio, azida, bicarbonato, bisulfato, borohidruro, borooxalato, bromato, bromuro, carbonato, cloruro, clorito, cromato, cianato, cianuro, dicromato, disilicato, ditionato, ferricianuro, ferrocianato, ferrocianuro, fluoruro, fluoroantimoniato, fluoroborato, fluorofosfato, fluorosulfonato, fluorosilicato, hidrógeno carbonato, hidrógeno sulfato, hidrógeno sulfito, hidrógeno cianuro, hidrógeno fosfato, hidrógeno sulfato, hidrosulfato, hidróxido, hidroxiestannato, hipoclorito, hiponitrito, hipofosfito, yodato, yoduro, manganato, meta-aluminato, metaborato, metaperyodato, metasilicato, haluros mixtos, molibdato, nitrato, nitrito, ortofosfato, ortofosfito, ortosilicato, oxalato, oxalatoferato, óxido, perborato, perclorato, permanganato, peróxido, peroxidisulfato, fosfato, polibromuro, policloruro, polifluoruro, poliyoduro, polifosfato, polisulfuro, piro-sulfato, piro-sulfato, sesqui-carbonato, silicato, estannato, sulfamato, sulfato, sulfuro, sulfito, tiocianato o tiosulfato; preferiblemente seleccionados del siguiente grupo: que consiste en: sulfato de sodio, citrato de sodio, tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio, y mezclas de los mismos.

35 4. El método de las reivindicaciones 1-3, en donde dicha sal se aplica en forma de un polvo.

5. El método de las reivindicaciones 1-4, en donde dicha sal se aplica en forma de una solución que es pulverizada sobre dicha al menos una de dichas superficies de dicha película.

40 6. El método de las reivindicaciones 1-5, que también comprende una etapa de humectar al menos una parte de dicha al menos una de dichas superficies de dicha película con un medio humectante para formar una superficie humedecida de dicha película entre las etapas (a) y (b), y en donde la etapa (b) comprende aplicar una sal a dicha superficie humedecida.

45 7. El método de las reivindicaciones 1-6, en donde el método además comprende la etapa de formar productos con dicha película soluble en agua, preferiblemente en donde el producto es una bolsa, bolsita, cápsula, bolsa o recipiente soluble en agua; más preferiblemente en donde el producto está de forma opcional lleno con una o más composiciones.

50

55

60

65

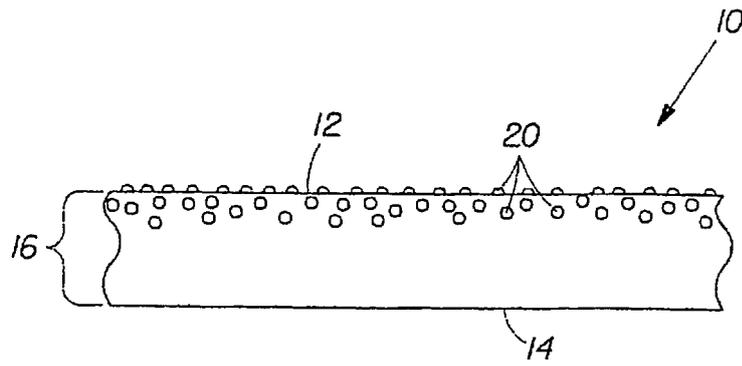


Fig. 1

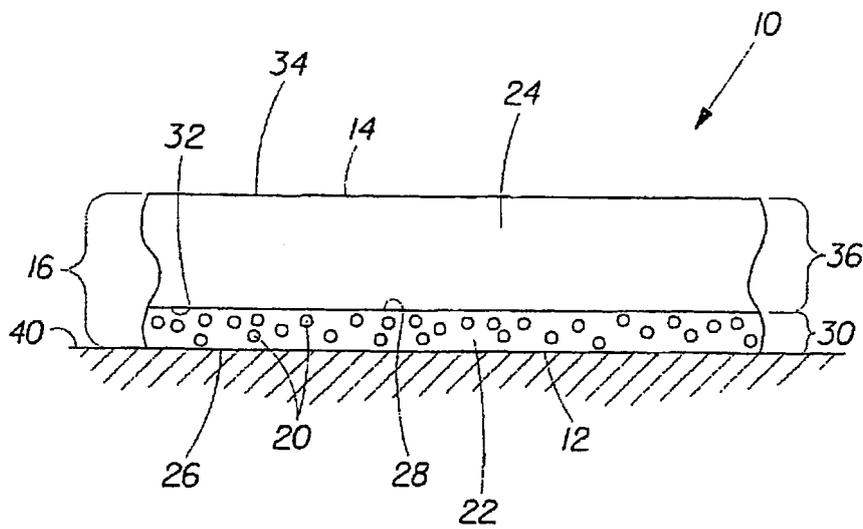


Fig. 2