

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 481**

51 Int. Cl.:

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 103/42 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2006 PCT/US2006/030708**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2007 WO2007021641**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2006 E 06789510 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 1912902**

54 Título: **Tratamiento de agua recreativa**

30 Prioridad:

09.08.2005 US 200422

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2017

73 Titular/es:

**LANXESS CORPORATION (100.0%)
111, RIDC Park West Drive
Pittsburgh, PA 15275-1112, US**

72 Inventor/es:

**TUFANO, THOMAS PETER y
MORKEN, PETER ARNOLD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 481 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

Tratamiento de agua recreativa

Antecedentes de la invención

5 El material de embalaje soluble en agua comprende habitualmente películas de alcohol de polivinilo. El alcohol de polivinilo se fabrica comercialmente mediante la polimerización de un monómero de acetato de vinilo para dar lugar a acetato de polivinilo. Después, el acetato de polivinilo se transesterifica, utilizando típicamente metanol, para dar lugar a alcohol de polivinilo y acetato de metilo. El alcohol de polivinilo con un nivel de hidrólisis mayor que el 98% (esto es, menos del 2% de acetato de vinilo residual) es inaceptable para aplicaciones de tratamiento de agua porque no se disuelve a temperaturas
10 prácticas, requiriendo normalmente temperaturas superiores a 50°C para disolverse. Los materiales de embalaje que se disuelven en agua fría, esto es, agua a una temperatura de entre 10 – 25°C son de mayor utilidad. Esto se puede conseguir mediante la modificación del alcohol de polivinilo para reducir la cristalinidad y/o incrementar la hidrofilia del polímero. La cristalinidad del polímero se reduce convenientemente y convencionalmente llevando a cabo la transesterificación de acetato de polivinilo de tal manera que no se completa la conversión del alcohol de polivinilo y se obtiene un producto que se conoce convencionalmente como alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado.

Las películas tienen que ser compatibles con los productos químicos que contienen para ser prácticas y útiles. Por ejemplo, una película hecha de alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado es sensible a productos químicos de pH alto o bajo, ya que causan la hidrólisis del acetato de vinilo residual, causando
20 que la composición de la película cambie hacia el alcohol de polivinilo totalmente hidrolizado e insoluble en agua fría. Los productos químicos de piscinas ácidos tales como el hidrogenoperoximonosulfato de potasio o los productos químicos de piscinas cáusticos, si están embalados con una película que comprende alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado, causan la reacción de hidrólisis que resulta en un deterioro de la solubilidad de la película. Adicionalmente, los embalajes pueden mostrar un olor de ácido acético, que no es agradable para los consumidores.

Buckland *et al.*, en la patente de EEUU 6.727.219, describen hidrogeno-peroximonosulfato de potasio embalado en una bolsita sellada soluble en agua, incluyendo opcionalmente varios aditivos, incluyendo tampones de pH, tales como carbonato de sodio anhidro y bicarbonato; agentes halógenos activos tales como las hidantoínas halogenadas; y estabilizantes halógenos tales como ácido cianúrico. Las
30 composiciones en bolsita soluble en agua incluían alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado. Buckland *et al.* no proporcionan información sobre la estabilidad de las películas de alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado para el almacenamiento a largo plazo en contacto con composiciones estabilizadas de hidrogenoperoximonosulfato de potasio. Dicho almacenamiento causa la reducción de la solubilidad de la película y la formación de ácido acético.

35 En la patente de EEUU 6.821.590, Verrall *et al.* describen películas de copolímeros de alcohol de polivinilo cargadas con almidón para empaquetar productos no líquidos. Las concentraciones de almidón fueron desde el 4% al 30% en peso. Esta patente no enseña como embalar sólidos de bajo pH.

Se desea tener un agente oxidante monodosis estable durante el almacenamiento para el tratamiento de aguas recreativas. Dicho agente requiere el uso de un material estable para embalar dichos materiales ácidos sensibles a la humedad para evitar la pérdida de solubilidad en agua fría, la formación de ácido acético, y otros indicadores de deterioro en el almacenamiento prolongado. La presente invención proporciona tal producto.

Compendio de la invención

45 La presente invención comprende un agente oxidante comprendiendo una cantidad medida previamente de hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado y un tampón en una bolsita sellada soluble en agua, comprendiendo dicha bolsita un copolímero de acetato de vinilo hidrolizado y al menos uno de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, y ésteres de los mismos.

La presente invención comprende además un método de tratar agua que comprende añadir al agua una bolsita sellada soluble en agua que contiene una cantidad medida previamente de un agente oxidante
50 que comprende hidrogenoperoximonosulfato de potasio y un tampón, comprendiendo dicha bolsita un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y al menos uno de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, y ésteres de los mismos.

Descripción detallada

En la presente memoria las marcas registradas se muestran en letras mayúsculas.

5 Tal y como se utiliza en la presente memoria, el término “(met)acrílico” indica acrílico o metacrílico, y el término “(met)acrilato” indica acrilato o metacrilato. Mediante el término “copolímero” se entiende que en la composición del copolímero están presentes al menos dos monómeros distintos. En la presente memoria el término “PVOH” significa alcohol de polivinilo. En la presente memoria el término “phPVOH” significa alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado.

