

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 580 152**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/138 (2006.01)

C08K 5/5317 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07761201 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2016121**

54 Título: **Composición resistente a halógenos**

30 Prioridad:

01.05.2006 US 796378 P

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

19.08.2016

73 Titular/es:

**MONOSOL, LLC (100.0%)
707 E. 80th Place Suite 301
Merrillville, IN 46410, US**

72 Inventor/es:

**VERRALL, ANDREW P. y
GOODRICH, STEPHEN D.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 580 152 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

Composición resistente a halógenos

5 Antecedentes

Campo de la divulgación

10 La divulgación se refiere a una composición formadora de película resistente a halógenos que se puede usar para embalar productos que contienen compuestos halogenados reactivos, tal como productos de tratamiento de agua clorados o bromados. Más particularmente, la divulgación se refiere a una película resistente a halógenos que incluye un polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, un material orgánico oxidable, un agente quelante y un secuestrante de radicales libres.

15 Breve descripción de la tecnología relacionada

Una de las muchas aplicaciones del concepto de embalaje de dosis unitaria que emplea películas solubles en agua es el embalaje de productos de tratamiento de agua, en particular los que contienen cloro y bromo disponibles. Esta configuración facilita los procesos de tratamiento de agua permitiendo que la sustancia química contenida (incluyendo la película de embalaje) se incorpore al proceso sin la necesidad de abrir y tirar la película de embalaje. Por ejemplo, se puede añadir un embalaje de película que contienen una sustancia química desinfectante de piscina directamente al agua de la piscina en el sistema de tratamiento del agua de la piscina.

25 Mientras que el uso de películas solubles en agua es conveniente en aplicaciones que usan estos tipos de sustancias químicas halogenadas reactivas, las películas solubles en agua anteriores muestran limitaciones de compatibilidad cuando se colocan en contacto con ellas. Por ejemplo, el contacto con sustancias químicas cloradas y bromadas que contienen cloro y bromo disponibles durante tan poco como una semana puede decolorar una película no resistente y alterar sus características de solubilidad. Específicamente, las películas se pueden volver solubles en agua caliente solo (es decir, en oposición a ser soluble en agua caliente y fría), o incluso se pueden volver insolubles del todo en agua.

Compendio

35 Un aspecto de la divulgación proporciona una composición formadora de película soluble en agua, resistente a halógenos que incluye un polímero de alcohol polivinílico ("PVOH") soluble en agua, estable en ácido, un material orgánico oxidable, un agente quelante, y un secuestrante de radicales libres.

40 La divulgación proporciona una composición formadora de película resistente a halógenos, que incluye una mezcla de polímero soluble en agua, estable en ácido que comprende alcohol polivinílico que contiene un grupo funcional estabilizante seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfónico, incluyendo sus sales de metales alcalinos; ácido carboxílico, incluyendo sus sales de metales alcalinos; amina; amida; nitrógeno catiónico; y combinaciones de los mismos; un material orgánico oxidable seleccionado del grupo que consiste en polietilenglicol, metoxipolietilenglicol, polipropilenglicol, cualquier azúcar reductor tal como glucosa, fructosa, maltosa, y gliceraldehído, y combinaciones de los mismos; un agente quelante seleccionado del grupo que consiste en ácidos fosfónicos, fosfonatos, polifosfatos, ácidos poliaminocarboxílicos, y combinaciones de los mismos; y un secuestrante de radicales libres seleccionado del grupo que consiste en 4-metoxifenol, hidroquinona, ácido ascórbico, hidroxianisol butilado, ácido mercaptopropiónico, N-acetilcisteína, dimetiltiourea, ditiocarbamato de pirrolidina, hidroxilaminas, cetonas de monoterpénos, y combinaciones de los mismos; en donde la composición resistente a halógeno está opcionalmente en la forma de una película soluble en agua opcionalmente formada en un paquete.

50 Otro aspecto de la divulgación proporciona un artículo preembalado que incluye un componente halogenado reactivo contenido en un embalaje de película soluble en agua formado a partir de una película resistente a halógeno divulgada en el presente documento.

55 Breve descripción de las figuras

Objetos, características y ventajas de la presente divulgación serán aparentes tras leer la siguiente descripción junto con los dibujos/figuras, en las que:

60 La figura 1 es una vista perspectiva de un aparato de prueba usado para determinar los tiempos de disgregación en agua y disolución en agua de muestras de prueba de películas;

La figura 2 es una vista perspectiva de un aparato de prueba y el montaje de prueba que ilustra el procedimiento para determinar la solubilidad en agua de muestras de prueba de películas; y

65 La figura 3 es una vista superior del montaje de la figura 2.

Descripción detallada

Como se usa en el presente documento, los componentes y características de una "composición formadora de película resistente a halógenos" se pueden aplicar tanto a la composición misma como a una película formada de la composición, a menos que se especifique de otra manera. Las composiciones generalmente comprenden un polímero soluble en agua estable en ácido, un material orgánico oxidable, un agente quelante, y un secuestrante de radicales libres. Las películas resultantes tienen características de solubilidad en agua ventajosas después de la exposición prolongada a compuestos halogenados reactivos. Preferiblemente, la composición formadora de película resistente a halógenos es soluble en agua fría (por ejemplo, de 5°C a 30°C, por ejemplo, aproximadamente 10°C).

