

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 858 513**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2015** **PCT/US2015/055207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016** **WO16061025**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015** **E 15787095 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020** **EP 3207081**

54 Título: **Película de mezcla de alcohol polivinílico hidrosoluble, métodos relacionados y artículos relacionados**

30 Prioridad:

13.10.2014 US 201462063100 P

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

30.09.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIEDRICH, STEVEN, G.;
LEE, DAVID, M.;
YOGAN, THOMAS, J.;
LABEQUE, REGINE;
COURCHAY, FLORENCE, CATHERINE y
KEULEERS, ROBBY, RENILDE FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 858 513 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

Película de mezcla de alcohol polivinílico hidrosoluble, métodos relacionados y artículos relacionados

5 Campo de la invención

La divulgación se refiere en general a películas hidrosolubles que incluyen una mezcla de resinas de alcohol polivinílico (PVOH) y que pueden usarse para el contacto con líquidos, sólidos o combinaciones de los mismos. La divulgación se refiere además a métodos de fabricación de las películas, así como a paquetes y bolsas fabricados a partir de las películas, que se rellenan opcionalmente con componentes activos, por ejemplo, detergentes, para fabricar bolsas de dosis medidas. Más particularmente, la divulgación se refiere a dichas películas, paquetes y bolsas con uno o más beneficios, tales como mejores características de solubilidad para los usos finales y/o resistencia al cambio de las características de solubilidad tras el contacto con productos químicos, junto con una procesabilidad adecuada.

15 Antecedentes

Las películas poliméricas hidrosolubles se usan habitualmente como materiales de envasado para simplificar la dispersión, el vertido, la disolución y la dosificación de un material que ha de entregarse. Por ejemplo, se usan habitualmente paquetes fabricados a partir de película hidrosoluble para envasar composiciones para el cuidado del hogar, por ejemplo, una bolsa que contiene un detergente para el lavado de ropa o para la vajilla. El consumidor puede añadir directamente la bolsa a un recipiente de mezcla, tal como un cubo, fregadero o lavadora. Ventajosamente, esto permite una dosificación precisa, eliminando al mismo tiempo la necesidad de que el consumidor mida la composición. La bolsa también puede reducir el desorden que se asociaría a la dispensación de una composición similar desde un recipiente, tal como el vertido de un detergente líquido desde una botella. La bolsa también aísla la composición contenida en la misma del contacto con las manos del usuario. En resumen, los paquetes de película polimérica soluble que contienen agentes premedidos proporcionan la comodidad de uso del consumidor en diversas aplicaciones.

Algunas películas poliméricas hidrosolubles que se usan para fabricar paquetes se disuelven de forma incompleta durante un ciclo de lavado, dejando un residuo de película en los artículos del lavado. Dichos problemas pueden surgir particularmente cuando la bolsa se usa en condiciones de lavado de tensión, tal como cuando la bolsa se usa en agua fría (por ejemplo, agua tan fría como a 5 °C y/o hasta 10 °C o 15 °C), en un ciclo de lavado corto y/o en un ciclo de lavado con poca agua (por ejemplo, licores de lavado de aproximadamente 3 l a aproximadamente 20 l). En concreto, la preocupación por el medio ambiente y el coste de la energía están impulsando el deseo de los consumidores de utilizar agua de lavado más fría y ciclos de lavado más cortos. El documento WO 2014/089386 describe una bolsa hidrosoluble que comprende al menos un compartimento, en donde la bolsa comprende una película hidrosoluble que encapsula una composición. La película hidrosoluble puede formarse a partir de copolímeros de PVOH, por ejemplo, copolímeros que tengan unidades monoméricas carboxílicas o sulfónicas. Los artículos adicionales de la técnica anterior que desvelan películas de copolímero de PVOH incluyen los documentos US6787512, EP0884352, JP2006063242, EP1512701, EP1907524 y EP2740785.

Sigue existiendo la necesidad de películas hidrosolubles y paquetes relacionados que tengan las características deseadas de buena solubilidad en agua (por ejemplo, solubilidad en agua fría), resistencia química, compatibilidad química y física con los principios activos de lavado de ropa u otras composiciones en contacto con la película o bolsa formada a partir de la misma, y propiedades mecánicas deseables, incluyendo una buena procesabilidad.

45 Sumario

El alcance de protección se define por las reivindicaciones independientes adjuntas. La presente divulgación se refiere a una película hidrosoluble (por ejemplo, que puede usarse para formar artículos tales como bolsas o paquetes) que incluye una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) y, opcionalmente, uno o más componentes adicionales incluyendo plastificantes, cargas, tensioactivos y otros aditivos. La mezcla de resina de PVOH incluye un copolímero de PVOH que incluye uno o más tipos de unidades monoméricas aniónicas (por ejemplo, un terpolímero de PVOH) y un polímero de PVOH (por ejemplo, otro copolímero aniónico de PVOH o un homopolímero de PVOH parcial o totalmente hidrolizado). Cuando el copolímero de PVOH y el polímero de PVOH se mezclan en proporciones particulares y/o se seleccionan con respecto a diversos criterios relacionados con las propiedades físicas y químicas de película, la película hidrosoluble resultante formada a partir de la mezcla de resina de PVOH presenta una combinación beneficiosa de dos o más de entre propiedades de disolución acuosa, propiedades de resistencia a la tracción y propiedades de módulo de tracción con respecto tanto a (i) películas comparables formadas a partir de copolímeros aniónicos de PVOH simples (por ejemplo, uno de los copolímeros aniónicos de PVOH de la mezcla) como a (ii) películas comparables formadas a partir de mezclas del mismo copolímero de PVOH y especies de polímero de PVOH fuera de las proporciones seleccionadas. La reducción o eliminación del residuo de disolución acuosa es particularmente deseable en diversas operaciones de lavado, por ejemplo, cuando una bolsa formada a partir de la película hidrosoluble y que contiene una composición de limpieza (por ejemplo, una composición de limpieza para el lavado de ropa o el lavado de vajilla) se usa para limpiar uno o más artículos (por ejemplo, la ropa o la vajilla), en la medida en que es deseable que los artículos limpiados estén libres de residuo de película polimérica. De forma similar, las propiedades físicas mejoradas, incluyendo las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción y/o

el módulo de tracción de la película, permiten que la película se forme en una bolsa que contiene la composición que mantiene su integridad estructural antes de su uso (por ejemplo, durante la fabricación y el almacenamiento antes de usar la bolsa en una operación de lavado).

- 5 Un aspecto de la divulgación como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas independientes se refiere a una película hidrosoluble que incluye: una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) que incluye: un primer copolímero de PVOH que incluye una primera unidad monomérica aniónica, teniendo el primer copolímero de PVOH un primer nivel de incorporación (a_1) de la primera unidad monomérica aniónica; y un segundo polímero de PVOH. El segundo polímero de PVOH es un copolímero de PVOH que incluye una segunda unidad monomérica aniónica, teniendo el segundo copolímero de PVOH un segundo nivel de incorporación (a_2) de la segunda unidad monomérica aniónica; $a_1 - a_2$ es superior a cero, la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica son iguales o diferentes, el primer copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película, y el segundo copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. En otro perfeccionamiento, el segundo polímero de PVOH es un copolímero de PVOH que incluye una segunda unidad monomérica aniónica, teniendo el segundo copolímero de PVOH un segundo nivel de incorporación (a_2) de la segunda unidad monomérica aniónica; $a_1 - a_2$ es superior a cero, la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica son iguales o diferentes, y la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica están presentes en una cantidad combinada en un intervalo de aproximadamente el 2,0 % en moles a aproximadamente el 3,5 % en moles de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

- 25 Otro aspecto de la divulgación se refiere a una película hidrosoluble que incluye: una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) que incluye: un primer copolímero de PVOH que incluye una primera unidad monomérica aniónica; y un segundo polímero de PVOH (por ejemplo, un segundo copolímero de PVOH que incluye una segunda unidad monomérica aniónica); en donde la película hidrosoluble tiene la siguiente propiedad (a) y opcionalmente al menos una de las propiedades (b) y (c): (a) la película hidrosoluble tiene un valor de residuo de aproximadamente el 48 % en peso o menos, medido mediante el Ensayo de Cámara de Disolución; (b) la película hidrosoluble tiene un valor de resistencia a la tracción promedio de al menos aproximadamente 33 MPa, medido mediante el Ensayo de Resistencia a la Tracción; y (c) la película hidrosoluble tiene un valor de módulo de al menos aproximadamente 12 N/mm², medido mediante el Ensayo de Módulo. En diversos perfeccionamientos, la película hidrosoluble tiene adicionalmente la propiedad (b), la propiedad (c), o ambas propiedades (b) y (c).

- 35 Otro aspecto de la divulgación se refiere a una película hidrosoluble que incluye: una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) que incluye: un primer copolímero de PVOH que incluye una primera unidad monomérica aniónica; y un segundo polímero de PVOH (por ejemplo, un segundo copolímero de PVOH que incluye una segunda unidad monomérica aniónica); en donde la película hidrosoluble tiene la siguiente propiedad (a) y opcionalmente una o ambas propiedades (b) y (c): (a) la película hidrosoluble tiene un valor de residuo en un intervalo de aproximadamente el 12 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso, medido mediante el Ensayo de Cámara de Disolución; (b) la película hidrosoluble tiene un valor de resistencia a la tracción promedio de al menos aproximadamente 33 MPa, medido mediante el Ensayo de Resistencia a la Tracción; y (c) la película hidrosoluble tiene un valor de módulo de al menos aproximadamente 12 N/mm², medido mediante el Ensayo de Módulo. En diversos perfeccionamientos, la película hidrosoluble tiene adicionalmente la propiedad (b), la propiedad (c), o ambas propiedades (b) y (c).

- 45 Otro aspecto de la divulgación se refiere a una película hidrosoluble que comprende: una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) que comprende: un primer copolímero de PVOH que comprende una primera unidad monomérica aniónica; y un segundo polímero de PVOH que consiste esencialmente en unidades monoméricas de alcohol vinílico y opcionalmente unidades monoméricas de acetato de vinilo; en donde el primer copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, donde el segundo polímero de PVOH puede estar presente en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película).

- 55 Otro aspecto de la divulgación se refiere a un artículo de acuerdo con las reivindicaciones independientes adjuntas, incluyendo el artículo: una película hidrosoluble de cualquiera de las diversas realizaciones que se desvelan abarcadas por las reivindicaciones independientes adjuntas, estando dicho artículo en forma de una bolsa que define un volumen de bolsa interior (por ejemplo, que comprende adicionalmente una composición, tal como una composición del cuidado del hogar, contenida en el volumen interior de la bolsa).

- 60 En un perfeccionamiento particular de las diversas realizaciones, el primer monómero aniónico se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos, sales de metales alcalinos de los mismos y combinaciones de los mismos (por ejemplo, donde el primer monómero aniónico puede estar presente en una cantidad inferior a aproximadamente el 3 % en moles de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película).
65 En otro perfeccionamiento, el segundo monómero aniónico, cuando está presente, se selecciona entre el grupo que consiste en maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo y combinaciones de los mismos. En otro

perfeccionamiento, la película hidrosoluble tiene un valor de residuo de aproximadamente el 48 % en peso o menos, medido mediante el Ensayo de Cámara de Disolución (por ejemplo, aproximadamente el 10 % en peso, el 20 % en peso, el 30 % en peso o el 35 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, el 45 % en peso o el 48 % en peso). En otro perfeccionamiento, la película hidrosoluble tiene un valor de resistencia a la tracción promedio de al menos aproximadamente 33 MPa, medido mediante el Ensayo de Resistencia a la Tracción (por ejemplo, de aproximadamente 33 MPa o 35 MPa a aproximadamente 38 MPa o 50 MPa). En otro perfeccionamiento, la película hidrosoluble tiene un valor de módulo de al menos aproximadamente 12 N/mm², medido mediante el Ensayo de Módulo (por ejemplo, de aproximadamente 12 N/mm² o 12,5 N/mm² a aproximadamente 15 N/mm² o 16 N/mm²).

Otro aspecto de la divulgación se refiere a un método de formación de los artículos que se describen en el presente documento, donde el método incluye las etapas de: proporcionar la película hidrosoluble, donde la película define un volumen de recipiente de bolsa interior; rellenar el volumen de recipiente con una composición (por ejemplo, una composición para el cuidado del hogar); y sellar la película para formar un compartimento sellado, en donde el compartimento sellado contiene la composición.

Otro aspecto de la divulgación se refiere a un método de tratamiento de un sustrato, donde el método incluye la etapa de poner en contacto el sustrato con un artículo como se describe en el presente documento.

Para las composiciones y métodos que se describen en el presente documento, se contemplan características opcionales, incluyendo, pero sin limitación, componentes, intervalos de composición de los mismos, sustituyentes, condiciones y etapas, para su selección entre los diversos aspectos, realizaciones y ejemplos que se proporcionan en el presente documento.

Para los expertos habituales en la materia serán evidentes aspectos y ventajas adicionales a partir de una revisión de la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos. Aunque las composiciones y métodos son susceptibles de realizaciones en diversas formas, la descripción a continuación incluye realizaciones específicas, entendiendo que la divulgación es ilustrativa, y no pretende limitar la invención a las realizaciones específicas que se describen en el presente documento.

Descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada de los diversos métodos, procesos, composiciones y artículos que se desvelan se refiere a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una vista transversal lateral de un artículo de bolsa hidrosoluble para la entrega acuosa de una cápsula de liberación retardada en combinación con otra composición de acuerdo con la divulgación.