10 El hidrogenoperoximonosulfato de potasio (KHSO_5) es conocido por ser sensible a la humedad y químicamente inestable ya que el peroxígeno reacciona inmediatamente. Por tanto se usa típicamente en la forma de una sal, que es más estable. El término “hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado” se utiliza en la presente memoria para denotar hidrogenoperoximonosulfato de potasio y composiciones estabilizadas del mismo. Éste incluye sales de hidrogenoperoximonosulfato de potasio. Incluye en particular la sal triple mixta $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, una sal cristalina de estabilidad mejorada que tiene un contenido de oxígeno activo del 5,2%, y versiones comerciales de la misma que tienen típicamente un contenido de oxígeno activo de aproximadamente 4,7%.

20 El hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado se utiliza como un oxidante auxiliar o como tratamiento de choque de agua para piscinas, bañeras de hidromasaje, y otras aguas recreativas y ornamentales, incluyendo por ejemplo fuentes, piscinas reflectantes, estanques ornamentales, y similares. Se utiliza para reducir el contenido de residuos no microbianos y restaurar los reflejos y la claridad de dichos cuerpos de agua, y para hacerlo sin formar las cloraminas irritantes y malolientes asociadas con los productos clorantes tales como el hipoclorito de calcio. En contraste con las lejías cloradas tales como el hipoclorito de calcio, el hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado proporciona oxidación sin efectos secundarios indeseados tales como el blanqueamiento o la decoloración de revestimientos de vinilo, superficies pintadas, o telas de bañador.

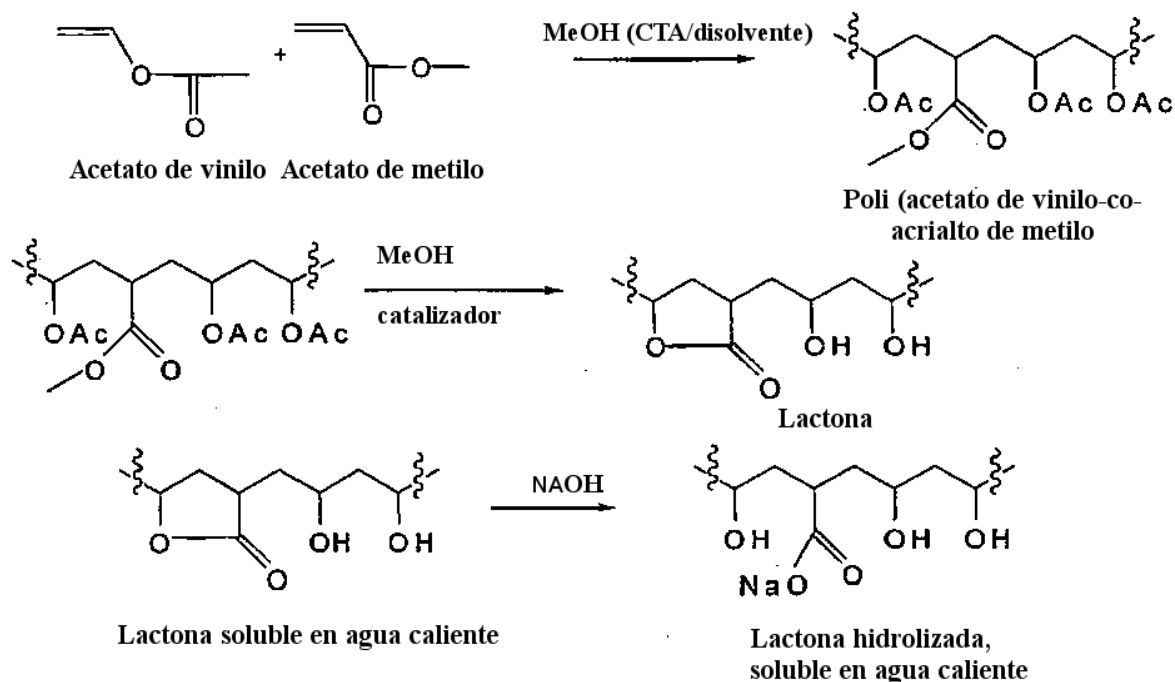
25 Se han realizado intentos para superar el deterioro del phPVOH cuando se utiliza para embalar productos químicos secos y ácidos haciendo mezclas con productos químicos secos y básicos en una proporción tal que, tras la disolución en agua, el pH acuoso de la disolución era aproximadamente 7. Sin embargo, la exposición de la película de phPVOH a tal mezcla seca de productos químicos ácidos y básicos condujo a un deterioro de la solubilidad de la película, dando como resultado un incremento en el tiempo que tarda en disolverse. Inesperadamente, sin embargo, la exposición de los copolímeros de PVOH utilizados en la presente invención conteniendo grupos carboxilato como sales a tal mezcla de compuestos químicos ácidos y básicos no dio como resultado ni una pérdida problemática de solubilidad ni un olor desagradable de ácido acético.