A menos que se especifique de otra manera, las concentraciones de la composición divulgada en el presente documento se dan en base a peso seco (es decir, sustancialmente libre de agua) del peso total de los componentes (% en peso). El peso seco para la determinación de la concentración incluye el peso de polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, el material orgánico oxidable, el agente quelante, el secuestrante de radicales libres, y cualquier aditivo secundario opcional, pero excluye el peso de cualquier solvente masa (por ejemplo, agua).

Polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido

El polímero formador de película soluble en agua preferido de la divulgación es bien una resina de copolímero de PVOH que es un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y una unidad monomérica que tiene grupos funcionales estables a ácido, o un polímero de PVOH modificado tras la polimerización por un reactivo que tiene grupos funcionales estables en ácido. Los grupos funcionales estables en ácido tienen la función de impartir solubilidad en agua fría al polímero de PVOH, y tienen la propiedad de que la solubilidad en agua impartida no está sustancialmente afectada por si los grupos funcionales estables a ácido están en su forma nativa o en una forma derivada (por ejemplo, en una forma ácida o en una forma de sal de metal alcalino). Esta propiedad de los grupos funcionales estables a ácido contribuye a la capacidad del polímero de PVOH resultante para permanecer soluble en agua después de la exposición prolongada a un medio ácido. El polímero formador de película, soluble en agua preferido es soluble en agua fría (por ejemplo, de 5°C a 30°C, por ejemplo, aproximadamente 10°C).

El polímero de PVOH preferiblemente tiene un grado de hidrólisis, expresado como un porcentaje de unidades de acetato de vinilo convertidas a unidades de alcohol vinílico, de al menos el 90% y más preferiblemente de al menos aproximadamente el 94%.

El polímero de PVOH soluble en agua, estable en ácido tiene una viscosidad en solución acuosa al 4% a 20°C en un intervalo de 5 cP a 40 cP, y más preferiblemente en un intervalo de 10 cP a 20 cP.

Los grupos funcionales estables en ácido adecuados incluyen ácidos sulfónicos (incluyendo sus sales metálicas alcalinas), ácidos carboxílicos (incluyendo sus sales metálicas alcalinas), grupos amino, grupos amido, y grupos de nitrógeno catiónico. El polímero de PVOH puede incluir más de un tipo de grupo funcional estable en ácido. Los grupos funcionales estables en ácido preferidos son ácidos sulfónicos y sulfonatos metálicos alcalinos.

Los grupos funcionales estables en ácido se pueden integrar en un copolímero de PVOH por copolimerización de acetato de vinilo con un comonomero de vinilo que contiene uno o más de los grupos funcionales en ácido. Los ejemplos de comonomeros adecuados incluyen ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido etilensulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (SAMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilacético, ácido acrílico, ácido metacrílico, alilamina, N-vinilformamida, vinilpiridina, y dimetilaminoetil vinil éter.

Alternativamente, los grupos funcionales estables en ácido se pueden insertar en una cadena de PVOH existente con una acetalización tras la polimerización u otra reacción tal como esterificación o eterificación. Las reacciones de acetalización son preferidas. Los ejemplos de reactivos adecuados para impartir funcionalidad de ácido sulfónico o sulfonato tras la polimerización a través de acetalización incluyen ácido benzaldehído 2-sulfónico, ácido benzaldehído 2,4-disulfónico y sus sales de sodio.

Como se usa en el presente documento, el término "alcohol polivinílico sustituido con un grupo funcional estabilizante" se refiere a un polímero que es el resultado de cualquier proceso adecuado para impartir funcionalidad adicional a la cadena de polímero de PVOH, incluyendo cualquiera de los dos métodos descritos anteriormente. Específicamente, abarca un polímero producido bien por la copolimerización de acetato de vinilo con un comonomero de vinilo apropiado o la derivación tras la polimerización de la cadena de polímero de PVOH, o una combinación de los mismos.