La Figura 2 incluye gráficos que muestran valores Delta de Transición de Fusión Envejecida y valores de Resistencia a la Tracción Envejecida para películas de mezcla de copolímeros de PVOH de acuerdo con la divulgación que incorporan una mezcla de diferentes plastificantes incluyendo dipropilenglicol, sorbitol y glicerina.

La Figura 3 incluye un gráfico que muestra valores de Suma de Rasgados del Sellado para películas de mezcla de copolímeros de PVOH de acuerdo con la divulgación que incorporan una mezcla de diferentes plastificantes incluyendo dipropilenglicol, sorbitol y glicerina.

Descripción detallada

En el presente documento se desvelan películas hidrosolubles que incluyen mezclas de polímeros de alcohol polivinílico y bolsas de entrega formadas a partir de las películas o que las incluyen de otro modo.

Algunas películas poliméricas hidrosolubles que se usan para fabricar paquetes se disolverán de forma incompleta en agua durante su uso normal, por ejemplo, durante un ciclo de lavado de ropa para paquetes que contienen una composición relacionada con el lavado de ropa (por ejemplo, dejando de este modo residuo de película en los artículos dentro del lavado).

Las películas poliméricas hidrosolubles a base de PVOH pueden someterse a cambios en las características de solubilidad. Los expertos en la materia saben que el grupo acetato en el polímero de co-poli(acetato de vinilo alcohol vinílico) puede hidrolizarse por hidrólisis ácida o alcalina. A medida que aumenta el grado de hidrólisis, una composición polimérica fabricada a partir de la resina de homopolímero de PVOH tendrá una mayor resistencia mecánica pero una solubilidad reducida a temperaturas más bajas (por ejemplo, requiriendo temperaturas de agua caliente para su disolución total). En consecuencia, la exposición de una resina de homopolímero de PVOH a un entorno alcalino (por ejemplo, resultado de un aditivo blanqueador de lavado de ropa) puede transformar la resina de una que se disuelve rápida y totalmente en un entorno acuoso dado (por ejemplo, un medio de agua fría) en una que se disuelve lentamente y/o de forma incompleta en el entorno acuoso, dando como resultado potencialmente un residuo polimérico no disuelto al final de un ciclo de lavado. Esta es una debilidad inherente a la aplicación de películas basadas únicamente en el copolímero de acetato de vinilo/alcohol vinílico tipificado por las resinas de homopolímero

de PVOH comerciales.

Las resinas de copolímero de PVOH con grupos carboxílicos colgantes, tales como las resinas de sal de sodio de alcohol vinílico/acrilato de metilo hidrolizado, pueden formar anillos de lactona entre los grupos alcohol y carboxilo colgantes vecinos, reduciendo de este modo la solubilidad en agua de la resina de copolímero de PVOH. En presencia de una base fuerte tal como un aditivo blanqueador de lavado de ropa, los anillos de lactona pueden abrirse en el transcurso de varias semanas en condiciones relativamente cálidas (ambiente) y de humedad alta (por ejemplo, a través de reacciones de apertura de anillos de lactona para formar los correspondientes grupos alcohol y carboxilo colgantes con mayor solubilidad en agua). Por tanto, al contrario del efecto observado con películas de homopolímero de PVOH, se cree que una película de copolímero de PVOH de este tipo puede volverse más soluble debido a interacciones químicas entre la película y una composición alcalina dentro de la bolsa durante el almacenamiento. Por consiguiente, a medida que envejecen, los paquetes pueden ser cada vez más propensos a la disolución prematura durante un ciclo de lavado caliente (nominalmente a 40 °C) y pueden a su vez disminuir la eficacia de determinados principios activos de lavado de ropa debido a la presencia del agente blanqueador y la influencia del pH resultante.

En la formulación de una película adecuada para una aplicación dada (por ejemplo, un artículo de composición en bolsa para una operación de lavado), deben tenerse en cuenta múltiples factores. Estos factores incluyen: (1) resistencia de la película, donde una resistencia mayor se traduce deseablemente en sellados de bolsa más fuertes cuando la película es el eslabón débil de un sellado; (2) módulo de la película, donde un módulo mayor proporciona deseablemente una mayor rigidez de la película y una menor probabilidad de que se deforme y se pegue a otras películas cuando se cargan unas encima de otras durante la producción o en el envase para el consumidor final; (3) residuo de disolución, donde un valor de residuo menor disminuye deseablemente la probabilidad de que quede película residual después de condiciones de lavado agresivas (por ejemplo, poca agua (tal como en la sobrecarga de una lavadora) y condiciones de agua de lavado fría); y (4) grado de modificación del ácido acrilamido metilpropanosulfónico (sal) (AMPS), donde los niveles menores de modificación de AMPS en el polímero reducen deseablemente el riesgo de precipitación por adición de sal de grupos aminosulfonato escindidos cuando se ha superado una concentración o nivel crítico de incorporación. Con frecuencia, las resinas poliméricas hidrosolubles, ya sean de PVOH o de otro tipo, pueden tener características adecuadas con respecto a algunos de estos factores, pero pueden tener características deficientes con respecto a otros de estos factores. En consecuencia, sería deseable proporcionar una película hidrosoluble en la que muchos de estos factores, si no todos, tengan propiedades favorables en la película.

Teniendo en cuenta estos factores, la presente divulgación incluye una película hidrosoluble que incluye una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) y, opcionalmente, uno o más componentes adicionales incluyendo plastificantes, cargas, tensioactivos y otros aditivos que se describen con más detalle a continuación. La mezcla de resina de PVOH incluye una primera resina de PVOH que es un copolímero de PVOH ("primer copolímero de PVOH") que incluye uno o más tipos de unidades monoméricas aniónicas (por ejemplo, un ter-polímero (o co-polímero superior) de PVOH y una segunda resina de PVOH que es un polímero de PVOH ("segundo polímero de PVOH")). En algunos aspectos, el segundo polímero de PVOH es también un copolímero de PVOH que incluye uno o más tipos de unidades monoméricas aniónicas (por ejemplo, un ter-polímero (o co-polímero superior) de PVOH). En otros aspectos, el segundo polímero de PVOH incluye unidades monoméricas de alcohol vinílico y (opcionalmente) unidades monoméricas de acetato de vinilo (por ejemplo, un homopolímero de PVOH que es alcohol polivinílico totalmente hidrolizado o una combinación parcialmente hidrolizada de poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo). En algunos aspectos, la mezcla de resina de PVOH incluye solamente el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH (por ejemplo, una mezcla binaria de los dos polímeros). Como alternativa o adicionalmente, la mezcla de resina de PVOH, la película hidrosoluble, o ambas, pueden caracterizarse por estar libres o sustancialmente libres de otros polímeros (por ejemplo, otros polímeros hidrosolubles generalmente, otros polímeros a base de PVOH específicamente, o ambos). En otros aspectos, la película hidrosoluble puede incluir uno o más polímeros hidrosolubles adicionales. Por ejemplo, la mezcla de resina de PVOH puede incluir un tercer polímero de PVOH, un cuarto polímero de PVOH, un quinto polímero de PVOH, etc. (por ejemplo, uno o más homopolímeros de PVOH o copolímeros de PVOH adicionales, con o sin unidades monoméricas aniónicas). Por ejemplo, la película hidrosoluble puede incluir al menos un tercer (o cuarto, quinto, etc.) polímero hidrosoluble que sea distinto de un polímero de PVOH (por ejemplo, distinto de homopolímeros de PVOH o copolímeros de PVOH, con o sin unidades monoméricas aniónicas).

El copolímero de PVOH (por ejemplo, el primer copolímero de PVOH, el segundo copolímero de PVOH cuando también es un copolímero aniónico de PVOH, y cualesquier otros copolímeros de PVOH en la mezcla de resina) puede ser un terpolímero de PVOH que incluya unidades monoméricas de alcohol vinílico, unidades monoméricas de acetato de vinilo (es decir, cuando no está totalmente hidrolizado) y un único tipo de unidad monomérica aniónica (por ejemplo, donde un único tipo de unidad monomérica puede incluir formas ácidas equivalentes, formas de sal y, opcionalmente, formas de éster de la unidad monomérica aniónica). En algunos aspectos, el copolímero de PVOH puede incluir dos o más tipos de unidades monoméricas aniónicas. Las unidades monoméricas aniónicas que se usan para el copolímero de PVOH incluyen las unidades de polimerización de vinilo correspondientes a monómeros de vinilo de ácido monocarboxílico, sus ésteres y anhídridos, monómeros dicarboxílicos que tienen un doble enlace polimerizable, sus ésteres y anhídridos, monómeros de ácido vinilsulfónico y sales de metales alcalinos de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos de unidades monoméricas aniónicas adecuadas incluyen las unidades de polimerización de

vinilo correspondientes a monómeros aniónicos de vinilo incluyendo ácido vinil acético, ácido maleico, maleato de monoalquilo, maleato de dialquilo, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, anhídrido maleico, ácido fumárico, fumarato de monoalquilo, fumarato de dialquilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, anhídrido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, itaconato de dimetilo, anhídrido itacónico, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido etilen sulfónico, ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico, acrilato de 2-sufoetilo, sales de metales alcalinos de los anteriores (por ejemplo, sales de sodio, potasio u otros metales alcalinos), ésteres de los anteriores (por ejemplo, ésteres de metilo, etilo u otros alquilos C₁-C₄ o C₆), y combinaciones de los mismos (por ejemplo, múltiples tipos de monómeros aniónicos o formas equivalentes del mismo monómero aniónico). En un aspecto, el monómero aniónico puede ser uno o más ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos (por ejemplo, ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico), sales de metales alcalinos de los mismos (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos. En un aspecto, el monómero aniónico puede ser uno o más de entre maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos.

El nivel de incorporación de las una o más unidades monoméricas aniónicas en los copolímeros de PVOH (por ejemplo, el primer copolímero de PVOH, el segundo copolímero de PVOH cuando también es un copolímero aniónico de PVOH) no se limita particularmente. En algunos aspectos, las una o más unidades monoméricas aniónicas están presentes en el copolímero de PVOH en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 1 % en moles o el 2 % en moles a aproximadamente el 6 % en moles o el 10 % en moles (por ejemplo, al menos el 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 o 4,0 % en moles y/o hasta aproximadamente el 3,0, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 8,0 o 10 % en moles en diversas realizaciones), individualmente o colectivamente. Por ejemplo, las una o más unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 1,5 % en moles o el 2 % en moles a aproximadamente el 3,0 % en moles o el 3,5 % en moles, colectivamente, de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

La película hidrosoluble puede contener al menos aproximadamente el 50 % en peso, el 55 % en peso, el 60 % en peso, el 65 % en peso, el 70 % en peso, el 75 % en peso, el 80 % en peso, el 85 % en peso o el 90 % en peso y/o hasta aproximadamente el 60 % en peso, el 70 % en peso, el 80 % en peso, el 90 % en peso, el 95 % en peso o el 99 % en peso de la mezcla de resina de PVOH. En un aspecto, el primer copolímero de PVOH está presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso (o de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso), de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (es decir, con respecto al peso de la mezcla de resina de PVOH). Por ejemplo, el primer copolímero de PVOH puede estar presente en una cantidad de al menos el 10 % en peso, el 20 % en peso, el 30 % en peso, el 40 % en peso, el 50 % en peso, el 60 % en peso o el 70 % en peso y/o hasta aproximadamente el 30 % en peso, el 40 % en peso, el 50 % en peso, el 60 % en peso, el 70 % en peso, el 80 % en peso o el 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. En otro aspecto, las concentraciones anteriores del primer copolímero de PVOH, como alternativa o adicionalmente, pueden ser con respecto al contenido total de polímero hidrosoluble en la película, de PVOH o de otro tipo. En un aspecto, el segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH está presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso (o de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso), de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (es decir, con respecto al peso de la mezcla de resina de PVOH). Por ejemplo, el segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH puede estar presente en una cantidad de al menos el 10 % en peso, el 20 % en peso, el 30 % en peso, el 40 % en peso, el 50 % en peso, el 60 % en peso o el 70 % en peso y/o hasta aproximadamente el 30 % en peso, el 40 % en peso, el 50 % en peso, el 60 % en peso, el 70 % en peso, el 80 % en peso o el 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. En otro aspecto, las concentraciones anteriores del segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH, como alternativa o adicionalmente, pueden ser con respecto al contenido total de polímero hidrosoluble en la película, de PVOH o de otro tipo.

En un aspecto de la película hidrosoluble de acuerdo con las reivindicaciones independientes adjuntas, el primer copolímero de PVOH incluye una o más de las primeras unidades monoméricas aniónicas, y el segundo polímero de PVOH es un copolímero de PVOH que incluye una o más de las segundas unidades monoméricas aniónicas. Las unidades monoméricas aniónicas primeras y segundas en los dos copolímeros de PVOH pueden ser iguales o diferentes en diversas realizaciones. Como referencia, se indica que el primer copolímero de PVOH tiene un primer nivel de incorporación (a₁) de las primeras unidades monoméricas aniónicas y se indica que el segundo copolímero de PVOH tiene un segundo nivel de incorporación (a₂) de las segundas unidades monoméricas aniónicas. El primer copolímero de PVOH está presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso (o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso), de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, con respecto al peso de la mezcla de resina de PVOH). Por ejemplo, el primer copolímero de PVOH puede estar presente en una cantidad de al menos el 10 % en peso, el 15 % en peso, el 20 % en peso o el 30 % en peso y/o hasta aproximadamente el 25 % en peso, el 40 % en peso, el 60 % en peso o el 75 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, como alternativa con respecto al

contenido total de polímero hidrosoluble en la película, de PVOH o de otro tipo). El segundo copolímero de PVOH está presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso (o de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso), de aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, de aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente el 85 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, con respecto al peso de la mezcla de resina de PVOH). Por ejemplo, el segundo copolímero de PVOH puede estar presente en una cantidad de al menos el 25 % en peso, el 40 % en peso, el 60 % en peso, el 70 % en peso o el 75 % en peso y/o hasta aproximadamente el 70 % en peso, el 80 % en peso, el 85 % en peso o el 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, como alternativa con respecto al contenido total de polímero hidrosoluble en la película, de PVOH o de otro tipo).