35 La presente invención proporciona mezclas previamente embaladas estables al almacenamiento de un agente oxidante que comprende hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado embalado en una bolsita soluble en agua, para uso en el tratamiento de agua recirculante (especialmente piscinas y bañeras de hidromasaje). Preferiblemente, las mezclas previamente embaladas son unidades monodosis. Específicamente, la película soluble en agua fría utilizada para la bolsita está hecha de una resina que comprende un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y un segundo monómero aniónico. El grado de hidrólisis del poli(acetato de vinilo) en tal copolímero es alto, p. ej., >98%. Por tanto, en la composición de la película de la bolsita queda poco acetato de vinilo residual que pueda actuar como una fuente de ácido acético o pueda ser hidrolizado por productos químicos ácidos o cáusticos.

45 La composición de las películas de copolímero utilizadas en la presente invención comprende copolímeros hidrolizados de acetato de vinilo con al menos uno de ácido acrílico, éster de acrilato, ácido metacrílico, éster de metacrilato, ácido maleico, éster maleico, ácido itacónico, y éster de ácido itacónico. Se prefieren los ésteres de ácido acrílico; se prefiere más el acrilato de metilo. Los copolímeros pueden además comprender también caprolactamo de vinilo y niveles bajos de otros monómeros tales como etileno, propileno, y similares. Se pueden preparar copolímeros de acetato de vinilo y (met)acrilato de metilo, por ejemplo, en metanol, que actúa tanto de agente de transferencia de cadena como de disolvente, y en presencia de un iniciador de radicales libres para formar el copolímero. La cantidad del comonómero acrílico es de aproximadamente 1 a aproximadamente 12% en moles, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8% en moles, y más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 6% en moles. Cuando el copolímero se transesterifica en metanol, grupos carboxílicos reaccionan con grupos alcohol adyacentes para formar una estructura de lactona a lo largo de la cadena

- 5 del polímero que se detecta inmediatamente mediante análisis infrarrojos a aproximadamente 1.740 cm^{-1} . El copolímero en forma de lactona es soluble en agua caliente pero no en fría. La reacción subsecuente con una sustancia básica en presencia de agua causa la hidrólisis de la lactona hacia la forma de sal de carboxilato, que en la forma de película es soluble en agua fría. Las aminas y los hidróxidos de metales alcalinos (Grupo I de la tabla periódica) son agentes de hidrólisis convenientes, y se prefiere el hidróxido de sodio.

Las reacciones para dar lugar a las películas preferidas se muestran más adelante en la Secuencia de Reacción 1.



Secuencia de Reacción 1

- 10 La disolución de copolímero de alcohol de vinilo-gamma-lactona (indicado "Lactona soluble en agua caliente" en la Secuencia de Reacción 1) tiene preferiblemente una viscosidad del 4% en el intervalo desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 0,050 Pa·s (5 hasta 50 cPs) a 20°C (68°F). Más preferiblemente, la disolución de copolímero de alcohol de vinilo-gamma-lactona tiene una viscosidad del 4% en el intervalo desde aproximadamente 0,008 hasta aproximadamente 0,035 Pa·s (8 hasta 35 cPs)
- 15 y, lo más preferiblemente, la disolución de copolímero de alcohol de vinilo-gamma-lactona tiene una viscosidad del 4% en el intervalo desde aproximadamente 0,015 hasta aproximadamente 0,025 Pa·s (15 hasta 25 cPs).

- 20 La composición de la película también comprende preferiblemente al menos un plastificante, tal como en el intervalo desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso, o preferiblemente en el intervalo desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 30 por ciento en peso cuando el plastificante que está presente es el sorbitol.

- 25 La composición de la película también comprende opcionalmente al menos un lubricante/agente desmoldante en el intervalo desde aproximadamente 0,0% hasta aproximadamente 1,5% en peso, y al menos un tensioactivo en el intervalo desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 1,5% en peso. Otros componentes opcionales adecuados, tales como plastificantes adicionales, lubricantes, y agentes desmoldantes, rellenos, expansores, agentes antibloqueantes, agentes antiadherentes, antiespumantes y otros ingredientes funcionales, se añaden en cantidades adecuadas para conseguir un efecto deseado hasta un punto en que dichos componentes no inhiban otras características deseadas de
- 30 la película de copolímero. Opcionalmente, se pueden añadir agentes reductores tales como metabisulfito de sodio para reducir el color amarillo de los artículos de película.