Independientemente de cómo se confiere, el nivel preferido de incorporación de la sustancia química que contiene el grupo funcional estable en ácido en el polímero de PVOH está preferiblemente en un intervalo del 1% molar al 20% molar, y más preferiblemente en un intervalo del 2,5% molar al 10% molar relativo al número total de unidades de

monómero en las cadenas poliméricas. El nivel particular de incorporación depende del grupo funcional estable en ácido (por ejemplo, ácido sulfónico, ácido carboxílico) mismo y la estructura molecular que une el grupo funcional a la cadena de polímero de PVOH. Específicamente, el nivel de incorporación preferiblemente se selecciona para impartir solubilidad en agua fría a la película final (que resulta de niveles relativamente más altos de incorporación) mientras se mantienen las propiedades estructurales y mecánicas del polímero PVOH base (que resulta de niveles relativamente más bajos de incorporación). La película final preferiblemente es soluble en agua fría de modo que una película de 75 µm formada a partir del polímero de PVOH estable en ácido tiene un tiempo de disgregación inicial (es decir, antes de cualquier almacenamiento y/o contacto extendido con una composición halogenada) de menos de aproximadamente 30 segundos cuando se mide a 10°C, y más preferiblemente menos de aproximadamente 20 segundos. Por ejemplo, el nivel preferido de incorporación es aproximadamente 4% molar cuando la sustancia química que contiene el grupo funcional estable en ácido es SAMPS como un comonómero, aproximadamente el 8% molar cuando la sustancia química que contiene el grupo funcional estable en ácido es el reactivo de acetalización sal sódica del ácido benzaldehído 2-sulfónico, aproximadamente el 5% molar cuando la sustancia que contiene el grupo funcional estable en ácido es ácido itacónico como comonómero.

La concentración del polímero de PVOH soluble en agua, estable en ácido en la composición está preferiblemente en un intervalo del 60% en peso al 75% en peso.

Material orgánico oxidable

Puesto que el polímero de PVOH soluble en agua, estable en ácido es susceptible a oxidación tras ponerse en contacto un material halogenado con halógeno libre presente (es decir, un material halogenado reactivo), la composición formadora de película resistente a halógenos incluye un material orgánico oxidable que se oxida fácil y preferentemente relativo al polímero de PVOH. Los materiales orgánicos oxidables adecuados incluyen, pero no están limitados a, poliéteres tal como polietilenglicol ("PEG"), derivados de PEG (por ejemplo, metoxipolietilenglicol ("MPEG")), polipropilenglicol ("PPG"), azúcares reductores tal como glucosa, fructosa, maltosa y gliceraldehído, y combinaciones de los anteriores. Los materiales orgánicos oxidables preferidos son polietilenglicoles, más preferidos son polietilenglicoles que son sólidos a temperatura ambiente (por ejemplo, PEG que tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 900 dalton, MPEG que tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 750 dalton, y mezclas de los mismos), y particularmente preferido es PEG que tiene un peso molecular de aproximadamente 3350 dalton.

La concentración del material orgánico oxidable es preferiblemente al menos aproximadamente el 2% en peso y más preferiblemente al menos aproximadamente el 3% en peso. La concentración del material orgánico oxidable es preferiblemente no más de aproximadamente el 20% en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente el 10% en peso. Los intervalos contemplados para la concentración del material orgánico oxidable incluyen del 2% en peso hasta el 10% en peso, por ejemplo, aproximadamente el 5% en peso.

Agente quelante

Puesto que la oxidación del polímero de PVOH puede estar catalizada por iones metálicos traza, la composición formadora de película resistente a halógenos incluye un agente quelante estable en cloro para unir los iones metálicos libres y de esta manera inhibir la catálisis por los iones metálicos libres. Los agentes quelantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, ácidos fosfónicos, fosfonatos, polifosfatos, ácidos poliaminocarboxílicos (por ejemplo, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), y NTA (ácido nitrilotriacético)), y mezclas de los mismos. Un agente quelante preferido es ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-fosfónico, que está comercialmente disponible como una solución acuosa al 60% en peso con el nombre de DEQUEST 2010 (disponible de Solutia, Inc., St. Louis, Misuri).

La concentración del agente quelante es preferiblemente al menos aproximadamente el 0,05% en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente el 0,07% en peso. La concentración del agente quelante preferiblemente no es más de aproximadamente el 0,2% en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente el 0,15% en peso. Los intervalos contemplados para la concentración del agente quelante incluyen del 0,05% en peso al 0,2% en peso, y del 0,07% en peso al 0,15% en peso, por ejemplo, aproximadamente el 0,1% en peso.

Secuestrante de radicales libres

Sin pretender estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que el mecanismo de oxidación de PVOH implica radicales libres reactivos, incluyendo radicales libres de cloro, que extraen átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo de PVOH. Se cree que se forman así grupos carbonilo en el esqueleto del polímero, así como entrecruzamientos intermoleculares entre cadenas de polímero. Por tanto, la composición formadora de película resistente a halógenos opcionalmente incluye un secuestrante de radicales libres para reaccionar preferentemente con los radicales libres, inhibiendo de esta manera estas reacciones. Los secuestrantes de radicales libres adecuados incluyen, pero no están limitados a, 4-metoxifenol ("MEHQ"), hidroquinona, ácido ascórbico, hidroxianisol butilado ("BHA"), tioles (por ejemplo, ácido mercaptopropiónico y N-acetilcisteína), dimetiltiourea, ditiocarbamato de

pirrolidina, hidroxilaminas, cetonas de monoterpenos, y mezclas de los mismos. Un secuestrante de radicales libres preferido es MEHQ.