En un perfeccionamiento de este aspecto, la primera unidad monomérica aniónica puede ser una o más unidades monoméricas de ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos (por ejemplo, comonomeros de AMPS tales como ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico), sales de metales alcalinos de los mismos (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos. En este perfeccionamiento, la una o más primeras unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en una cantidad inferior a aproximadamente el 3 % en moles, individual o colectivamente, de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, al menos el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 o 1,0 % en moles y/o menos del 1,6, 1,8, 2,0, 2,5 o 3 % en moles de la una o más primeras unidades monoméricas aniónicas, individual o colectivamente). En una realización, la película puede estar exenta de unidades de comonomero de ácido acrilamido metilpropanosulfónico (por ejemplo, los monómeros aniónicos primero y segundo y las unidades monoméricas correspondientes son distintas de AMPS). En un perfeccionamiento adicional, la segunda unidad monomérica aniónica puede ser una o más unidades monoméricas de maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos.

Los copolímeros de PVOH primero y segundo se seleccionan de manera que la diferencia $a_1 - a_2$ sea superior a cero para el contenido relativo de monómero aniónico de los copolímeros de PVOH primero y segundo (es decir, el primer copolímero de PVOH tiene un nivel molar más alto de incorporación de monómero aniónico que el segundo copolímero de PVOH). Por ejemplo, la diferencia $a_1 - a_2$ puede estar en un intervalo de aproximadamente el 0,5 % en moles a aproximadamente el 10 % en moles (o de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 3 % en moles, o de aproximadamente el 1,5 % en moles a aproximadamente el 2,5 % en moles) y más generalmente puede ser de al menos el 0,5, 1 o 2 % en moles y/o hasta aproximadamente el 1, 2, 3, 4, 5 o 10 % en moles. Individualmente, el nivel de incorporación (a_1) para las primeras unidades monoméricas aniónicas puede estar en un intervalo de aproximadamente el 2 % en moles a aproximadamente el 6 % en moles (o de aproximadamente el 3 % en moles a aproximadamente el 5 % en moles, de aproximadamente el 3 % en moles a aproximadamente el 4 % en moles) en el primer copolímero de PVOH. Como alternativa o adicionalmente, el nivel de incorporación (a_2) para las segundas unidades monoméricas aniónicas puede estar en un intervalo de aproximadamente el 0,5 % en moles a aproximadamente el 4 % en moles (o de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 3 % en moles, o de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 2 % en moles) en el segundo copolímero de PVOH.

Si las unidades monoméricas aniónicas primera y segunda son iguales en una realización particular, la mezcla de resina de PVOH resultante (y la película correspondiente) puede caracterizarse por tener al menos una distribución bimodal (por ejemplo, bimodal, trimodal o polimodal superior) de niveles de incorporación de unidades monoméricas aniónicas en cadenas poliméricas individuales. Por ejemplo, un primer copolímero de PVOH que tiene un primer nivel de incorporación a_1 en el polímero en masa tiene una distribución de niveles de incorporación de aproximadamente a_1 para cadenas poliméricas individuales del primer copolímero de PVOH. Análogamente, un segundo copolímero de PVOH que tiene un segundo nivel de incorporación a_2 en el polímero en masa tiene una distribución de niveles de incorporación de aproximadamente a_2 para cadenas poliméricas individuales del segundo copolímero de PVOH. En este caso, la diferencia $a_1 - a_2$ se selecciona para que sea suficientemente grande para que haya al menos dos picos en la distribución de unidades monoméricas aniónicas para la mezcla (por ejemplo, un valle presente entre dos picos de distribución adyacentes es inferior a aproximadamente el 90 %, el 85 %, el 80 %, el 75 %, el 50 %, el 25 % o el 10 % en altura con respecto a los picos de distribución adyacentes).

En otro perfeccionamiento de este aspecto, la película hidrosoluble puede caracterizarse en términos del contenido molar total de las unidades monoméricas aniónicas primera y segunda en la película (en particular, con respecto al contenido de resina polimérica de la misma). En un aspecto, las primeras unidades monoméricas aniónicas y las segundas unidades monoméricas aniónicas están presentes en la película en una cantidad combinada en un intervalo de aproximadamente el 2,0 % en moles a aproximadamente el 3,5 % en moles (o de aproximadamente el 2,0 % en moles a aproximadamente el 2,8 % en moles, o de aproximadamente el 2,0 % en moles a aproximadamente el 2,6 % en moles) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. Por ejemplo, las primeras unidades monoméricas aniónicas y las segundas unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en la película en una cantidad de al menos el 2,0, 2,2 o 2,4 % en moles y/o hasta el 2,8, 3,0 o 3,5 % en moles, colectivamente. El contenido combinado de unidades monoméricas aniónicas puede expresarse, como alternativa o adicionalmente, con respecto al contenido total de polímero hidrosoluble en la película, de PVOH o de otro tipo.

En otro aspecto de la película hidrosoluble, el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH se seleccionan para la mezcla de resina de PVOH de manera que la película hidrosoluble resultante tenga propiedades de disolución mejoradas y, preferentemente, también propiedades físicas/mecánicas mejoradas. En particular, la película hidrosoluble tiene la propiedad de que (a) la película hidrosoluble tiene un valor de residuo de aproximadamente el 48 % en peso o menos (por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente el 12 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso o de aproximadamente el 35 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso), medido mediante el Ensayo de Cámara de Disolución (que se describe a continuación). En algunas realizaciones, la película hidrosoluble tiene la propiedad de que (b) la película hidrosoluble tiene un valor de resistencia a la tracción promedio de al menos aproximadamente 33 MPa (por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 33 MPa a aproximadamente 38 MPa), medido mediante el Ensayo de Resistencia a la Tracción (que se describe a continuación). En algunas realizaciones, la película hidrosoluble tiene la propiedad de que (c) la película hidrosoluble tiene un valor de módulo de al menos aproximadamente 12 N/mm² (por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 12,5 N/mm² a aproximadamente 15 N/mm²), medido mediante el Ensayo de Módulo (que se describe a continuación). En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene las propiedades (a) y (b), (a) y (c), o (a) y (b) y (c). En cualquiera de las realizaciones anteriores, la película hidrosoluble puede tener adicionalmente un valor de Factor de Residuos-AMPS (FRA; que se describe a continuación) en un intervalo de aproximadamente 54 a aproximadamente 100 (por ejemplo, de aproximadamente 85 a aproximadamente 98, de aproximadamente 92 a aproximadamente 98).

Las mezclas de resina de PVOH de acuerdo con la divulgación permiten inesperadamente la formulación de películas hidrosolubles que tienen una combinación de propiedades físicas y químicas deseables, incluso cuando los polímeros de PVOH o copolímeros de PVOH incluidos en las mezclas de resina son deficientes individualmente con respecto a una o más de las propiedades físicas o químicas. Por ejemplo, cada polímero de PVOH y copolímero de PVOH en la mezcla tiene al menos un rasgo no deseable para una propiedad particular, pero la película hidrosoluble que incorpora la mezcla consigue un rasgo deseable para la propiedad particular de cada polímero de PVOH y copolímero de PVOH. Por ejemplo, la mezcla de resina de PVOH puede incluir polímeros de PVOH o copolímeros de PVOH primeros y segundos de manera que una película hidrosoluble de primer copolímero de PVOH correspondiente tenga la propiedad (a) y una segunda película hidrosoluble de segundo polímero de PVOH correspondiente no tenga la propiedad (a). Como alternativa o adicionalmente, la mezcla de resina de PVOH puede incluir polímeros de PVOH o copolímeros de PVOH primeros y segundos de manera que una película hidrosoluble de primer copolímero de PVOH correspondiente no tenga la propiedad (b); y una película hidrosoluble de segundo polímero de PVOH correspondiente tenga la propiedad (b). Como alternativa o adicionalmente, la mezcla de resina de PVOH puede incluir polímeros de PVOH o copolímeros de PVOH primeros y segundos de manera que una película hidrosoluble de primer copolímero de PVOH correspondiente no tenga la propiedad (c); y una película hidrosoluble de segundo polímero de PVOH correspondiente tenga la propiedad (c). Un polímero de PVOH correspondiente indica una película hidrosoluble que contiene solamente el primer copolímero de PVOH o el segundo polímero de PVOH como la resina polimérica hidrosoluble, pero que por lo demás incluye el mismo tipo y cantidades de plastificantes y otros aditivos, que tiene el mismo espesor, etc.

En este aspecto, las unidades monoméricas aniónicas para el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH (cuando es un copolímero de PVOH aniónico) generalmente pueden ser cualquier combinación de las descritas anteriormente. En un perfeccionamiento, la primera unidad monomérica aniónica puede ser una o más unidades monoméricas de ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos (por ejemplo, comonomeros de AMPS tales como ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico), sales de metales alcalinos de los mismos (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos. En este perfeccionamiento, la una o más primeras unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en una cantidad inferior a aproximadamente el 3 % en moles, individual o colectivamente, de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, al menos el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 o 1,0 % en moles y/o menos del 1,6, 1,8, 2,0, 2,5 o 3 % en moles de la una o más primeras unidades monoméricas de ácido acrilamido metilpropanosulfónico, individual o colectivamente). En un perfeccionamiento adicional, el segundo polímero de PVOH es un copolímero de PVOH aniónico, la segunda unidad monomérica aniónica puede ser una o más unidades monoméricas de maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos. En este perfeccionamiento, el primer copolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso (o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso) y el segundo copolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso (o de aproximadamente el 70 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, o de aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, o de aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente el 85 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. En un perfeccionamiento alternativo, el segundo polímero de PVOH es un homopolímero de PVOH parcial o totalmente hidrolizado. En este perfeccionamiento, el primer copolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso (o de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso) y el segundo homopolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso (o de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. Además, el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de

PVOH pueden tener valores de viscosidad de solución al 4 % a 20 °C que estén dentro de aproximadamente 10 cP entre sí (por ejemplo, dentro de aproximadamente 3 cP, o dentro de aproximadamente 6 cP). Como alternativa, el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH pueden tener valores de viscosidad de solución al 4 % a 20 °C que disten más de aproximadamente 10 cP entre sí (por ejemplo, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 16 cP entre sí, o de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 20 cP entre sí).

En un aspecto de la película hidrosoluble, el primer copolímero de PVOH incluye una o más primeras unidades monoméricas aniónicas y el segundo polímero de PVOH es un homopolímero de PVOH parcial o totalmente hidrolizado. En este aspecto, el primer copolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso (o de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, o de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película, por ejemplo, estando presente en una cantidad de al menos el 30 % en peso, el 40 % en peso o el 45 % en peso y/o hasta aproximadamente el 55 % en peso, el 60 % en peso o el 70 % en peso. El segundo homopolímero de PVOH puede estar presente en la película hidrosoluble en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso (o de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, o de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso) de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película, por ejemplo, estando presente en una cantidad de al menos el 30 % en peso, el 40 % en peso o el 45 % en peso y/o hasta aproximadamente el 55 % en peso, el 60 % en peso o el 70 % en peso. Además, el primer copolímero de PVOH y el segundo homopolímero de PVOH pueden tener valores de viscosidad de solución al 4 % a 20 °C que estén dentro de aproximadamente 10 cP entre sí (por ejemplo, dentro de aproximadamente 3 cP, o dentro de aproximadamente 6 cP). Como alternativa, el primer copolímero de PVOH y el segundo homopolímero de PVOH pueden tener valores de viscosidad de solución al 4 % a 20 °C que disten más de aproximadamente 10 cP entre sí (por ejemplo, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 16 cP entre sí, o de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 20 cP entre sí).

En este aspecto, las unidades monoméricas aniónicas para el primer copolímero de PVOH generalmente pueden ser cualesquiera de las descritas anteriormente. El nivel de incorporación para una o más unidades monoméricas aniónicas en el primer copolímero de PVOH puede estar en un intervalo de aproximadamente el 2 % en moles a aproximadamente el 6 % en moles (o de aproximadamente el 3 % en moles a aproximadamente el 5 % en moles, o de aproximadamente el 3 % en moles a aproximadamente el 4 % en moles), individual o colectivamente, en el primer copolímero de PVOH. Como alternativa o adicionalmente, la una o más primeras unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en la película en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 1,0 % en moles a aproximadamente el 3,0 % en moles (o de aproximadamente el 1,4 % en moles a aproximadamente el 2,6 % en moles, o de aproximadamente el 1,6 % en moles a aproximadamente el 2,2 % en moles), colectivamente, de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película. En un perfeccionamiento, las primeras unidades monoméricas aniónicas pueden ser una o más unidades monoméricas de ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos (por ejemplo, comonomeros de AMPS tales como ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico), sales de metales alcalinos de los mismos (por ejemplo, sales de sodio) y combinaciones de los mismos. En este perfeccionamiento, las primeras unidades monoméricas aniónicas pueden estar presentes en una cantidad inferior a aproximadamente el 3 % en moles, colectivamente, de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película (por ejemplo, al menos el 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 o 1,0 % en moles y/o menos del 1,6, 1,8, 2,0, 2,5 o 3 % en moles de las primeras unidades monoméricas de ácido acrilamido metilpropanosulfónico, colectivamente).