- Se forma un lodo acuoso con el copolímero y cualquier aditivo como los descritos anteriormente y con aproximadamente 30% a aproximadamente 100%, preferiblemente aproximadamente 60 a aproximadamente 80%, en cantidad estequiométrica de una base, tal como una amina o un hidróxido de metal alcalino y preferiblemente hidróxido de sodio, para hidrolizar la lactona, tal y como se muestra en la Secuencia de Reacción 1. Se calienta el lodo a 70-100°C para disolver el polímero y causar la hidrólisis de las lactonas. La disolución que contiene la forma soluble en agua fría e hidrolizada del copolímero se convierte en película por colada de la disolución utilizando cualquier método convencional. Por ejemplo, se describen dichos métodos de colada para formar película en la Solicitud de Patente de EEUU 2004/0.161.559 y en la Patente de EEUU 6.821.590, utilizando un aparato como el que se describe en WO 2004/089.593. El protocolo de colada de disoluciones crea una película que tiene un grosor en el intervalo desde aproximadamente 0,013 hasta aproximadamente 0,18 mm (de aproximadamente 0,0005 hasta aproximadamente 0,007 pulgadas), preferiblemente desde aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 0,13 mm (desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 0,005 pulgadas), y más preferiblemente desde aproximadamente 0,025 hasta aproximadamente 0,076 mm (desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 0,003 pulgadas). El grosor de la película puede afectar directamente a la velocidad a la que la bolsita se disolverá en agua, disolviéndose las bolsitas finas (p. ej. menos que 0,076 mm o 0,003 pulgadas) completamente en menos tiempo. Contrariamente, las películas más finas proporcionan típicamente menos protección estructural que sus equivalentes más gruesas.
- Un requerimiento preferido de la película, y por lo tanto del paquete formado, es que sea capaz de disolverse completamente en agua en un periodo de tiempo relativamente corto. Una película preferida de la presente invención tiene un grosor de aproximadamente 0,038 mm (aproximadamente 1 milésima de pulgada). Las películas útiles en la presente invención tienen un tiempo de disolución en agua a aproximadamente 10°C de menos de 150 segundos, preferiblemente menos de 60 segundos.
- Los plastificantes que son adecuados incluyen, pero no se limitan a, glicerina, diglicerina, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, polietilenglicoles con masa molar de hasta 400 g/mol, neopentilglicol, trimetilolpropano, polioles de poliéteres y etanolaminas. Los plastificantes preferidos son la glicerina, el trietilenglicol, el propilenglicol y el trimetilolpropano.
- Los tensioactivos que son adecuados incluyen las clases no iónica, catiónica, aniónica y zwitteriónica. Preferiblemente, los tensioactivos serán de las clases no iónica, catiónica o zwitteriónica o combinaciones de éstas. Ejemplos de tensioactivos que son adecuados incluyen, pero no se limitan a, polioxipropilenglicoles polioxietilenados, etoxilados de alcoholes, etoxilados de alquilfenoles, acetilenglicoles terciarios y alcanolamidas (no iónicos), aminas polioxietilenadas, sales de amonio cuaternario y aminas polioxietilenadas cuaternizadas (catiónicos), y óxidos de aminas, N-alquilbetainas y sulfobetainas (zwitteriónicos). Los tensioactivos preferidos son los etoxilados de alcoholes, las sales de amonio cuaternario y los óxidos de aminas.
- Ejemplos de lubricantes/agentes desmoldantes que son adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos grasos y sus sales, alcoholes grasos, ésteres grasos, aminas grasas, acetatos de aminas grasas y amidas grasas. Los lubricantes/agentes desmoldantes preferidos son los ácidos grasos, las sales de ácidos grasos, y los acetatos de aminas grasas.
- Ejemplos de rellenos, expansores, agentes antibloqueantes, y agentes antiadherentes incluyen, pero no se limitan a, almidones, almidones modificados, polivinilpirrolidona entrecruzada, celulosa entrecruzada, celulosa microcristalina, sílice, óxidos metálicos, carbonato de calcio, talco y mica. Los materiales preferidos son los almidones, los almidones modificados y el sílice. En caso de ser utilizados, la cantidad preferida de dicho relleno, expansor, agente antibloqueante, y agente antiadherente en la película soluble en agua utilizada en la presente invención es entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 25% en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 1% y aproximadamente 15% en peso, y preferiblemente entre aproximadamente 1% y aproximadamente 5% en peso si el almidón está ausente.
- Ejemplos de antiespumantes que son adecuados incluyen, pero no se limitan a, aquellos basados en polidimetilsiloxanos y mezclas de hidrocarburos. En caso de ser utilizados, la cantidad preferida de antiespumante en la película soluble en agua utilizada en la presente invención es entre aproximadamente 0,001% y aproximadamente 0,5%, más preferiblemente entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 0,1% en peso.

A la película resultante se le puede dar forma de un paquete para contener el hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado, el tampón, y otros productos químicos de tratamiento de agua opcionales tal y como se describe más adelante. Aquellos expertos en la técnica conocen la manera de formar un paquete tan apropiado. Cualquier método conveniente para cargar el hidrogenoperoximonosulfato de potasio dentro de la bolsita, comprimir la bolsita para expulsar el aire, y sellar la bolsita es adecuado para uso en la presente invención. El sellado se consigue típicamente mediante calor, utilizando las recomendaciones del fabricante de la película. Típicamente se utiliza una presión desde aproximadamente 600 hasta aproximadamente 700 kPa (de 6 hasta 7 bar), a una temperatura de entre aproximadamente 160 y aproximadamente 180°C, y un tiempo de residencia de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 segundos. El sellado también se puede conseguir mediante el uso de un disolvente o agua.