La concentración del secuestrante de radicales libres es preferiblemente al menos aproximadamente el 0,1% en peso, y más preferiblemente al menos aproximadamente el 1% en peso. La concentración del secuestrante de radicales libres preferiblemente no es más de aproximadamente el 5% en peso, y más preferiblemente no más de aproximadamente el 4% en peso. Los intervalos contemplados para la concentración del secuestrante de radicales libres incluyen del 0,1% en peso al 5% en peso, y del 1% en peso al 4% en peso, por ejemplo, aproximadamente el 3% en peso.

Aditivos

La composición formadora de película resistente a halógenos puede opcionalmente incluir aditivos secundarios tal como plastificantes, lubricantes y tensioactivos. Los tensioactivos convenientes, que representan materiales orgánicos fácilmente oxidables adicionales, son ésteres de polioxietileno sorbitano de ácidos grasos (por ejemplo, tensioactivos TWEEN) y copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno (por ejemplo, tensioactivos PLURONIC). Se pueden incluir uno o más aditivos secundarios a cualquier concentración que no afecte materialmente la solubilidad en agua y preferiblemente también la integridad física de la estructura (por ejemplo, película) resultante de la composición. Las concentraciones típicamente conocidas y usadas en la técnica de películas solubles en agua, especialmente película de embalaje solubles en agua, se contemplan para uso.

Composición formadora de película resistente a halógenos

Una película resistente a halógenos preferiblemente se prepara por el moldeado en solución de una mezcla acuosa (por ejemplo, solución) del polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, material orgánico oxidable, agente quelante, secuestrante de radicales libres, y cualquier aditivo secundario. La película resultante puede tener cualquier espesor adecuado, por ejemplo, en un intervalo de 40 μm a 50 μm .

El proceso de formar, rellenar, y sellar un paquete hecho de una película generalmente se conoce en la técnica. Durante un tipo de proceso de embalaje, la película resistente a halógeno se da forma en un paquete, el paquete se rellena con una composición que contiene halógeno reactivo de modo que la composición que contiene halógeno esté en contacto directo con la película, y después el paquete sella con calor. Las composiciones que contienen halógeno reactivo de ejemplo incluyen productos de tratamiento de agua tal como ácido tricloroisocianúrico, ácido dicloroisocianúrico, y sus sales de sodio y potasio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, N,N-diclorohidantoína, N,N-dibromohidantoína, y N-cloro-N-bromo-5,5-dimetilhidantoína. Una vez en esta forma, el paquete de película que contiene la composición halogenada se puede almacenar durante un periodo de al menos varios meses en condiciones climáticas variables sin una pérdida apreciable de su carácter soluble en agua.

Las películas solubles en agua convencionales hechas de alcohol polivinílico pueden tener limitaciones cuando se usan para formar paquetes para sustancias químicas halogenadas reactivas, por ejemplo, en que las sustancias químicas halogenadas pueden desteñir y limitar la solubilidad de la película después de exposición prolongada. Por ejemplo, cloro y bromo libres pueden oxidar el PVOH, haciéndolo insoluble y produciendo que se decolore. De forma similar, cuando la solubilidad en agua de la película está impartida por un homopolímero de PVOH parcialmente hidrolizado, el medio ácido creado por el contenido del paquete halogenado (por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido hipocloroso) puede aumentar el nivel de hidrólisis de los homopolímeros de PVOH, limitándolo de esta manera a solubilidad en agua caliente. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría particular, también se cree que las películas de PVOH se pueden volver más insolubles en agua como resultado de la formación de entrecruzamientos intermoleculares inducidos por la extracción de un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo en presencia de radicales reactivos en el contenido del paquete halogenado.

Las composiciones descritas en el presente documento son útiles como artículos solubles en agua, resistentes a halógenos, incluyendo películas que se pueden usar para embalar ingredientes tal como productos de tratamiento de agua. En una clase de formas de realización, una película formada a partir de la composición se caracteriza por un aumento relativamente pequeño en tiempo de disgregación y/o disolución en agua (es decir, el cambio relativo en el tiempo de disgregación y/o disolución entre los estados inicial y final después del contacto con un compuesto halogenado reactivo durante una cantidad de tiempo establecida).

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disolución de no más del 50%, más preferiblemente de no más del 15%, y lo más preferiblemente de no más del 10% cuando una película de 50 μm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 38°C y humedad relativa del 85% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa la película de 50 μm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disolución absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 90 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 30 segundos, por ejemplo, aproximadamente 27 segundos.