Como se describe con mayor detalle a continuación, las resinas de polímero de PVOH y copolímero de PVOH pueden caracterizarse en términos de sus valores de viscosidad de la solución al 4 % a 20 °C en agua (es decir, como valores que generalmente se correlacionan con los pesos moleculares de las resinas). Como referencia, se indica que el primer copolímero de PVOH tiene una primera viscosidad de solución al 4 % a 20 °C (μ_1) y se indica que el segundo polímero de PVOH o copolímero de PVOH tiene una segunda viscosidad de solución al 4 % a 20 °C (μ_2). En diversas realizaciones, la primera viscosidad μ_1 puede estar en un intervalo de aproximadamente 4 cP a aproximadamente 30 cP (por ejemplo, al menos aproximadamente 4, 8, 10, 12 o 16 cP y/o hasta aproximadamente 12, 16, 20, 24 o 30 cP, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 16 cP, o de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 20 cP, o de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 30 cP). Como alternativa o adicionalmente, la segunda viscosidad μ_2 puede estar en un intervalo de aproximadamente 4 cP a aproximadamente 30 cP (por ejemplo, al menos aproximadamente 4, 8, 10, 12 o 16 cP y/o hasta aproximadamente 12, 16, 20, 24 o 30 cP, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 16 cP, o de aproximadamente 10 cP a aproximadamente 20 cP, o de aproximadamente 20 cP a aproximadamente 30 cP). Cuando la mezcla de resina de PVOH incluye tres o más resinas de PVOH seleccionadas entre resinas de polímero de PVOH y de copolímero de PVOH, los valores de viscosidad anteriores pueden aplicarse a cada polímero de PVOH o copolímero de PVOH individualmente.

Se contempla que las películas hidrosolubles, las bolsas de entrega que incluyen las películas y los métodos relacionados que se desvelan incluyan realizaciones que incluyan cualquier combinación de uno o más de los elementos opcionales adicionales, características y etapas que se describen adicionalmente a continuación (incluyendo aquellos que se muestran en las figuras y ejemplos), a menos que se indique lo contrario.

En cualquier realización, la bolsa hidrosoluble puede contener una composición. La composición puede seleccionarse entre un líquido, sólido o una combinación de los mismos. Como se usa en el presente documento, "líquido" incluye líquidos de flujo libre, así como pastas, geles, espumas y mousses. Los ejemplos no limitantes de líquidos incluyen composiciones de detergentes líquidos para usos ligeros y usos pesados, potenciadores de tejidos, geles detergentes utilizados habitualmente para el lavado de ropa, aditivos blanqueadores y para el lavado de ropa. Dentro de los líquidos pueden incluirse gases, por ejemplo, burbujas o sólidos suspendidos, por ejemplo, partículas. Un "sólido", como se usa en el presente documento, incluye, pero sin limitación, polvos, aglomerados y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de sólidos incluyen: gránulos, microcápsulas, perlas, hebras y bolas nacaradas. Las composiciones sólidas pueden proporcionar un beneficio técnico incluyendo, pero sin limitación, beneficios durante el lavado, beneficios de pretratamiento y/o efectos estéticos.

En cualquiera de las realizaciones centradas en el lavado de ropa, la composición puede seleccionarse entre el grupo de composiciones de detergentes de uso ligero líquidos y de uso pesado líquidos, composiciones de detergente en polvo, potenciadores de tejidos, geles detergentes utilizados habitualmente para el lavado de ropa y aditivos blanqueadores (por ejemplo, blanqueador orgánico o inorgánico) y para el lavado de ropa, por ejemplo.

Como se usa en el presente documento, el término "homopolímero" incluye generalmente polímeros que tienen un único tipo de unidad de repetición monomérica (por ejemplo, una cadena polimérica que consiste o que consiste esencialmente en una única unidad de repetición monomérica). Para el caso particular del PVOH, el término "homopolímero" (u "homopolímero de PVOH" o "polímero de PVOH") incluye adicionalmente copolímeros que tienen una distribución de unidades monoméricas de alcohol vinílico y unidades monoméricas de acetato de vinilo, dependiendo del grado de hidrólisis (por ejemplo, una cadena polimérica que consiste o que consiste esencialmente en unidades de alcohol vinílico y acetato de vinilo). En el caso limitante de una hidrólisis del 100 %, un homopolímero de PVOH puede incluir un homopolímero verdadero que tenga solamente unidades de alcohol vinílico.

Como se usa en el presente documento, el término "copolímero" incluye generalmente polímeros que tienen dos o más tipos de unidades de repetición monoméricas (por ejemplo, una cadena polimérica que consiste o que consiste esencialmente en dos o más unidades de repetición monoméricas diferentes, ya sea como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque, etc.). Para el caso particular del PVOH, el término "copolímero" (o "copolímero de PVOH") incluye adicionalmente copolímeros que tienen una distribución de unidades monoméricas de alcohol vinílico y unidades monoméricas de acetato de vinilo, dependiendo del grado de hidrólisis, así como al menos otro tipo de unidad de repetición monomérica (por ejemplo, una cadena ter-(o superior) polimérica que consiste o que consiste esencialmente en unidades monoméricas de alcohol vinílico, unidades monoméricas de acetato de vinilo y una o más de otras unidades monoméricas, por ejemplo, unidades monoméricas aniónicas). En el caso limitante de una hidrólisis del 100 %, un copolímero de PVOH puede incluir un copolímero que tenga unidades de alcohol vinílico y una o más de otras unidades monoméricas, pero ninguna unidad de acetato de vinilo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende" indica la posible inclusión de otros agentes, elementos, etapas o características, además de los especificados.

Como se usa en el presente documento y a menos que se especifique lo contrario, las expresiones "% en peso" y "% p" tienen por objeto referirse a la composición del elemento identificado en partes "secas" (sin agua) en peso de toda la película (cuando sea pertinente) o partes en peso de toda la composición incluida dentro de una bolsa (cuando sea pertinente). Como se usa en el presente documento y a menos que se especifique lo contrario, el término "phr" se refiere a la composición del elemento identificado en partes por cien partes de polímero hidrosoluble (o resina; ya sea de PVOH o de otro tipo) en la película hidrosoluble.

Todos los intervalos que se exponen en el presente documento incluyen todos los posibles subconjuntos de intervalos y cualesquier combinaciones de dichos subconjuntos de intervalos. Por defecto, los intervalos incluyen los puntos finales indicados, a menos que se indique lo contrario. Cuando se proporciona un intervalo de valores, se entiende que la divulgación abarca cada valor intermedio entre el límite superior y el límite inferior de ese intervalo y cualquier otro valor indicado o intermedio en ese intervalo indicado. Los límites superior e inferior de estos intervalos más pequeños pueden incluirse independientemente en los intervalos más pequeños, y también están englobados dentro de la divulgación, sujetos a cualquier límite específicamente excluido en el intervalo indicado. Cuando el intervalo indicado incluye uno o ambos límites, también se contempla que formen parte de la divulgación intervalos que excluyan uno cualquiera de los dos o ambos límites incluidos.

Composiciones de película hidrosoluble

Se conocen bien en la técnica composiciones de película hidrosoluble, ingredientes opcionales para el uso de las mismas y métodos de fabricación de las mismas, tanto si se usan para fabricar películas hidrosolubles relativamente finas (por ejemplo, como materiales de bolsa) como si se usan de otro modo.

En una clase de realizaciones, la película hidrosoluble incluye alcohol polivinílico (PVOH), incluyendo homopolímeros del mismo (por ejemplo, que incluyan sustancialmente solo unidades monoméricas de alcohol vinílico y acetato de

vinilo) y copolímeros del mismo (por ejemplo, que incluyan una o más de otras unidades monoméricas además de unidades de alcohol vinílico y acetato de vinilo). El PVOH es una resina sintética que se prepara generalmente mediante la alcoholólisis, por lo general denominada hidrólisis o saponificación, de acetato de polivinilo. El PVOH totalmente hidrolizado, en donde prácticamente todos los grupos acetato se han convertido en grupos alcohol, es un polímero unido fuertemente por enlaces de hidrógeno, altamente cristalino, que solamente se disuelve en agua caliente, a más de aproximadamente 60 °C (140 °F). Si se permite que quede un número suficiente de grupos acetato después de la hidrólisis del acetato de polivinilo, el polímero de PVOH se conoce entonces como parcialmente hidrolizado, está unido más débilmente por enlaces de hidrógeno, es menos cristalino, y es soluble en agua fría, de menos de aproximadamente 10 °C (50 °F). Una película soluble en agua fría o caliente intermedia puede incluir, por ejemplo, PVOH intermedio parcialmente hidrolizado (por ejemplo, con grados de hidrólisis de aproximadamente el 94 % a aproximadamente el 98 %) y es fácilmente soluble solamente en agua templada, por ejemplo, disolución rápida a temperaturas de aproximadamente 40 °C y superiores. Los tipos de PVOH tanto totalmente como parcialmente hidrolizado se denominan habitualmente homopolímeros de PVOH, aunque el tipo parcialmente hidrolizado es técnicamente un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

El grado de hidrólisis (GH) de los polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH incluidos en las películas hidrosolubles de la presente divulgación puede estar en un intervalo de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 99 % (por ejemplo, del aproximadamente el 79 % a aproximadamente el 92 %, de aproximadamente el 86,5 % a aproximadamente el 89 %, o de aproximadamente el 88 %, tal como para composiciones solubles en agua fría; de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 99 %, de aproximadamente el 92 % a aproximadamente el 99 %, o de aproximadamente el 95 % a aproximadamente el 99 %). A medida que se reduce el grado de hidrólisis, una película fabricada a partir de la resina tendrá una resistencia mecánica reducida pero una solubilidad más rápida a temperaturas inferiores a aproximadamente 20 °C. A medida que aumenta el grado de hidrólisis, una película fabricada a partir del polímero tenderá a ser mecánicamente más fuerte y la termoconformabilidad tenderá a disminuir. El grado de hidrólisis del PVOH puede elegirse de manera que la solubilidad en agua del polímero sea dependiente de la temperatura y, por tanto, la solubilidad de una película fabricada a partir del polímero, cualquier polímero compatibilizador e ingredientes adicionales, también se verá influenciada. En una opción, la película es soluble en agua fría. Una película soluble en agua fría, soluble en agua a una temperatura inferior a 10 °C, puede incluir PVOH con un grado de hidrólisis en un intervalo de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 90 %, o en un intervalo de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 90 %, o en un intervalo de aproximadamente el 85 % a aproximadamente el 90 %. En otra opción, la película es soluble en agua caliente. Una película soluble en agua caliente, soluble en agua a una temperatura de al menos aproximadamente 60 °C, puede incluir PVOH con un grado de hidrólisis de al menos aproximadamente el 98 %.

Otros polímeros hidrosolubles para su uso además de los polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH en la mezcla pueden incluir, pero sin limitación, alcoholes polivinílicos modificados, poliácridatos, copolímeros de acrilato hidrosolubles, polivinilpirrolidona, polietilenoimina, pululano, polímeros naturales hidrosolubles, incluyendo, pero sin limitación, goma guar, goma arábica, goma de xantano, carragenina y almidón, derivados de polímeros hidrosolubles, incluyendo, pero sin limitación, almidones modificados, almidón etoxilado y almidón hidroxipropilado, copolímeros de los anteriores y combinaciones de cualquiera de los anteriores. Otros polímeros hidrosolubles pueden incluir óxidos de polialquileño, poliácridamidas, ácidos poliácridílicos y sales de los mismos, celulosas, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, acetatos de polivinilo, ácidos policarboxílicos y sales de los mismos, poliaminoácidos, poliamidas, gelatinas, metilcelulosas, carboximetilcelulosas y sales de las mismas, dextrinas, etilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilmetilcelulosas, maltodextrinas y polimetacrilatos. Dichos polímeros hidrosolubles, ya sea de PVOH o de otro tipo, están disponibles en el mercado de diversas fuentes. Cualesquiera de los polímeros hidrosolubles anteriores son generalmente adecuados para su uso como polímeros formadores de película. En general, la película hidrosoluble puede incluir copolímeros y/o mezclas de las resinas anteriores.

Los polímeros hidrosolubles (por ejemplo, la mezcla de resina de PVOH sola o en combinación con otros polímeros hidrosolubles) pueden incluirse en la película en una cantidad en un intervalo de aproximadamente el 30 % en peso o el 50 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso o el 95 % en peso, por ejemplo. La relación en peso de la cantidad de todos los polímeros hidrosolubles en comparación con la cantidad combinada de todos los plastificantes, agentes compatibilizadores y aditivos secundarios puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 18, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 9, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 1 a 3 o de aproximadamente 1 a 2, por ejemplo. Las cantidades específicas de plastificantes y otros componentes no poliméricos pueden seleccionarse en una realización particular basándose en una aplicación prevista de la película hidrosoluble para ajustar la flexibilidad de la película y transmitir beneficios de procesamiento en vista de las propiedades mecánicas de la película deseadas.

Los polímeros hidrosolubles para su uso en la película que se describe en el presente documento (incluyendo, pero sin limitación, polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH) pueden caracterizarse por una viscosidad en un intervalo de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 27,0 cP, de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 24,0 cP, de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 23,0 cP, de aproximadamente 4,0 cP a aproximadamente 15 cP o de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 10,0 cP, por ejemplo. La viscosidad de un polímero se determina midiendo una solución recién preparada usando un viscosímetro Brookfield de tipo LV con adaptador UL como se describe en la Norma Británica EN ISO 15023-2:2006 Anexo E Método de Ensayo de Brookfield. La práctica internacional es indicar

la viscosidad de las soluciones acuosas de alcohol polivinílico al 4 % a 20 °C. Debe entenderse que las viscosidades poliméricas especificadas en el presente documento en cP se refieren a la viscosidad de una solución polimérica hidrosoluble acuosa al 4 % a 20 °C, a menos que se especifique lo contrario.