Para la producción comercial de un mayor volumen, se utiliza cualquier equipamiento de embalaje comercial que sea adecuado con la habilidad de comprimir la bolsita antes del sellado (para eliminar aire suficiente). Un ejemplo de una línea típica de llenado de volumen comercial emplea un mecanismo de dosificación de unidades Elpack Corporation GR-10M (Even-Yehuda, Tel Aviv, Israel) utilizado en combinación con un mecanismo de formación de película de embalado Hayssen Ultima 12-16 (Duncan, SC). El hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado se introduce en el mecanismo de dosificación de unidades desde un recipiente intermedio para granel flexible a través de una tolva de alimentación. El mecanismo de dosificación de unidades entrega una dosis medida previamente al cuello formador de la máquina de formar-llenar-sellar en respuesta a una señal enviada desde la lógica de control de la máquina de formar-llenar-sellar. La dosis se sella dentro de la bolsita de película de acuerdo con el funcionamiento normal de la máquina, y se entrega en una mesa o contenedor de embalar a través de una cinta transportadora inclinada. Las dosis embaladas se colocan en contenedores adecuados para el envío. Para hacer funcionar este equipamiento se siguen las recomendaciones del fabricante.

Se puede utilizar otro equipamiento alternativo que sea adecuado para estas etapas de producción. Por ejemplo, básculas alternativas son básculas combinatorias como las fabricadas por Ishida Scales Mfg. Co., Ltd. (Kyoto, Japón), Parsons Scales, LLC (De Pere, WI), y Mettler (Toledo, OH). Robert Bosch Corp., Packaging Machine Division (South Plainfield, NJ), Rovema Packaging Machines L. P. (Lawrenceville, GA) fabrican otros ejemplos de máquinas de formado, llenado, y sellado. Fres-co Systems USA, Inc. (Telford, PA) y Circle Packaging Machinery Co. (Green Bay, WI) fabrican máquinas de formado, llenado, y sellado multilínea.

Típicamente, las bolsitas se llenan verticalmente y se sellan con la aplicación óptima de vacío para conseguir la gravedad específica del embalaje mayor que 1,0 deseada. Alternativamente y preferiblemente, el hidrogenoperoximonosulfato de potasio sólido se envuelve ajustadamente con la película soluble en agua estirando la película alrededor de la composición sólida con el fin de hacer una bolsita adecuadamente y densamente compacta. Opcionalmente, también se pueden utilizar técnicas de envoltura termorretráctil y vacío. El diseño preferido de bolsitas de 30 gramos envueltas mediante estiramiento de la película se disuelve completamente en menos de un minuto en una bañera de hidromasaje de 1.136 L (300 galones estadounidenses) mantenida a 37 hasta 38°C (99 a 100°F), mientras que una bolsita de 30 gramos preparada en una máquina de llenado vertical tradicional en la que los contenidos están holgadamente embalados, se disuelve en aproximadamente 2 minutos.

Los contenidos del embalaje o bolsita de la presente invención son todos materiales sólidos secos de gránulos sueltos y sales anhidras, y comprenden hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado con un tampón. El tamaño de partícula es típicamente desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 1.200 micrómetros. Los tampones de pH que son adecuados mantienen el pH y la alcalinidad correctos, e incluyen, pero sin limitarse a, carbonatos anhidros de metales alcalinos tales como el carbonato de sodio, el sesquicarbonato de sodio, y bicarbonato de sodio; silicatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos tales como el fosfato de dipotasio y fosfato de tripotasio. La composición oxidante está suficientemente tamponada como para que el pH de una disolución acuosa al 1% de los contenidos de la bolsita sea mayor que aproximadamente 6 y preferiblemente mayor que aproximadamente 7.

Los contenidos de la bolsita se pueden mezclar opcionalmente con otros productos químicos de tratamiento de aguas. No se pretenden incluir todos los tipos de aditivos opcionales. Los aditivos opcionales incluyen disolventes, (p. ej., sulfato de sodio); clarificadores (p.ej., polímeros aniónicos, no iónicos, y catiónicos, tales como ZETAG 7568 obtenible de Ciba Specialties en Suffolk, VA) quitina y

5 quitosano; agentes de control de algas (p. ej., sales de cobre tales como el sulfato, iones metálicos tales como la plata y zinc, productos de cloruro de amonio cuaternario tales como las formulaciones de cloruro de alquil-dimetil-bencil-amonio, y productos de cloruro de amonio cuaternario polimérico); cloruro de sodio; bromuro de sodio; otros oxidantes (p. ej., persulfatos tales como el peroxidisulfato de sodio, los percarbonatos); agentes de halógeno activo estabilizado (p. ej. dicloro-s-triazinatriona de sodio, hidantoínas halogenadas); estabilizantes halógenos (p. ej., ácido cianúrico, ácido sulfámico, y dimetilhidantoína); polímeros biocidas tales como la poli(hexametilenobiguanida); modificadores de agua
 10 varios (p. ej., cloruro de calcio, agentes quelantes tales como el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido dietilenotriaminopentaacético, y ácido cítrico); inhibidores de la corrosión; tensioactivos fluorados, enzimas, sales de lantano tales como el carbonato y cloruro; activadores tales como la tetraacetiletildiamina y las cetonas; tensioactivos; fragancias; y tintes y colorantes.