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disgregación de no más del 50%, y más preferiblemente de no más del 30%, cuando una película de 50 µm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 38°C y humedad relativa del 85% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa, la película de 50 µm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disgregación absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 30 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 15 segundos, por ejemplo, aproximadamente 14 segundos.

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disolución de no más del 50%, más preferiblemente de no más del 15%, y lo más preferiblemente de no más del 10% cuando una película de 50 µm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 38°C y humedad relativa del 10% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa la película de 50 µm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disolución absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 90 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 30 segundos, por ejemplo, aproximadamente 29 segundos.

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disgregación de no más del 50%, más preferiblemente no más del 15%, y lo más preferiblemente de no más del 10%, cuando una película de 50 µm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 38°C y humedad relativa del 10% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa, la película de 50 µm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disgregación absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 30 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 15 segundos, por ejemplo, aproximadamente 12 segundos.

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disolución de no más del 50%, y más preferiblemente de no más del 30% cuando una película de 50 µm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 23°C y humedad relativa del 50% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa la película de 50 µm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disolución absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 90 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 35 segundos, por ejemplo, aproximadamente 34 segundos.

La composición formadora de película, resistente a halógenos preferiblemente se caracteriza por un aumento en el tiempo de disgregación de no más del 50%, más preferiblemente no más del 15%, y lo más preferiblemente de no más del 10%, cuando una película de 50 µm formada de la composición se almacena en contacto con una composición halogenada reactiva que incluye dicloroisocianurato de sodio al 56% en peso como el ingrediente activo durante 28 días a 23°C y humedad relativa del 50% y después se mide en agua a 10°C. En la misma forma de realización o una alternativa, la película de 50 µm almacenada y medida en estas condiciones tiene un tiempo de disgregación absoluto de preferiblemente no más de aproximadamente 60 segundos, más preferiblemente no más de aproximadamente 30 segundos, y lo más preferiblemente no más de aproximadamente 15 segundos, por ejemplo, aproximadamente 9 segundos.

Varias formas de realización de la composición formadora de película resistente a halógeno descrita en el presente documento pueden dar opcionalmente una o más ventajas. Por ejemplo, la composición descrita en el presente documento puede proporcionar una película que es conveniente para dar forma y rellenar con un producto de tratamiento de agua. Los productos de tratamiento de agua adecuados incluyen sustancias químicas desinfectantes de piscinas y spa que contienen halógenos, en particular cloro y bromo. Una vez formada en un paquete que contiene las composiciones halogenadas, se puede diseñar una película para que retenga su carácter soluble en agua lo largo de periodos extendidos y en condiciones climáticas variables.

Método para la determinación de la solubilidad en agua de la película

El siguiente procedimiento de prueba describe, con referencia a las figuras 1-3, un método objetivo para caracterizar la solubilidad en agua de una muestra de prueba de película. El método implica la determinación de los tiempos de disgregación y disolución de la muestra de prueba de la película antes de y después de contacto prolongado con una composición halogenada. Como se usa en el presente documento, los términos "aumento en el tiempo de disgregación" y "aumento en el tiempo de disolución" indican el cambio relativo en el tiempo de disgregación/disolución cuando se compara el tiempo de disgregación/disolución después de alguna duración de almacenamiento establecida (por ejemplo, 28 días en condiciones climáticas específicas con la película de prueba

en contacto con la composición halogenada) respecto al tiempo de disgregación/disolución antes del almacenamiento y contacto con una composición halogenada.

Aparato y materiales

- 5 Vaso de precipitado de 600 ml **12**
- Agitador magnético **14** (Modelo Labline No. 1250 o equivalente)
- Varilla agitadora magnética **16** (5 cm)
- Termómetro (de 0°C a 100°C, ±1°C)
- 10 Plantilla, acero inoxidable (3,8 cm x 3,2 cm)
- Cronómetro (hasta 300 segundos, preciso hasta el segundo más próximo)
- Marco de diapositivas de 35 mm Polaroid **20** (o equivalente)
- Soporte para marco de diapositivas de 35 mm MonoSol **25** (o equivalente, véase la figura 1)
- 15 Agua destilada