- 5 Es bien sabido en la técnica que la viscosidad de un polímero hidrosoluble (PVOH o de otro tipo) se correlaciona con el peso molecular promedio en peso (*Pm*) del mismo polímero, y con frecuencia se usa la viscosidad como sustituto del *Pm*. Por tanto, el peso molecular promedio en peso de los polímeros hidrosolubles, incluyendo el primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH o segundo copolímero de PVOH, puede estar en un intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 175.000, o de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 100.000, o de aproximadamente 55.000 a aproximadamente 80.000, por ejemplo.

La película hidrosoluble puede contener otros agentes auxiliares y agentes de procesamiento, tales como, pero sin limitación, plastificantes, compatibilizadores de plastificantes, tensioactivos, lubricantes, agentes de liberación, cargas, diluyentes, agentes de reticulación, agentes antibloqueo, antioxidantes, agentes antipegajosidad, antiespumantes, nanopartículas tales como nanoarcillas de tipo silicato estratificado (por ejemplo, montmorillonita de sodio), agentes blanqueadores (por ejemplo, metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio u otros), agentes aversivos tales como compuestos amargos (por ejemplo, sales de denatonio tales como benzoato de denatonio, sacárido de denatonio y cloruro de denatonio; octaacetato de sacarosa; quinina; flavonoides tales como quercetina y naringeno; y cuasinoides tales como cuasina y brucina) y compuestos pungentes (por ejemplo, capsaicina, piperina, isotiocianato de alilo y resinferatoxina) y otros ingredientes funcionales, en cantidades adecuadas a sus fines previstos. Se prefieren las realizaciones que incluyen plastificantes. La cantidad de dichos agentes puede ser de hasta aproximadamente el 50 % en peso, el 20 % en peso, el 15 % en peso, el 10 % en peso, el 5 % en peso, el 4 % en peso y/o al menos el 0,01 % en peso, el 0,1 % en peso, el 1 % en peso o el 5 % en peso, individualmente o colectivamente.

El plastificante puede incluir, pero sin limitación, glicerina, diglicerina, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, polietilenglicoles de hasta 400 PM, neopentilglicol, trimetilolpropano, poliéter polioles, sorbitol, 2-metil-1,3-propanodiol, etanolaminas y una mezcla de los mismos. Un plastificante preferido es glicerina, sorbitol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, trimetilolpropano o una combinación de los mismos. La cantidad total de plastificante puede estar en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso, o de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 35 % en peso, o de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente el 25 % en peso, basándose en el peso total de la película. Pueden usarse combinaciones de glicerina, dipropilenglicol y sorbitol. Opcionalmente, puede usarse glicerina en una cantidad de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, o del 5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 13 % en peso. Opcionalmente, puede usarse dipropilenglicol en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, o de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, por ejemplo, el 6 % en peso. Opcionalmente, puede usarse sorbitol en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, o de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, por ejemplo, aproximadamente el 5 % en peso. Las cantidades específicas de plastificantes pueden seleccionarse en una realización particular basándose en las características deseadas de flexibilidad y procesabilidad de la película hidrosoluble. A niveles bajos de plastificante, las películas pueden volverse frágiles, difíciles de procesar o propensas a romperse. A niveles elevados de plastificante, las películas pueden ser demasiado blandas, débiles o difíciles de procesar para un uso deseado.

Los tensioactivos adecuados pueden incluir las clases no iónicas, catiónicas, aniónicas y zwitteriónicas. Los tensioactivos adecuados incluyen, pero sin limitación, polioxipropilenglicoles polioxietilenados, etoxilatos de alcohol, etoxilatos de alquifenol, glicoles acetilénicos terciarios y alcanolamidas (no iónicos), aminas polioxietilenadas, sales de amonio cuaternario y aminas polioxietilenadas cuaternizadas (catiónicas), y óxidos de amina, N-alquilbetaínas y sulfobetaínas (zwitteriónicos). Otros tensioactivos adecuados incluyen sulfosuccinato de dioctil sodio, ésteres de ácidos grasos lactilados de glicerol y propilenglicol, ésteres lactílicos de ácidos grasos, alquil sulfatos de sodio, polisorbato 20, polisorbato 60, polisorbato 65, polisorbato 80, lecitina, ésteres de ácidos grasos acetilados de glicerol y propilenglicol, y ésteres acetilados de ácidos grasos y combinaciones de los mismos. En diversas realizaciones, la cantidad de tensioactivo en la película hidrosoluble está en un intervalo de aproximadamente el 0,1 % en peso al 2,5 % en peso, opcionalmente, de aproximadamente el 1,0 % en peso al 2,0 % en peso.

Los lubricantes/agentes de liberación adecuados pueden incluir, pero sin limitación, ácidos grasos y sus sales, alcoholes grasos, ésteres grasos, aminas grasas, acetatos de aminas grasos y amidas grasas. Son lubricantes/agentes de liberación preferidos los ácidos grasos, sales de ácidos grasos y acetatos de aminas grasas. En un tipo de realización, la cantidad de lubricante/agente de liberación en la película hidrosoluble está en un intervalo de aproximadamente el 0,02 % en peso a aproximadamente el 1,5 % en peso, opcionalmente, de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 1 % en peso.

Las cargas/diluyentes/agentes antibloqueo/agentes antipegajosidad adecuados incluyen, pero sin limitación, almidones, almidones modificados, polivinilpirrolidona reticulada, celulosa reticulada, celulosa microcristalina, sílice, óxidos metálicos, carbonato de calcio, talco y mica. Son materiales preferidos los almidones, almidones modificados y sílice. En un tipo de realización, la cantidad de carga/diluyente/agente antibloqueo/agente antipegajosidad en la

película hidrosoluble está en un intervalo de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso, o de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, o de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 8 % en peso, o de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso. En ausencia de almidón, un intervalo preferido para una carga/diluyente/agente antibloqueo/agente antipegajosidad adecuado es de aproximadamente el 0,1 % en peso, o del 1 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso o el 6 % en peso, o de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 4 % en peso, o de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 2,5 % en peso.

La película hidrosoluble puede tener adicionalmente un contenido de humedad residual de al menos el 4 % en peso, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 10 % en peso, medido por titulación de Karl Fischer.

Otras características de composiciones poliméricas hidrosolubles, tales como películas, pueden encontrarse en la Publicación de los EE. UU. N.º 2011/0189413 y en la Solicitud de los EE. UU. N.º 13/740.053, ambas incorporadas como referencia en el presente documento en su totalidad.

Método de fabricación de la película

Una clase contemplada de realizaciones se caracteriza porque la película hidrosoluble se forma mediante, por ejemplo, mezcla, co-moldeo o soldadura del primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH de acuerdo con los tipos y las cantidades que se describen en el presente documento, junto con los aditivos secundarios preferidos y opcionales que se describen en el presente documento. Si los polímeros se mezclan en primer lugar, la película hidrosoluble se forma preferentemente moldeando la mezcla resultante (por ejemplo, junto con otros plastificantes y otros aditivos) para formar una película. Si los polímeros se sueldan, la película hidrosoluble puede formarse mediante, por ejemplo, soldadura térmica o con disolvente. Otra clase contemplada de realizaciones se caracteriza porque la película hidrosoluble se forma mediante extrusión, por ejemplo, extrusión por soplado. En una realización contemplada no limitante se forma una película mezclada de un polímero de PVOH y un terpolímero de ácido acrilamido metilpropanosulfónico PVOH mediante extrusión por soplado.

La película puede tener cualquier espesor adecuado. Por ejemplo, la película puede tener un espesor en un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 μm , o en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 μm , o de aproximadamente 40 a aproximadamente 85 μm , por ejemplo, 76 μm .

Opcionalmente, la película hidrosoluble puede ser una película independiente que consista en una capa o una pluralidad de capas similares.

La película es útil para crear un paquete que contenga una composición de detergente que comprenda principios activos de limpieza, formando de este modo una bolsa. Los principios activos de limpieza pueden adoptar cualquier forma, tal como polvos, geles, pastas, líquidos, comprimidos o cualquier combinación de los mismos. La película también es útil para cualquier otra aplicación en la que se desee una mejor manipulación en húmedo y pocos residuos en agua fría. La película forma al menos una pared lateral de la bolsa y/o paquete, opcionalmente toda la bolsa y/o paquete, y preferentemente una superficie exterior de la al menos una pared lateral.

La película que se describe en el presente documento también puede usarse para fabricar un paquete con dos o más compartimentos fabricados a partir de la misma película o en combinación con películas de otros materiales poliméricos. Pueden obtenerse películas adicionales, por ejemplo, por moldeo, moldeo por soplado, extrusión o extrusión por soplado del mismo material polimérico o un material polimérico diferente, como se sabe en la técnica. En un tipo de realización, los polímeros, copolímeros o derivados de los mismos adecuados para su uso como la película adicional se seleccionan entre alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidona, óxidos de polialquileño, ácido poliacrílico, celulosa, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, acetatos de polivinilo, ácidos policarboxílicos y sales, poliaminoácidos o péptidos, poliamidas, poliácridamida, copolímeros de ácidos maleicos/acrílicos, polisacáridos, incluyendo almidón y gelatina, gomas naturales tales como xantano y carrageninas. Por ejemplo, pueden seleccionarse polímeros entre poliácridatos y copolímeros de acrilato hidrosolubles, metilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, dextrina, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, maltodextrina, polimetacrilatos y combinaciones de los mismos, o pueden seleccionarse entre alcoholes polivinílicos, copolímeros de alcohol polivinílico e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), y combinaciones de los mismos. Una clase contemplada de realizaciones se caracteriza por el nivel de polímero en el material del paquete, por ejemplo, la mezcla de resina de PVOH, como se ha descrito anteriormente, siendo de al menos el 60 %.

Bolsas

Las bolsas de la presente divulgación pueden incluir al menos un compartimento sellado. Por tanto, las bolsas pueden comprender un único compartimento o múltiples compartimentos. La Figura 1 ilustra un artículo en el que una bolsa hidrosoluble 100 se forma a partir de películas poliméricas hidrosolubles 10, 20 selladas en una interfaz 30. Una o las dos películas 10, 20 incluyen la mezcla de resina de PVOH del primer copolímero de PVOH y el segundo polímero de PVOH. Las películas 10, 20 definen un volumen 40 de contenedor de bolsa interior que contiene cualquier composición

50 deseada para su liberación en un entorno acuoso. La composición 50 no se limita particularmente, por ejemplo, incluyendo cualquiera de la diversidad de composiciones de limpieza que se describen a continuación. En realizaciones que comprenden múltiples compartimentos (no se muestran), cada compartimento puede contener composiciones idénticas y/o diferentes. A su vez, las composiciones pueden adoptar cualquier forma adecuada, incluyendo, pero sin limitación, líquida, sólida y combinaciones de las mismas (por ejemplo, un sólido suspendido en un líquido). En algunas realizaciones, las bolsas comprenden un primer compartimento, un segundo y un tercero, cada uno de los cuales contiene, respectivamente, una primera composición, una segunda y una tercera diferentes.

Los compartimentos de las bolsas de compartimentos múltiples pueden ser del mismo o diferente tamaño y/o volumen. Los compartimentos de las presentes bolsas de compartimentos múltiples pueden estar separados o unidos de cualquier manera adecuada. En algunas realizaciones, los compartimentos segundo y/o tercero y/o siguientes se superponen en el primer compartimento. En una realización, el tercer compartimento puede superponerse sobre el segundo compartimento, que a su vez se superpone sobre el primer compartimento en una configuración intercalada. Como alternativa, los compartimentos segundo y tercero pueden superponerse sobre el primer compartimento. Sin embargo, también se prevé que los compartimentos primero, segundo y, opcionalmente, tercero y siguientes, puedan estar unidos entre sí en una relación de uno al lado del otro. Los compartimentos pueden envasarse en una tira, pudiendo separarse cada compartimento individualmente mediante una línea de perforación. Por tanto, cada compartimento puede ser arrancado individualmente del resto de la tira por el usuario final, por ejemplo, de manera de pretratar o postratar un tejido con una composición de un compartimento. En algunas realizaciones, el primer compartimento puede estar rodeado por al menos el segundo compartimento, por ejemplo, en una configuración de neumático y llanta.

En algunas realizaciones, las bolsas de compartimentos múltiples comprenden tres compartimentos que consisten en un primer compartimento grande y dos compartimentos más pequeños. Los compartimentos segundo y tercero más pequeños se superponen sobre el primer compartimento más grande. El tamaño y la geometría de los compartimentos se eligen de manera que pueda conseguirse esta disposición. La geometría de los compartimentos puede ser igual o diferente. En algunas realizaciones, el segundo compartimento y, opcionalmente, el tercero, tienen cada uno una geometría y una forma diferentes en comparación con el primer compartimento. En estas realizaciones, el segundo compartimento y, opcionalmente, el tercero, se disponen en un diseño sobre el primer compartimento. El diseño puede ser decorativo, educativo o ilustrativo, por ejemplo, para ilustrar un concepto o instrucción, y/o utilizado para indicar el origen del producto. En algunas realizaciones, el primer compartimento es el compartimento más grande y tiene dos caras grandes selladas alrededor del perímetro, y el segundo compartimento es más pequeño y cubre menos de aproximadamente el 75 %, o menos de aproximadamente el 50 % del área superficial de una cara del primer compartimento. En las realizaciones en las que existe un tercer compartimento, la estructura mencionada anteriormente puede ser igual, pero los compartimentos segundo y tercero cubren menos de aproximadamente el 60 %, o menos de aproximadamente el 50 %, o menos de aproximadamente el 45 % del área superficial de una cara del primer compartimento.