La presente invención comprende además un método de tratar agua que comprende añadir al agua una bolsita sellada soluble en agua conteniendo una cantidad medida previamente de un agente oxidante que comprende hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado y un tampón, dicha bolsita
 15 comprendiendo un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y al menos uno de ácido acrílico, éster de acrilato, ácido metacrílico, éster de metacrilato, ácido maleico, éster maleico, ácido itacónico y éster de ácido itacónico.

La película de copolímero hidrolizado utilizada para la bolsita en la presente invención es como se describió anteriormente. Preferiblemente, es un copolímero soluble en agua de acetato de vinilo
 20 hidrolizado y acrilato de metilo, preparado y fundido como se describió anteriormente. Las proporciones de monómeros son de aproximadamente 90 a aproximadamente 98% en moles de acetato/alcohol de vinilo, y de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en moles de acrilato de metilo. El nivel de hidrólisis es mayor que el 98%.

La aparición de un olor de ácido acético con películas de pHPVOH de la técnica anterior ocurre en paralelo con el deterioro de la solubilidad en agua fría. La explicación puede ser, sin querer restringirse por consideraciones teóricas, que tal y como se va liberando el ácido acético de la película, aumenta el grado efectivo de hidrólisis de la película, conduciendo a un incremento progresivo de la cristalinidad de la película de poli(alcohol de vinilo). Como las películas de poli(acetato de vinilo) de la técnica anterior tienen niveles de hidrólisis de aproximadamente 85 – 90% en moles, hay un mayor potencial de
 25 formación de ácido acético debido a la hidrólisis y de pérdida de solubilidad en agua fría. Las películas de copolímero hidrolizado con un nivel de hidrólisis mayor que 98% utilizadas en la presente invención, sin embargo, no basan la solubilidad en agua fría en los grupos de acetato de vinilo, por lo que el incremento de la hidrólisis no supone su fracaso.

Por otro lado, mientras que las películas de copolímero hidrolizado utilizadas en la presente invención pueden perder solubilidad en agua fría en un ambiente con pH bajo debido a la protonación de la sal de acrilato y la vuelta a la forma de lactona, de forma inesperada esto no ocurre cuando se mezcla un tampón, tal como el carbonato de sodio, con el hidrogenoperoximonosulfato de potasio seco estabilizado. El agente oxidante utilizado en el método de la presente invención es hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado en la forma de la sal triple, disponible comercialmente como el
 35 ingrediente activo en el compuesto de monopersulfato OXONE obtenible de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, en combinación con un tampón que sea adecuado tal y como se describió anteriormente.

El agente oxidante embalado previamente de la presente invención tiene muchas ventajas. La película de copolímero utilizada en la presente invención proporciona una solubilidad en agua fría excelente. El copolímero, en combinación con composiciones que contengan hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado y tamponado, no da como resultado un olor cuestionable a ácido acético cuando es almacenado en un contenedor secundario, y tampoco disminuye la solubilidad de la película en agua fría con el tiempo de almacenamiento. Las composiciones oxidantes de pH neutro preservan la rápida solubilidad de la resina/película que contiene el carboxilado. Las bolsitas envueltas ajustadamente
 45 preferidas proporcionan una composición sólida más densamente empaquetada comparada con las bolsitas tradicionales llenadas verticalmente. La compactación adicional proporciona una disolución más rápida y vigorosa de la composición oxidante sólida debida a una mayor proximidad de los componentes efervescentes de la composición. La estabilidad de almacenamiento y la mayor rapidez de disolución proporcionan una mayor conveniencia y efectividad en el uso para tratar agua recreativa.

55 Materiales y métodos de ensayo

En los ejemplos de la presente memoria se utilizaron los siguientes materiales.

Película 1 es una película de copolímero soluble en agua de acetato de vinilo hidrolizado y acrilato de metilo, que contiene aproximadamente 95% en moles de acetato de vinilo/alcohol de vinilo y aproximadamente 5% en moles de acrilato de metilo, y un nivel de hidrólisis mayor que 98% obtenible de MonoSol LLC en Portage, IN.

Película 2 es una película de alcohol de polivinilo parcialmente hidrolizado (phPVOH) obtenible de MonoSol LLC en Portage, IN.

Compuesto de monopersulfato OXONE (o hidrogenoperoximonosulfato de potasio) es la sal triple mixta $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, una sal cristalina de estabilidad mejorada en estado sólido, que es obtenible de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE.

ZETAG 7568 es polímero, propenaminio, dimetilpropenilo, cloruro, un clarificador catiónico obtenible de Ciba Specialties, Suffolk, VA.

Método de ensayo 1 – Ensayo de solubilidad de la película.

Los métodos detallados del ensayo para determinar la compatibilidad de los productos químicos embalados con el PVOH y la solubilidad del PVOH se pueden obtener de MonoSol, LLC (Portage, IN).