Procedimiento de prueba

1. Cortar tres especímenes de una muestra de película de espesor conocido (por ejemplo, 50 µm) usando la
- 20 plantilla de acero inoxidable (es decir, espécimen de 3,8 cm x 3,2 cm). Si se corta de una red de película, los especímenes se deben cortar de áreas de la red homogéneamente especiadas a lo largo de la dirección transversal de la red.
2. Encerrar cada espécimen en un marco de diapositivas de 35 mm **20**.
3. Llenar el vaso de precipitado **12** con 500 ml de agua destilada. Medir la temperatura del agua con termómetro y, si es necesario, calentar o enfriar el agua para mantener una temperatura constante (por ejemplo, 10°C/50°F).
- 25 4. Marcar la altura de la columna de agua. Colocar el agitador magnético **14** en la base **27** del soporte **25**. Colocar el vaso de precipitado **12** sobre el agitador magnético **14**, y añadir la varilla agitadora magnética **16** al vaso de precipitados **12**, encender el agitador **14**, y ajustar la velocidad de agitación hasta que se desarrolla un vórtice que es aproximadamente un quinto de la altura de la columna de agua. Marcar la profundidad del vórtice.
- 30 5. Asegurar el marco de diapositiva de 35 mm **20** en la pinza de cocodrilo **26** del soporte para marco de diapositivas de 35 mm MonoSol **25** (figura 1) de modo que el extremo largo **21** del marco de diapositiva **20** esté paralelo a la superficie del agua, como se ilustra en la figura 2. El ajustador de profundidad **28** del soporte **25** se debe fijar de modo que cuando se deja caer, el extremo de la pinza **26** estará 0,6 cm por debajo de la superficie del agua. Uno de los lados cortos **23** del marco de diapositivas **20** debe estar cerca del lateral del vaso de precipitado **12** con el otro colocado directamente sobre el centro de la varilla agitadora **16** de modo que la
- 35 superficie de la película esté perpendicular al flujo del agua, como se ilustra en la figura 3.
6. En un movimiento, dejar caer la diapositiva asegurada y pinza en el agua e iniciar el cronómetro. El tiempo de disgregación se anota cuando la película se rompe. Cuando toda la película visible se libera del marco de diapositiva, sacar la dispositiva del agua mientras se sigue controlando la solución para fragmentos de película sin disolver. El tiempo de disolución se anota cuando todos los fragmentos de película ya no son visibles y la
- 40 solución se vuelve transparente.

Los resultados de este procedimiento de prueba deben incluir: una identificación de la muestra de prueba de película completa, las características de la película (por ejemplo, componentes químicos, espesor de la película), las condiciones de almacenamiento de la película (por ejemplo, tiempo, temperatura, humedad relativa, contenidos del embalaje), el punto en la historia de almacenamiento en el que se realizó la prueba (por ejemplo, prueba inicial, prueba después de 28 días de almacenamiento), y la temperatura del agua a la que se probaron las muestras. La prueba específica que se prueban tres muestras y se hace la media, aunque se pueden realizar más replicados para cada conjunto de condiciones de prueba para exactitud y precisión aumentadas, y se pueden incorporar análisis estadísticos (por ejemplo, más allá de la media).

Los siguientes ejemplos, en los que composiciones de película se prepararon y probaron para medir su capacidad de permanecer solubles en agua después de exposición prolongada a una composición halogenada, se proporcionan para ilustración y no se pretende que limiten el ámbito de la invención. Las películas se prepararon mezclando los varios componentes y después realizando un proceso de moldeado en solución convencional para crear una película que tiene un espesor de aproximadamente 40 µm a 50 µm, y no se acondicionaron después del moldeado. Las películas se formaron después en paquetes.

Ejemplo 1

- 60 Se preparó una película de 50 µm por moldeado en solución, y contenía un copolímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, un material orgánico oxidable, un agente quelante, un sequestrante de radicales libres, y aditivos secundarios no relacionados con la solubilidad. El copolímero específico era un copolímero PVOH-SAMPS que tenía una viscosidad en solución al 4% a 20°C de 11,6 cP, un nivel de incorporación de SAMPS de 4,0% molar y un grado de hidrólisis del 95,5%. Un paquete hecho de la película se llenó con 50 g de un desinfectante de piscina con dicloroisocianurato de sodio activo al 56% en peso, se selló y después se almacenó durante 28 días en varias

condiciones climáticas (es decir, temperatura y humedad relativa; véase la tabla 1). Después de 28 días y en todas las condiciones probadas, la película retuvo su color original.

5 Ejemplo comparativo 1

Se preparó una película de 50 µm representativa de películas solubles en agua convencionales por moldeado en solución usando un homopolímero de PVOH que tenía una viscosidad en solución al 4% a 20°C de 23 cP y un grado de hidrólisis del 88%. Un paquete hecho de la película se llenó con 50 g de un desinfectante de piscina con dicloroisocianurato de sodio activo al 56% en peso, se selló y después se almacenó durante 28 días en varias condiciones climáticas (es decir, temperatura y humedad relativa; véase la tabla 1). Después de 28 días y en todas las condiciones probadas, la película tenía un color amarillo pardusco.