Las bolsas y/o paquetes de la presente divulgación pueden comprender una o más películas diferentes. Por ejemplo, en realizaciones de un único compartimento, el paquete puede fabricarse a partir de una pared que se dobla sobre sí misma y se sella en los bordes o, como alternativa, dos paredes que se sellan entre sí en los bordes. En realizaciones de compartimentos múltiples, el paquete puede fabricarse a partir de una o más películas, de manera que cualquier compartimento dado del paquete pueda comprender paredes fabricadas a partir de una única película o de múltiples películas que tengan composiciones diferentes. En una realización, una bolsa de compartimentos múltiples comprende al menos tres paredes: una pared superior externa; una pared inferior externa; y una pared divisoria. La pared superior externa y la pared inferior externa son generalmente opuestas y forman el exterior de la bolsa. La pared divisoria es interior a la bolsa y se fija a las paredes externas generalmente opuestas a lo largo de una línea de sellado. La pared divisoria separa el interior de la bolsa de compartimentos múltiples en al menos un primer compartimento y un segundo compartimento.

Las bolsas y paquetes pueden fabricarse usando cualquier equipo y método adecuados. Por ejemplo, pueden fabricarse bolsas de un único compartimento usando el rellenado de forma vertical, el rellenado de forma horizontal o técnicas de rellenado de tambor rotativo habitualmente conocidas en la técnica. Dichos procesos pueden ser continuos o intermitentes. La película puede humedecerse y/o calentarse para aumentar la maleabilidad de la misma. El método también puede implicar el uso de un vacío para introducir la película en un molde adecuado. El vacío que introduce la película en el molde puede aplicarse durante aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 segundos, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 segundos, una vez que la película está en la porción horizontal de la superficie. Este vacío puede ser de manera que proporcione una sub-presión en un intervalo de 1 kPa (10 mbar) a 100 kPa (1000 mbar), o en un intervalo de 10 kPa (100 mbar) a 60 kPa (600 mbar), por ejemplo.

Los moldes, en los que pueden fabricarse los paquetes, pueden tener cualquier forma, longitud, ancho y profundidad, dependiendo de las dimensiones requeridas de las bolsas. Los moldes también pueden variar en tamaño y forma entre sí, si se desea. Por ejemplo, el volumen de las bolsas finales puede ser de aproximadamente 5 ml a aproximadamente 300 ml, o de aproximadamente 10 a 150 ml, o de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ml, y que los tamaños de los moldes se ajusten en consecuencia.

En una realización, el paquete comprende un primer y un segundo compartimento sellado. El segundo compartimento está generalmente en una relación superpuesta con el primer compartimento sellado, de manera que el segundo compartimento sellado y el primer compartimento sellado comparten una pared divisoria interior a la bolsa.

En una realización, el paquete que comprende un primer y un segundo compartimento comprende adicionalmente un tercer compartimento sellado. El tercer compartimento sellado está generalmente en una relación superpuesta con el primer compartimento sellado, de manera que el tercer compartimento sellado y el primer compartimento sellado comparten una pared divisoria interior a la bolsa.

En algunas realizaciones, la primera composición y la segunda composición se seleccionan entre una de las siguientes combinaciones: líquido, líquido; líquido, polvo; polvo, polvo; y polvo, líquido.

En algunas realizaciones, las composiciones primera, segunda y tercera se seleccionan entre una de las siguientes combinaciones: sólido, líquido, líquido y líquido, líquido, líquido.

En una realización, el compartimento único o pluralidad de compartimentos sellados contiene una composición. La pluralidad de compartimentos puede contener cada uno la misma composición o una diferente. La composición se selecciona entre un líquido, sólido o una combinación de los mismos.

En una realización, la composición puede seleccionarse entre el grupo de composiciones de detergentes de uso ligero líquidos y de uso pesado líquidos, composiciones de detergente en polvo, detergente para vajilla para lavado a mano y/o lavado a máquina; composiciones de limpieza de superficies duras, potenciadores de tejidos, geles detergentes utilizados habitualmente para el lavado de ropa y aditivos blanqueadores y para el lavado de ropa, champús y lavados corporales.

Conformación, sellado y termoformación

Una clase contemplada de realizaciones se caracteriza por la buena termoformabilidad de la película hidrosoluble fabricada como se describe en el presente documento. Una película termoformable es aquella que puede conformarse mediante la aplicación de calor y una fuerza.

La termoformación de una película es el proceso de calentar la película, conformarla en un molde y después dejar que la película se enfríe, con lo que la película mantendrá la forma del molde. El calor puede aplicarse usando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la película puede calentarse directamente haciéndola pasar bajo un elemento calentador o a través de aire caliente, antes de alimentarla en una superficie o una vez sobre una superficie. Como alternativa, puede calentarse indirectamente, por ejemplo, calentando la superficie o aplicando un elemento caliente sobre la película. En algunas realizaciones, la película se calienta usando una luz infrarroja. La película puede calentarse a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C, de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 60 a aproximadamente 130 °C, de aproximadamente 70 a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 °C. La termoformación puede realizarse mediante uno cualquiera o más de los siguientes procesos: la colocación manual de una película ablandada térmicamente sobre un molde, o la conformación inducida por presión de una película ablandada a un molde (por ejemplo, conformación al vacío), o la indexación automática de alta velocidad de una lámina recién extruida que tiene una temperatura conocida con precisión en una estación de conformación y recortado, o la colocación automática, tapado y/o estiramiento neumático y formación por presión de una película.

Como alternativa, la película puede humedecerse por cualquier medio adecuado, por ejemplo, pulverizando directamente un agente humectante (incluyendo agua, una solución de la composición de película, un plastificante para la composición de película o cualquier combinación de los anteriores) sobre la película, antes de alimentarla en la superficie o una vez sobre la superficie, o indirectamente humedeciendo la superficie o aplicando un artículo húmedo sobre la película.

Una vez que una película se ha calentado y/o humedecido, puede introducirse en un molde adecuado, preferentemente usando vacío. El rellenado de la película moldeada puede realizarse utilizando cualquier medio adecuado. En algunas realizaciones, el método más preferido dependerá de la forma del producto y de la velocidad de rellenado requerida. En algunas realizaciones, la película moldeada se rellena mediante técnicas de rellenado en línea. Los paquetes rellenados y abiertos después se cierran formando las bolsas, usando una segunda película, mediante cualquier método adecuado. Esto puede realizarse mientras están en posición horizontal y en movimiento continuo y constante. El cierre puede lograrse mediante la alimentación continua de una segunda película, preferentemente película hidrosoluble, encima y sobre los paquetes abiertos y, después, preferentemente, sellando la primera y la segunda película entre sí, normalmente en el área entre los moldes y, por tanto, entre los paquetes.

Puede utilizarse cualquier método adecuado de sellado del paquete y/o los compartimentos individuales del mismo. Los ejemplos no limitantes de dichos medios incluyen el sellado por calor, la soldadura con disolvente, el sellado con disolvente o en húmedo y combinaciones de los mismos. Normalmente, solo se trata con calor o disolvente el área

que ha de formar el sellado. El calor o el disolvente pueden aplicarse mediante cualquier método, normalmente sobre el material de cierre, y normalmente solo sobre las áreas que han de formar el sellado. Si se usa el sellado o la soldadura con disolvente o térmicos, puede preferirse aplicar también calor. Los métodos preferidos de sellado/soldadura en húmedo o con disolvente incluyen aplicar selectivamente disolvente sobre el área entre los moldes, o sobre el material de cierre, por ejemplo, pulverizando o imprimiendo esto en estas áreas, y después aplicando presión en estas áreas, para formar el sellado. Pueden usarse rodillos y cintas de sellado como se ha descrito anteriormente (opcionalmente también proporcionando calor), por ejemplo.

Después, las bolsas formadas pueden cortarse con un dispositivo de corte. El corte puede lograrse usando cualquier método conocido. Puede preferirse que el corte se realice también de forma continua, y preferentemente con velocidad constante y preferentemente en posición horizontal. El dispositivo de corte puede ser, por ejemplo, un artículo afilado, o un artículo caliente, o un láser, por lo que en estos últimos casos, el artículo caliente o el láser "quema" a través de la película/área de sellado.

Los diferentes compartimentos de una bolsa de compartimentos múltiples pueden fabricarse juntos en un estilo uno al lado del otro en donde las bolsas resultantes, cohesionadas pueden separarse o no mediante el corte. Como alternativa, los compartimentos pueden fabricarse por separado.

En algunas realizaciones, las bolsas pueden fabricarse de acuerdo con un proceso que comprende las etapas de: a) formar un primer compartimento (como se ha descrito anteriormente); b) formar un rebaje dentro de una parte o de todo el compartimento cerrado formado en la etapa (a), para generar un segundo compartimento moldeado superpuesto encima del primer compartimento; c) rellenar y cerrar los segundos compartimentos por medio de una tercera película; d) sellar las películas primera, segunda y tercera; y e) cortar las películas para producir una bolsa de compartimentos múltiples. El rebaje formado en la etapa (b) puede conseguirse aplicando un vacío al compartimento preparado en la etapa (a).

En algunas realizaciones, el segundo y/o el tercer compartimento o compartimentos pueden fabricarse en una etapa separada y después combinarse con el primer compartimento como se describe en la Solicitud de Patente Europea Número 08101442.5 o el documento WO 2009/152031.

En algunas realizaciones, las bolsas pueden fabricarse de acuerdo con un proceso que comprende las etapas de: a) formar un primer compartimento, opcionalmente usando calor y/o vacío, usando una primera película sobre una primera máquina conformadora; b) rellenar el primer compartimento con una primera composición; c) sobre una segunda máquina conformadora, deformar una segunda película, opcionalmente usando calor y vacío, para fabricar un segundo y, opcionalmente, un tercer compartimento moldeado; d) rellenar el segundo compartimento y, opcionalmente, el tercero; e) sellar el segundo y, opcionalmente, el tercer compartimento usando una tercera película; f) colocar el segundo y, opcionalmente, el tercer compartimento sellado sobre el primer compartimento; g) sellar los compartimentos primero, segundo y, opcionalmente, tercero; y h) cortar las películas para producir una bolsa de compartimentos múltiples.

La primera y la segunda máquinas conformadoras pueden seleccionarse basándose en su idoneidad para realizar el proceso anterior. En algunas realizaciones, la primera máquina conformadora es preferentemente una máquina conformadora horizontal, y la segunda máquina conformadora es preferentemente una máquina conformadora de tambor rotativo, preferentemente ubicada encima de la primera máquina conformadora.

Debe entenderse que mediante el uso de estaciones de alimentación adecuadas, puede ser posible fabricar bolsas de compartimentos múltiples que incorporen varias composiciones diferentes o distintivas y/o composiciones líquidas, en gel o pasta diferentes o distintivas.

En algunas realizaciones, la película y/o bolsa se pulveriza o espolvorea con un material adecuado, tal como un agente activo, un lubricante, un agente aversivo o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, se imprime sobre la película y/o bolsa, por ejemplo, con una tinta y/o un agente activo.

Contenido de la bolsa

Los presentes artículos (por ejemplo, en forma de bolsas o paquetes) pueden contener diversas composiciones, por ejemplo, composiciones para el cuidado del hogar. Una bolsa de compartimentos múltiples puede contener las mismas o diferentes composiciones en cada compartimento separado. La composición está próxima a la película hidrosoluble. La composición puede estar a menos de aproximadamente 10 cm, o a menos de aproximadamente 5 cm, o a menos de aproximadamente 1 cm de distancia de la película. Normalmente, la composición es adyacente a la película o está en contacto con la película. La película puede estar en la forma de una bolsa o un compartimento, que contienen la composición en los mismos.

Como se ha descrito anteriormente, la película y la bolsa son particularmente ventajosas para envasar (por ejemplo, en contacto directo con) materiales que tienen iones de hidrógeno intercambiables, por ejemplo, composiciones caracterizadas por equilibrios ácido/base, tales como equilibrios amina-ácido graso y/o equilibrios amina-ácido

tensioactivo aniónico.

Esta característica de la divulgación puede utilizarse para mantener las composiciones que contienen ingredientes incompatibles (por ejemplo, blanqueador y enzimas) físicamente separados o divididos entre sí. Se cree que dicha división puede ampliar la vida útil y/o disminuir la inestabilidad física de dichos ingredientes. Adicionalmente, o como alternativa, dicha división puede proporcionar beneficios estéticos como se describe en la Solicitud de Patente Europea Número 09161692.0.

Los ejemplos no limitantes de composiciones útiles (por ejemplo, composiciones para el cuidado del hogar) incluyen composiciones de detergentes líquidos para usos ligeros y usos pesados, composiciones de limpieza de superficies duras, geles detergentes utilizados habitualmente para el lavado de ropa, aditivos blanqueadores y para el lavado de ropa, composiciones potenciadoras de tejidos (tales como suavizantes de tejidos), champús, lavados corporales y otras composiciones para el cuidado personal. Las composiciones de uso en las presentes bolsas pueden adoptar la forma de un líquido, sólido o un polvo. Las composiciones líquidas pueden comprender un sólido. Los sólidos pueden incluir polvo o aglomerados, tales como microcápsulas, perlas, hebras o una o varias bolas nacaradas o mezclas de los mismos. Un elemento sólido de este tipo puede proporcionar un beneficio técnico, durante el lavado o como componente de liberación de pretratamiento, retardada o secuencial; adicionalmente, o como alternativa, puede proporcionar un efecto estético.