El método MSTM 177 de MonoSol “Standard Test Method for Determination of Product Compatibility with MONOSOL Water Soluble Film” incluye una descripción de las condiciones de almacenamiento para ensayos de estabilidad acelerados del producto embalado en un ambiente controlado. Para los propósitos de los siguientes ejemplos, las bolsitas de producto embalado se almacenaron a una temperatura de $38^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ y a una humedad relativa de $80\% \pm 5\%$. Para simular el almacenamiento recomendado, sin embargo, se almacenaron las bolsitas en contenedores secundarios sellados (botes de polietileno de alta densidad con tapón a rosca) de forma que las bolsitas no estuvieran expuestas directamente a las condiciones de alta humedad de forma continua. Se retiraron los embalajes de muestra tras 0, 21 y 42 días y se realizaron ensayos para determinar la disgregación de la película y la solubilidad de acuerdo con el Método MSTM 205 de MonoSol. Se realizaron otras caracterizaciones cualitativas y cuantitativas de las películas según se describe en MSTM 177 de MonoSol (p. ej., flexibilidad de la película, decoloración de la película/producto, elongación tensil, pérdidas de plastificante y de humedad).

El Método MSTM 205 de MonoSol, “Standard Test Method for Solubility of MONOSOL Water Soluble Film when contained within a Plastic Holder” mide el tiempo que tarda en disgregarse y disolverse en agua una película soluble en agua. Se sitúan muestras de película expuesta y sin exponer en una montura para diapositivas de 35 mm y se sumergen en agua agitada en vasos de precipitados a 10°C . Se miden los tiempos que tarda la película en disgregarse y los fragmentos de película en disolverse completamente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una composición oxidante que contiene 85% de OXONE, 14% de carbonato de sodio anhidro, y 1% de clarificador catiónico ZETAG 7568 mezclando los componentes. La cantidad de carbonato de sodio fue la suficiente como para que el pH de una solución al 1% de la composición sólida fuera igual a 7,2 - 7,6. Se selló la composición oxidante (nominalmente 30 g) en una bolsita hecha a partir de la Película 1 con un grosor de 0,038 mm (0,0015 pulgadas). Las bolsitas llenas se almacenaron a 38°C durante 0, 21 y 42 días. Las condiciones de almacenamiento fueron 38°C con el 80% de humedad relativa. Sin embargo, para simular el almacenamiento recomendado, se almacenaron las bolsitas en contenedores secundarios sellados (botes de polietileno de alta densidad con tapón a rosca) de forma que las bolsitas no estuvieran expuestas directamente a las condiciones de alta humedad de forma continua. Tras el envejecimiento, se abrieron las bolsitas, se descartaron los contenidos y se eliminó el polvo residual. Se cortaron porciones de película y se montaron en marcos y se realizaron los ensayos tal y como se ha descrito en el Método de Ensayo 1. Se midieron el tiempo de disgregación (tiempo requerido para que la película se comience a fragmentar) y el tiempo de solubilidad (tiempo hasta que los fragmentos de película se han disuelto) por triplicado y se calcularon los promedios. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se utilizó una bañera de hidromasaje residencial de 1.136 L (300 galones) para demostrar el tratamiento de un sistema de agua recirculante con agente oxidante en una bolsita sellada soluble en agua preparada como en el Ejemplo 1. La bañera de hidromasaje se mantuvo a 37 hasta 38°C (99 a 100°F) y se saneó con bromo elemental. Se realizaron ensayos para determinar la alcalinidad total (expresada como mg/L de carbonato de calcio), la dureza total (también expresada como mg/L de carbonato de calcio), el pH y la concentración total de bromo utilizando tiras de ensayo AQUACHECK Select Pool and Spa (de Environmental Test Systems, Inc., Elkhart, IN) y se encontró que estaban dentro de límites aceptables (100-150 mg/L de alcalinidad, 200-300 mg/L de dureza total, pH 7,4 a 7,6, 4 a 5 mg/L de bromo). Se prepararon bolsitas selladas utilizando película formada a partir de un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y acrilato de metilo, conteniendo un 4 a un 30% en peso de almidón tal y como ha sido descrito en la Solicitud de Patente de EEUU 2004/0.161.559. El grosor de la película fue de 0,05 mm (0,002 pulgadas). Se llenaron las bolsitas con la composición oxidante mezclada del Ejemplo 1 (85% de OXONE, 14% de carbonato de sodio anhidro y 1% de clarificador polimérico ZETAG 7568). El peso de cada bolsita fue 30 g. La cantidad de tiempo transcurrido entre la fabricación de las bolsitas y el ensayo en el agua de bañera de hidromasaje fue de 14 días. Se almacenaron las bolsitas en condiciones de temperatura ambiente a 21 hasta 22°C (70° a 72°F) y 50 a 60% de humedad relativa. Se administraron las bolsitas selladas individualmente dentro de la bañera de hidromasaje con los chorros apagados para que la disolución de cada bolsita y sus contenidos pudieran ser observados en el agua inmóvil. Las bolsitas se disolvieron con una acción efervescente vigorosa. Más adelante, en la Tabla 2, se proporcionan los tiempos precisos para la disolución.