15 Ejemplo comparativo 2

Se preparó otra película soluble en agua de 40 µm convencional por moldeado en solución usando un copolímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, un aditivo de solubilidad en agua, y un ácido hidroxicarboxílico reductor. El copolímero específico era un copolímero PVOH-SAMPS que tenía una viscosidad en solución al 4% a 20°C de 11,6 cP, un nivel de incorporación de SAMPS de 4,0% molar y un grado de hidrólisis del 95,5%. Se envolvió ácido tricloroisocianúrico (disponible como una forma de pastilla de 3" de diámetro bajo el nombre MAXI-CHLOR, de N. Jonas & Co., Bensalem, PA) en la película, se selló y después se almacenó durante 28 días en varias condiciones climáticas (es decir, temperatura y humedad relativa; véase la tabla 1). Después de 28 días y en todas las condiciones probadas, la película estaba esencialmente insolubilizada, aunque retuvo su color original.

25 Los componentes, cantidades y características de solubilidad para cada ejemplo se dan en la tabla 1. Para cada una de las entradas de solubilidad en agua, el primer número es el tiempo de disgregación en agua a 10°C, y el segundo número es el tiempo de disolución en agua a 10°C, determinado por el método descrito anteriormente. La primera entrada de solubilidad representa la película antes de la exposición a la composición halógena. Para las entradas de solubilidad después de 28 días de almacenamiento y exposición, los resultados se enumeran como una función de la temperatura de almacenamiento (°C) y humedad relativa (%). La entrada "Insol." indica que la muestra o bien no se disgregó o disolvió en 300 segundos, respectivamente. En el caso del ejemplo comparativo 2 y después de exposición prolongada, pequeñas piezas insolubles de película permanecieron después de 300 segundos, a pesar de que la película retuvo su capacidad de disgregarse en agua fría.

35 **Tabla 1**

Muestra	Componente Nombre (% en peso)	Función	Inicial	Solubilidad en agua a 10°C			
				28 d @ 23°C/ HR	28 d @ 23°C/ HR	28 d @ 38°C/ HR	28 d @ 38°C/ HR
				50%	80%	10%	85%
Ejemplo 1	PVOH-SAMPS (71,8)	Copolímero estable en ácido					
	Polietilenglicol, MW 3350 (5,0)	Material orgánico oxidable					
	Ácido 1-hidroxietilendenedi-1,1-fosfónico (0,1)	Agente quelante	11 sec. 27 sec.	9 sec. 34 sec.	N/A N/A	12 sec. 29 sec.	14 sec. 27 sec.
	4-metoxifenol (2,9) Aditivos secundarios (20,2)	Secuestrante de radicales libres					
Ejemplo comparativo 1	PVOH (73,5)	Homopolímero convencional	20 sec.	Insol.	N/A	Insol.	Insol.
	Aditivos secundarios (26,5)		41 sec.	Insol.	N/A	Insol.	Insol.
Ejemplo comparativo 2	PVOH-SAMPS (70,8)	Copolímero estable en ácido					
	Galato de propilo (1,4)	Aditivo de solubilidad en agua					
	Ácido cítrico (0,7)	Ácido hidroxicarboxílico reductor	9 sec. 20 sec.	10 sec. Insol.	13 sec. Insol.	N/A N/A	N/A N/A
	Aditivos secundarios (27,1)						

40 La descripción anterior se da para claridad de entendimiento solo, y no se deben entender limitaciones innecesarias a partir de la misma, ya que modificaciones dentro del ámbito de la invención pueden ser aparentes para los expertos en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición formadora de película resistente a halógenos, que comprende: una mezcla de
- 5 un polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, en donde el polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido comprende alcohol polivinílico sustituido con un grupo funcional estabilizante seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfónico, incluyendo sus sales metálicas alcalinas; ácido carboxílico, incluyendo sus sales metálicas alcalinas; amina; amida; nitrógeno catiónico; y una combinación de los mismos;
- 10 un material orgánico oxidable seleccionado del grupo que consiste en polietilenglicol y derivados del mismo; polipropilenglicol; azúcares reductores, incluyendo glucosa, fructosa, maltosa y gliceraldehídos; y combinaciones de los mismos, en donde el polietilenglicol o derivado del mismo es sólido a temperatura ambiente;
- 15 un agente quelante que es un agente quelante de metales seleccionado del grupo que consiste en ácidos fosfónicos, fosfonatos, polifosfatos, ácidos poliaminoacboxílicos, y combinaciones de los mismos; y
- 20 un secuestrante de radicales libres;
- y en donde la composición comprende además un aditivo secundario seleccionado del grupo que consiste en plastificantes.
2. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 1, en donde el secuestrante de radicales libres se selecciona del grupo que consiste en 4-metoxifenol, hidroquinona, ácido ascórbico, hidrosianisol butilado, ácido mercaptopropiónico, N-acetilcisteína, dimetiltiourea, ditiocarbamato de pirrolidina, hidroxilaminas, cetonas de monoterpénos, y combinaciones de los mismos.
- 25 3. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 2, en donde el material orgánico oxidable se selecciona del grupo que consiste en polietilenglicol, metoxipolietilenglicol, polipropilenglicol, azúcares reductores, incluyendo glucosa, fructosa, maltosa y gliceraldehído, y combinaciones de los mismos.
- 30 4. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el secuestrante de radical libre está presente en un intervalo del 0,1% en peso al 5% en peso.
- 35 5. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla está en la forma de una película soluble en agua.
- 40 6. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 1, en donde los grupos funcionales estabilizantes se han incorporado en al alcohol polivinílico por: (a) copolimerización de acetato de vinilo con un comonomero de vinilo que contiene uno o más grupos funcionales estables en ácido o (b) inserción de uno o más grupos funcionales estables en ácido en una cadena del alcohol polivinílico existente con una reacción tras la polimerización, de modo que el nivel de incorporación de los grupos funcionales estabilizantes es el polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido está en un intervalo del
- 45 1% molar al 20% molar relativo al número total de unidades monoméricas en las cadenas de polímero.
7. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 6, en donde el intervalo es del 2,5% molar al 10% molar.
- 50 8. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material orgánico oxidable comprende polietilenglicol y/o un derivado del mismo.
9. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 8, en donde el material orgánico oxidable comprende polietilenglicol y/o un derivado del mismo que tiene un peso molecular de al menos 900 dalton.
- 55 10. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde
- 60 el polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido está presente en un intervalo del 60% en peso al 75% en peso;
- el material orgánico oxidable está presente en un intervalo del 2% en peso al 20% en peso; y
- 65 el agente quelante está presente en un intervalo del 0,05% en peso al 0,2% en peso,