Las composiciones encapsuladas por las películas que se describen en el presente documento pueden tener cualquier viscosidad adecuada dependiendo de factores tales como los ingredientes formulados y el propósito de la composición. En una realización, la composición tiene un valor de viscosidad de cizalla alto, a una velocidad de cizalla de 20 s^{-1} y una temperatura de 20°C , de 100 a 3.000 cP, como alternativa de 300 a 2.000 cP, como alternativa de 500 a 1.000 cP, y un valor de viscosidad de cizalla bajo, a una velocidad de cizalla de 1 s^{-1} y una temperatura de 20°C , de 500 a 100.000 cP, como alternativa de 1000 a 10.000 cP, como alternativa de 1.300 a 5.000 cP. En la técnica se conocen métodos para medir la viscosidad. De acuerdo con la presente invención, las mediciones de viscosidad se realizan usando un reómetro rotativo, por ejemplo, TA instruments AR550. El instrumento incluye un accesorio cónico de 40 mm de 2° o 1° con un hueco de aproximadamente 50-60 μm para líquidos isotrópicos, o una placa de acero plana de 40 mm con un hueco de 1000 μm para partículas que contienen líquidos. La medición se realiza usando un procedimiento de flujo que contiene una etapa de acondicionamiento, una retención de picos y una etapa de rampa continua. La etapa de acondicionamiento implica el ajuste de la temperatura de medición a 20°C , una pre-cizalla de 10 segundos a una velocidad de cizalla de 10 s^{-1} y un equilibrado de 60 segundos a la temperatura seleccionada. La retención de picos implica aplicar una velocidad de cizalla de $0,05 \text{ s}^{-1}$ a 20°C durante 3 min con un muestreo cada 10 s. La etapa de rampa continua se realiza a una velocidad de cizalla de $0,1$ a 1200 s^{-1} durante 3 min a 20°C para obtener el perfil de flujo completo.

En bolsas que comprenden composiciones de lavado de ropa, aditivos para el lavado de ropa y/o potenciadores de tejidos, las composiciones pueden comprender uno o más de la siguientes lista no limitante de ingredientes: agente beneficioso para el cuidado de tejidos; enzima detergente; adyuvante de deposición; modificador reológico; adyuvante de detergencia; lejía; agente blanqueador; precursor de blanqueamiento; potenciador de blanqueamiento; catalizador de blanqueamiento; perfume y/o microcápsulas de perfume (véase, por ejemplo, el documento US 5.137.646); zeolita cargada con perfume; encapsulado de almidón accord; ésteres de poliglicerol; agente blanqueante; agente nacarado; sistemas estabilizadores de enzimas; agentes secuestrantes, incluyendo agentes fijadores para tintes aniónicos, agentes formadores de complejos para tensioactivos aniónicos y mezclas de los mismos; abrillantadores ópticos o fluorescentes; polímero, incluyendo, pero sin limitación, polímero de liberación de suciedad y/o polímero de suspensión de suciedad; dispersantes; agentes antiespumantes; disolvente no acuoso; ácido graso; supresores de espuma, por ejemplo, supresores de espuma de silicona (véase: Publicación de los EE.UU. N.º 2003/0060390 A1, 65-77); almidones catiónicos (véase: documento US 2004/0204337 A1 y documento US 2007/0219111 A1); dispersantes de espuma (véase: documento US 2003/0126282 A1, 89 - 90); tintes sustantivos; tintes de tonalidad (véase: documento US2014/0162929A1); colorantes; opacificante; antioxidante; hidrófilos tales como toluenosulfonatos, cumenosulfonatos y naftalenosulfonatos; motas de color; perlas coloreadas, esferas o extruidos; agentes ablandadores de arcilla; agentes antibacterianos. Uno o más de estos ingredientes se describen adicionalmente en la Solicitud de Patente Europea Número 09161692.0, la Publicación de los EE. UU. Número 2003/0139312A1 y la Solicitud de Patente de los EE. UU. Número 61/229.981. Adicionalmente, o como alternativa, las composiciones pueden comprender tensioactivos, compuestos de amonio cuaternario y/o sistemas de disolventes. Los compuestos de amonio cuaternario pueden estar presentes en composiciones potenciadoras de tejidos, tales como los suavizantes de tejidos, y pueden comprender cationes de amonio cuaternario que son iones poliatómicos con carga positiva de la estructura NR_4^+ , donde R es un grupo alquilo o un grupo arilo.

Tensioactivos

Las composiciones detergentes pueden comprender de aproximadamente el 1 % al 80 % en peso de un tensioactivo. Se prefiere el uso de tensioactivo como componente de la primera composición. Preferentemente, la primera composición comprende de aproximadamente el 5 % al 50 % en peso de tensioactivo. Las composiciones segunda y tercera pueden comprender tensioactivos en niveles del 0,1 al 99,9 %.

Los tensioactivos deteritivos utilizados pueden ser del tipo aniónico, no iónico, zwitteriónico, anfótilico o catiónico, o pueden comprender mezclas compatibles de estos tipos. Más preferentemente, los tensioactivos se seleccionan entre el grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y mezclas de los mismos. Preferentemente, las composiciones están sustancialmente exentas de tensioactivos de betaina. Se describen tensioactivos detergentes útiles en el presente documento en las Patentes de los EE. UU. 3.664.961; 3.919.678; 4.222.905; y 4.239.659. Se prefieren los tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Los tensioactivos aniónicos útiles pueden ser a su vez de varios tipos diferentes. Por ejemplo, las sales hidrosolubles de los ácidos grasos superiores, es decir, "jabones", son tensioactivos aniónicos útiles en las composiciones del presente documento. Esto incluye jabones de metales alcalinos tales como las sales de sodio, potasio, amonio y alquil amonio de ácidos grasos superiores que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono, y preferentemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Pueden fabricarse jabones mediante saponificación directa de grasas y aceites o mediante neutralización de ácidos grasos libres. Son particularmente útiles las sales de sodio y potasio de las mezclas de ácidos grasos derivadas del aceite de coco y del sebo, es decir, jabón de sebo y coco de sodio o potasio.

Otros tensioactivos aniónicos no jabonosos que son adecuados para su uso en el presente documento incluyen las sales hidrosolubles, preferentemente las sales de metal alcalino y amonio, de productos orgánicos de reacción sulfúrica que tienen en su estructura molecular un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono y un grupo éster de ácido sulfónico o de ácido sulfúrico. (En el término "alquilo" se incluye la porción alquílica de los grupos acilo). Los ejemplos de este grupo de tensioactivos sintéticos incluyen: a) los alquil sulfatos de sodio, potasio y amonio, especialmente aquellos que se obtienen sulfatando los alcoholes superiores (C_8-C_{18}), tales como aquellos que se producen reduciendo los glicéridos de sebo o aceite de coco; b) los sulfatos de alquil polietoxilato de sodio, potasio y amonio, particularmente aquellos en los que el grupo alquilo contiene de 10 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, y en donde la cadena de polietoxilato contiene de 1 a 15, preferentemente de 1 a 6 restos etoxilato; y c) los alquilbenceno sulfonatos de sodio y potasio en los que el grupo alquilo contiene de aproximadamente 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal o cadena ramificada, por ejemplo, aquellos del tipo descrito en las Patentes de los EE.UU. 2.220.099 y 2.477.383. Son especialmente valiosos los alquilbenceno sulfonatos de cadena lineal en los que el número promedio de átomos de carbono en el grupo alquilo es de aproximadamente 11 a 13, abreviados como LAS $C_{11}-C_{13}$.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son aquellos de fórmula $R_1(OC_2H_4)_nOH$, en donde R_1 es un grupo alquilo $C_{10}-C_{16}$ o un grupo alquil C_8-C_{12} fenilo y n es de 3 a aproximadamente 80. Se prefieren especialmente los productos de condensación de alcoholes $C_{12}-C_{15}$ con de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, por ejemplo, alcohol $C_{12}-C_{13}$ condensado con aproximadamente 6,5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Sistema de disolventes

El sistema de disolventes en las presentes composiciones puede ser un sistema de disolventes que contenga solamente agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. Los disolventes orgánicos preferidos incluyen 1,2-propanodiol, etanol, glicerol, dipropilenglicol, metil propano diol y mezclas de los mismos. También puede usarse otros alcoholes inferiores, alcanolaminas C_1-C_4 tales como monoetanolamina y trietanolamina. Los sistemas de disolventes pueden estar ausentes, por ejemplo, de realizaciones sólidas anhidras de la divulgación, pero más normalmente están presentes en niveles en el intervalo de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 98 %, preferentemente al menos de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 %, más por lo general de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 25 %. Normalmente, las presentes composiciones, particularmente cuando están en forma líquida, comprenden menos del 50 % de agua, preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 20 % de agua, o más preferentemente de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 15 %, o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 12 %, en peso de la composición, de agua.

Las composiciones del presente documento pueden prepararse generalmente mezclando los ingredientes entre sí. Si se usa un material nacarado, debe añadirse en las últimas etapas de la mezcla. Si se usa un modificador reológico, se prefiere formar en primer lugar una premezcla dentro de la cual el modificador reológico se dispersa en una porción del agua y, opcionalmente, otros ingredientes que se usan en última instancia para formar las composiciones. Esta premezcla se forma de manera que se obtenga un líquido estructurado. A esta premezcla estructurada después se le puede añadir, mientras se agita la premezcla, el tensioactivo o tensioactivos y los materiales complementarios esenciales para el lavado de ropa, junto con agua y cualesquier complementos opcionales de la composición de detergente que hayan de usarse.

El pH de las composiciones útiles puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 12, de aproximadamente 4 a aproximadamente 12, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 9,5, de aproximadamente 6 a aproximadamente 8,5, o de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,2. Las composiciones de detergente para el lavado de ropa pueden tener un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 10, de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,5, de aproximadamente 7 a aproximadamente 7,5 o de aproximadamente 8 a aproximadamente 10. Las composiciones para el lavado de vajilla automático pueden tener un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 12. Las

composiciones de aditivos de detergente para el lavado de ropa pueden tener un pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Los potenciadores de tejidos pueden tener un pH de aproximadamente 2 o 4 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5, o de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 3,3.

5 El pH del detergente se define como el pH de una solución acuosa al 10 % (peso/volumen) del detergente a 20 ± 2 °C; para el detergente sólido y en polvo, esto se define como el pH de una solución acuosa al 1 % (peso/volumen) del detergente a 20 ± 2 °C. Cualquier medidor capaz de medir el pH con una precisión de $\pm 0,01$ unidades de pH es adecuado. Los medidores Orion (Thermo Scientific, Clintonpark -Keppekouter, Ninovesteenweg 198, 9320 Erembodegem -Aalst, Bélgica) o equivalentes son instrumentos aceptables. El pH-ímetro debe estar equipado con un electrodo de vidrio adecuado con referencia de calomelano o plata/cloruro de plata. Un ejemplo incluye Mettler DB 115. El electrodo debe almacenarse en la solución electrolítica recomendada por el fabricante.

15 La solución acuosa al 10 % del detergente se prepara de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se pesa una muestra de $10 \pm 0,05$ gramos con una balanza capaz de medir con precisión hasta $\pm 0,02$ gramos. La muestra se transfiere a un matraz aforado de 100 ml, se diluye hasta el volumen con agua purificada (el agua desionizada y/o el agua destilada son adecuadas siempre que la conductividad del agua sea $< 5 \mu\text{S/cm}$) y se mezcla minuciosamente. Aproximadamente 50 ml de la solución resultante se vierten en un vaso de precipitados, la temperatura se ajusta a 20 ± 2 °C y el pH se mide de acuerdo con el procedimiento convencional del fabricante del pH-ímetro (es fundamental seguir las instrucciones del fabricante para configurar y calibrar también el conjunto de pH).

25 Para detergentes sólidos y en polvo, la solución acuosa al 1 % del detergente se prepara de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se pesa una muestra de $10 \pm 0,05$ gramos con una balanza capaz de medir con precisión hasta $\pm 0,02$ gramos. La muestra se transfiere a un matraz aforado de 1000 ml, se diluye hasta el volumen con agua purificada (el agua desionizada y/o el agua destilada son adecuadas siempre que la conductividad del agua sea $< 5 \mu\text{S/cm}$) y se mezcla minuciosamente. Aproximadamente 50 ml de la solución resultante se vierten en un vaso de precipitados, la temperatura se ajusta a 20 ± 2 °C y el pH se mide de acuerdo con el procedimiento convencional del fabricante del pH-ímetro (es fundamental seguir las instrucciones del fabricante para configurar y calibrar también el conjunto de pH).

30 Blanqueadores

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son principios activos de limpieza adecuados para su uso en el presente documento. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales perhidrato tales como sales perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persilicato. Las sales perhidrato inorgánicas son normalmente las sales de metales alcalinos. 35 La sal perhidrato inorgánica puede incluirse como el sólido cristalino sin protección adicional. Como alternativa, la sal puede recubrirse como se sabe en la técnica.