Tras la disolución de una bolsita, se analizó el oxígeno activo en una muestra del agua mediante titulación, utilizando el Método nº 4500CI-S (sulfato de amonio ferroso) en "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19ª Edición, American Public Health Association, Washington, D. C., 1995. La concentración de OXONE resultante fue 21 mg/L (93% de la teórica). Los niveles de pH, alcalinidad, dureza cálcica y bromo no cambiaron tras el tratamiento. El agua fue transparente y libre de cualquier residuo.

Ejemplo Comparativo A

El Ejemplo Comparativo A se preparó y ensayó como en el Ejemplo 1, excepto que la bolsita se hizo de Película 2 y tuvo un grosor de 0,038 mm (0,0015 pulgadas). Las observaciones de los tiempos de solubilidad se limitaron a un máximo de 300 s. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo B

El Ejemplo Comparativo B se preparó y ensayó como en el Ejemplo 1, excepto que se omitió el carbonato de sodio anhidro. Las observaciones de los tiempos de solubilidad se limitaron a un máximo de 300 s. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo C

El Ejemplo Comparativo C se preparó y ensayó como en el Ejemplo Comparativo A, excepto que se omitió el carbonato de sodio anhidro. Las observaciones de los tiempos de solubilidad se limitaron a un máximo de 300 s. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Todos los tiempos mostrados en la Tabla 1 son promedios de tres mediciones excepto cuando se indica lo contrario. El grosor de la película para el Ejemplo 1 y todos los Ejemplos Comparativos fue 0,038 mm (0,0015 pulgadas).

Tabla 1

Tiempo de envejecimiento, Temperatura	Ejemplo 1	Ejemplos Comparativos		
		A	B	C
Nº de película	1	2	1	2
Na ₂ CO ₃ presente	Si	Si	No	No

Tiempos de disgregación promedio (s)				
Tal como fue empaquetado	9	17	9	16
21 días, 38°C	12	23	>300	22
42 días, 38°C	12	28	>300	229*
Tiempo de solubilidad promedio (s)				
Tal como fue empaquetado	20	32	19	33
21 días, 38°C	41	228	>300	>300
42 días, 38°C	29	>300	>300	>300
*Se muestra el tiempo de disgregación más corto para el Ejemplo Comparativo C, las otras dos determinaciones fueron mayores de 300 s.				

Los datos en la Tabla 1 muestran que solamente la combinación del Ejemplo 1, una mezcla de pH neutro de OXONE y carbonato de sodio embalada en una película que contiene un polímero hidrolizado de poli(acetato de vinilo) y acrilato de metilo, da como resultado unos tiempos de disgregación y solubilidad de película aceptablemente rápidos (menos de 150 s) cuando se envejecen 21 y 42 días a 38°C.

5

Tabla 2

Nº de bolsita	Tiempo hasta la Etapa de Disolución (s)		
	T ₁	T ₂	T ₃
1	3	9	54
2	3	17	58
3	2	6	45
4	4	14	55
5	3	9	51

Etapas de disolución:

T1: el tiempo en que la bolsita se rompe y se abre inicialmente.

T2: el tiempo en que la película de copolímero se disgrega y los contenidos sólidos se exponen completamente.

10 T3: tiempo para la disolución completa de la película y los contenidos sólidos.

Los resultados en la Tabla 2 muestran que las bolsitas selladas solubles en agua de la presente invención fueron efectivas en el tratamiento oxidativo de sistemas de agua recirculante, tales como una bañera de hidromasaje residencial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un agente oxidante que comprende una cantidad medida previamente de hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado y un tampón en una bolsita sellada soluble en agua, comprendiendo dicha bolsita un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y al menos uno de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, y ésteres de los mismos,
en donde el grado de hidrólisis del copolímero es de al menos el 98%.
2. El agente de la reivindicación 1 en donde el copolímero es un copolímero hidrolizado de acetato de vinilo y un éster de acrilato o éster de metacrilato.
- 10 3. El agente de la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero comprende además etileno, propileno o vinil caprolactama.
4. El agente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la bolsita comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un plastificante, lubricante, agente desmoldante, almidón, relleno, expansor, agente antibloqueante, agente antiadherente, o antiespumante.
- 15 5. El agente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la bolsita tiene un grosor de película desde aproximadamente 0,025 mm (0,001 pulgadas) hasta aproximadamente 0,18 mm (0,007 pulgadas).
6. El agente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el hidrogenoperoximonosulfato de potasio estabilizado es un sólido de gránulos sueltos y tiene un tamaño de partículas desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 1.200 micrómetros.
- 20 7. El agente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el agente comprende además una cantidad medida previamente de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un tampón de pH, un clarificador, agente de control de algas, sal de halogenuro, oxidante, agente de halógeno activo estabilizado, estabilizador halógeno, polímero biocida, modificador del agua, inhibidor de la corrosión, tensioactivo fluorado, enzima, sal de lantano, activador, tensioactivo, fragancia y colorante.
- 25 8. Un método de tratar agua que comprende añadir al agua un agente oxidante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.