y el secuestrante de radicales libres está presente en un intervalo del 0,1% en peso al 5% en peso.

- 5 11. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido tiene una viscosidad en solución al 4% a 20°C en un intervalo del 5 cP a 40 cP, tal como una viscosidad en solución al 4% a 20°C en un intervalo de 10 cP a 20 cP.
- 10 12. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el grado de hidrólisis del polímero de alcohol polivinílico soluble en agua, estable en ácido, expresado como un porcentaje de unidades de acetato de vinilo convertidas a unidades de alcohol vinílico, es al menos el 90%.
- 15 13. La composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un aditivo secundario seleccionado del grupo que consiste en lubricantes, tensioactivos, y combinaciones de los mismos.
- 20 14. La composición formadora de película resistente a halógenos de la reivindicación 3, en donde la mezcla está en la forma de una película soluble en agua que está en la forma de un paquete.
15. Un artículo pre-embalado, que comprende: un componente halogenado reactivo contenido en y en contacto con un paquete de película soluble en agua formado a partir de la composición formadora de película resistente a halógenos de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

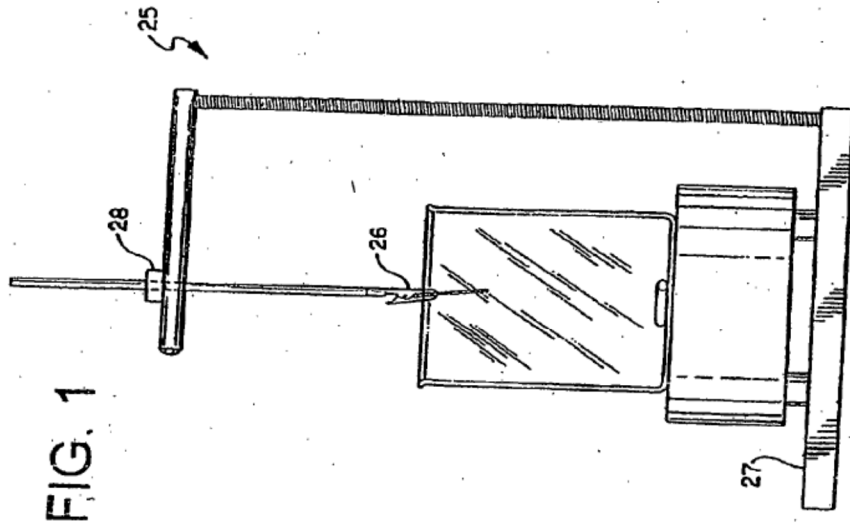


FIG. 3

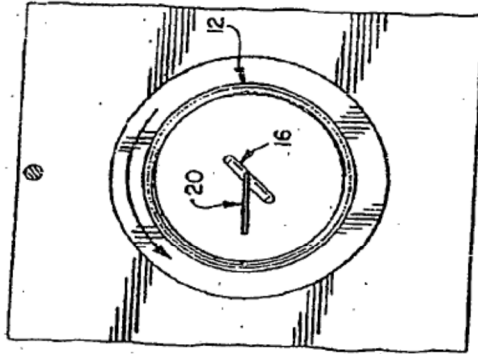


FIG. 2