Los percarbonatos de metales alcalinos, particularmente el percarbonato de sodio, son perhidratos preferidos para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento. El percarbonato se incorpora mucho 40 más preferentemente en los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad en el producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad en el producto comprende una sal mixta de un sulfato de metal alcalino hidrosoluble y carbonato. Dichos recubrimientos, junto con los procesos de recubrimiento, se han descrito anteriormente en el documento GB 1.466.799 y las Pat. de los EE. UU. N.º 3.975.280; 4.075.116; y 5.340.496, cada uno incorporado en el presente documento como referencia. La relación en peso del material de recubrimiento de sal mixta con respecto al percarbonato se encuentra en el intervalo de 1:99 a 1:9 y, preferentemente, de 1:49 a 1:19. 45 Preferentemente, la sal mixta es de sulfato de sodio y carbonato de sodio que tiene la fórmula general $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ en donde n es de 0,1 a 3, preferentemente de 0,3 a 1,0 y más preferentemente de 0,2 a 0,5. Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad en el producto comprende silicato de sodio de una relación $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ de 1,8:1 a 3,0:1, preferentemente de 1,8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato de sodio, preferentemente 50 aplicado a un nivel del 2 % al 10 %, (normalmente del 3 % al 5 %) de SiO_2 en peso de la sal perhidrato inorgánica, tala como peroximonopersulfato de potasio. También pueden usarse ventajosamente otros recubrimientos que contienen silicato de magnesio, sales silicato y borato, silicato y ácidos bóricos, ceras, aceites y jabones grasos

Los blanqueadores orgánicos pueden incluir peroxiácidos orgánicos, incluyendo diacil y tetraacilperóxidos, especialmente el ácido diperoxidodecanodioco, el ácido diperoxitetradecanodioco y el ácido diperoxihexadecanodioco. El peróxido de dibenzoilo es un peroxiácido orgánico preferido en el presente documento. El peróxido de diacilo, especialmente el peróxido de dibenzoilo, preferentemente puede estar presente en forma de partículas que tengan un diámetro promedio en peso de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 micrómetros, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, más preferentemente de aproximadamente 1 a 60 aproximadamente 10 micrómetros. Preferentemente, al menos aproximadamente del 25 % al 100 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 50 %, incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 75 %, mucho más preferentemente al menos el 90 %, de las partículas son inferiores a 10 micrómetros, preferentemente inferiores a 6 micrómetros.

65 Otros blanqueadores orgánicos incluyen los peroxiácidos, siendo ejemplos particulares los alquilperoxi ácidos y los arilperoxi ácidos. Son representantes preferidos: (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillo sustituido, tales

como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el ácido peroxi- α -naftóico y el monoperftalato de magnesio; (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, tales como el ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperoxycaproico y N-nonenilamidoperoxysuccinatos; y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, tales como el ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxibrisílico, los ácidos diperoxiftálicos, ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, N,N-tereftaloildi(ácido 6-aminopercaproico)

Los activadores de blanqueamiento pueden incluir precursores de perácidos orgánicos que potencien la acción blanqueadora en el transcurso de la limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores de blanqueamiento adecuados para su uso en el presente documento incluyen compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, proporcionan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 4 átomos de carbono y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas llevan grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliáciladas, en particular la tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilada, en particular la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular el tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en particular la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular el n-nonanoil- o isonanoiloxibencenosulfonato (n o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular el anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular la triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC).

Los catalizadores de blanqueamiento preferidos para su uso en la composición de detergente del presente documento incluyen el triazaciclonoano de manganeso y complejos relacionados (documento US-4.246.612, US-A-5.227.084); Co, Cu, bispiridilamina de Mn y Fe y complejos relacionados (documento US-5.114.611); y acetato de pentamina cobalto(III) y complejos relacionados (documento US-4.810.410). Una descripción completa de catalizadores de blanqueamiento adecuados para su uso en el presente documento puede encontrarse en la Pat. de los EE. UU. N.º 6.599.871, incorporada en el presente documento como referencia.

Agentes para el lavado de vajilla

Un tensioactivo preferido para su uso en detergentes para el lavado de vajilla automático es de formación de espuma baja por sí mismo o en combinación con otros componentes (por ejemplo, supresores de espuma). Se prefieren para su uso en el presente documento los tensioactivos no iónicos de bajo y alto punto de turbidez y mezclas de los mismos, incluyendo tensioactivos no iónicos alcoxilados (especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios C₆-C₁₈), alcoholes etoxilados-propoxilados (por ejemplo, POLY-TERGENT® SLF18 de Olin Corporation), alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con epoxi (por ejemplo, POLY-TERGENT® SLF18B de Olin Corporation - véase el documento WO-A-94/22800), tensioactivos de alcohol poli(oxialquilado) protegidos con éter y compuestos poliméricos de polioxietileno-polioxipropileno de bloque tales como PLURONIC®, REVERSED PLURONIC® y TETRONIC® de BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Michigan; tensioactivos anfóteros tales como los óxidos de alquil C₁₂-C₂₀ amina (los óxidos de amina preferidos para su uso en el presente documento incluyen el óxido de lauril dimetil amina y el óxido de hexadecil dimetil amina) y tensioactivos alquil anfocarboxílicos tales como MIRANOL™ C2M; y tensioactivos zwitteriónicos tales como las betaínas y sultaínas; y mezclas de los mismos. Se desvelan tensioactivos adecuados para su uso en el presente documento, por ejemplo, en los documentos US-A-3.929.678, US-A-4.259.217, EP-A-0414 549, WO-A-93/08876 y WO-A-93/08874. Los tensioactivos pueden estar presentes a un nivel de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 30 % en peso, más preferentemente, de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso, mucho más preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % en peso de una composición de detergente.

Otras composiciones y aditivos

Los adyuvantes de detergencia adecuados para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento incluyen adyuvantes de detergencia hidrosolubles, incluyendo citratos, carbonatos, silicato y polifosfatos, por ejemplo, tripolifosfato de sodio y hexahidrato de tripolifosfato de sodio, tripolifosfato de potasio y sales mixtas de tripolifosfato de sodio y potasio.

Las enzimas adecuadas para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento incluyen celulasas bacterianas y fúngicas, incluyendo CAREZYME y CELLUZYME (Novo Nordisk A/S); peroxidases; lipasas incluyendo AMANO-P (Amano Pharmaceutical Co.), M1 LIPASE y LIPOMAX (Gist-Brocades) y LIPOLASE y LIPOLASE ULTRA (Novo); cutinasas; proteasas, incluyendo ESPERASE, ALCALASE, DURAZYM y SAVINASE (Novo) y MAXATASE, MAXACAL, PROPERASE y MAXAPEM (Gist-Brocades); α y β amilasas incluyendo PURAFECT OX AM (Genencor) y TERMAMYL, BAN, FUNGAMYL, DURAMYL y NATALASE (Novo); pectinasas; y mezclas de los mismos. Las enzimas pueden añadirse en el presente documento en forma de perlas, granulados o cogranulados a niveles normalmente en el intervalo de aproximadamente el 0,0001 % a aproximadamente el 2 % de enzima pura en peso de la composición de limpieza.

Los supresores de espuma adecuados para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento incluyen tensioactivos no iónicos que tienen un punto de turbidez bajo. "Punto de turbidez", como se usa

en el presente documento, es una propiedad bien conocida de los tensioactivos no iónicos que es el resultado de que el tensioactivo se vuelva menos soluble con el aumento de la temperatura, la temperatura a la que puede observarse la aparición de una segunda fase se denomina "punto de turbidez". Como se usa en el presente documento, un tensioactivo no iónico de "punto de turbidez bajo" se define como un ingrediente del sistema tensioactivo no iónico que tiene un punto de turbidez inferior a 30 °C, preferentemente inferior a aproximadamente 20 °C, e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 10 °C, y mucho más preferentemente inferior a aproximadamente 7,5 °C. Los tensioactivos no iónicos de punto de turbidez bajo pueden incluir tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcohol primario, y polímeros de bloque inverso de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Además, dichos tensioactivos no iónicos de punto de turbidez bajo pueden incluir, por ejemplo, alcohol etoxilado-propoxilado (por ejemplo, BASF POLY-TERGENT SLF18) y alcoholes poli(oxialquilados) protegidos con epoxi (por ejemplo, la serie BASF POLY-TERGENT SLF18B de no iónicos, como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-5.576.281).

Otros componentes adecuados para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento incluyen polímeros limpiadores que tienen propiedades de anti-redeposición, liberación de suciedad u otras propiedades de detergencia. Los polímeros anti-redeposición para su uso en el presente documento incluyen polímeros que contienen ácido acrílico, tales como SOKALAN PA30, PA20, PA15, PA10 y SOKALAN CP10 (BASF GmbH), ACUSOL 45N, 480N, 460N (Rohm y Haas), copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico tales como SOKALAN CP5 y copolímeros acrílicos/metacrílicos. Otros polímeros adecuados incluyen polímeros a base de amina tales como polialquileniminas alcoxiladas (por ejemplo, PEI600 EO20 y/o compuestos dimetil cuaternarios de hexametilendiamina etoxisulfatada). Los polímeros de liberación de suciedad para su uso en el presente documento incluyen alquil e hidroxialquilcelulosas (documento US-A-4.000.093), polioxietilenos, polioxipropilenos y copolímeros de los mismos, y polímeros no iónicos y aniónicos a base de ésteres de tereftalato de etilenglicol, propilenglicol y mezclas de los mismos.

También son adecuados para su uso en el detergente secuestradores de metales pesados e inhibidores del crecimiento de cristales, por ejemplo, penta(fosfonato de metileno) de dietilentriamina, tetra(fosfonato de metileno) de etilendiamina tetra(fosfonato de metileno) de hexametilendiamina, difosfonato de etileno, hidroxietileno-1,1-difosfonato, nitrilotriacetato, etilendiaminotetracetato, etilendiamina-N,N'-disuccinato en sus formas de sal y ácido libre.

También es adecuado para su uso en la composición de detergente que se describe en el presente documento un inhibidor de la corrosión, por ejemplo, agentes de recubrimiento de plata orgánicos (especialmente parafinas tales como WINOG 70 comercializadas por Wintershall, Salzbergen, Alemania), compuestos inhibidores de la corrosión que contienen nitrógeno (por ejemplo, benzotriazol y benzimidazol - véase el documento GB-A-1137741) y compuestos de Mn(II), particularmente sales de Mn(II) de ligandos orgánicos.

Otros componentes adecuados para su uso en la composición de detergente del presente documento incluyen estabilizadores de enzimas, por ejemplo, ion de calcio, ácido bórico y propilenglicol.

Se conocen en la técnica aditivos de aclarado adecuados. Los adyuvantes de aclarado comerciales (abrillantadores) para el lavado de vajilla normalmente son mezclas de éteres de polietileno/polipropilenglicol de alcohol graso de baja formación de espuma, solubilizadores (por ejemplo, sulfonato de cumeno), ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido cítrico) y disolventes (por ejemplo, etanol). La función de dichos adyuvantes de aclarado es influir en la tensión interfacial del agua de manera que ésta pueda escurrirse de las superficies aclaradas en forma de una película coherente delgada, de manera que no queden gotitas de agua, rayas o películas después del proceso de secado posterior. La Patente Europea 0 197 434 B1 describe adyuvantes de aclarado que contienen éteres mixtos como tensioactivos. También se contemplan aditivos de aclarado, tales como suavizantes de tejidos y similares, y son adecuados para su encapsulación en una película de acuerdo con la divulgación del presente documento.

Métodos de uso

Las películas y artículos que se describen en el presente documento, así como las composiciones contenidas en los mismos, pueden usarse para tratar un sustrato, por ejemplo, tejido o una superficie dura, por ejemplo, poniendo en contacto el sustrato con la película, artículo y/o composición contenida en los mismos. La etapa de puesta en contacto puede realizarse manualmente o en una máquina automática, por ejemplo, una lavadora automática (de carga superior o frontal) o un lavavajillas automático. La etapa de puesta en contacto puede producirse en presencia de agua, que puede estar a una temperatura de hasta aproximadamente 80 °C, o hasta aproximadamente 60 °C, o hasta aproximadamente 40 °C, o hasta aproximadamente 30 °C, o hasta aproximadamente 20 °C, o hasta aproximadamente 15 °C, o hasta aproximadamente 10 °C, o hasta aproximadamente 5 °C. Como se ha indicado anteriormente, las presentes películas y artículos fabricados a partir de la misma son especialmente adecuados para la disolución en agua fría y, por tanto, proporcionan beneficios en los lavados en agua fría (por ejemplo, de aproximadamente 1 °C a aproximadamente 30 °C, o de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 20 °C). La etapa de puesta en contacto puede ir seguida de un ciclo de aclarado múltiple o incluso de un ciclo de aclarado único; debido a que la película tiene buenas propiedades de disolución, se necesita menos agua para disolver la película y/o liberar el contenido que contiene la misma.

Ensayo de residuos en cámara de disolución

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar el residuo no disuelto de acuerdo con el Ensayo de Cámara de Disolución (CD), se analiza de la siguiente manera usando los siguientes materiales:

1. Vaso de precipitados (4000 ml);
2. Arandelas de acero inoxidable (88,9 mm (3,5") de diámetro exterior, 47,6 mm de diámetro interior (1,875"), 3,18 mm (0,125") de espesor);
3. Juntas de goma de estireno-butadieno (85,7 mm (3,375") de diámetro exterior, 48,5 mm de diámetro interior (1,91"), 3,18 mm de espesor (0,125"));
4. Tamices de acero inoxidable (76,2 mm (3,0") de diámetro exterior, malla 200x200, 0,053 mm (0,0021") de diámetro exterior del cable, tela metálica de acero inoxidable 304SS);
5. Termómetro (de 0 °C a 100 °C, con una precisión de ± 1 °C);
6. Troquel de corte (38,1 mm (1,5") de diámetro);
7. Temporizador (con precisión de segundos);
8. Agua de ósmosis inversa (OI);
9. pinzas abatibles (tamaño n.º 5 o equivalente);
10. Recipientes de aluminio (50,8 mm (2,0") de diámetro exterior); y
11. Aparato de ultrasonidos.

Para cada película que ha de someterse a ensayo, se cortan tres muestras de ensayo de una película de ensayo seleccionada con un espesor de $76,2 \pm 2,5 \mu\text{m}$ (o $3,0 \pm 0,10$ mil) usando el troquel de corte. Si se corta de una banda de película fabricada mediante un proceso continuo, las muestras de ensayo deben cortarse de áreas de la banda espaciadas uniformemente a lo largo de la dirección transversal de la banda (es decir, perpendicular a la dirección de la máquina). Después, cada muestra de ensayo se analiza usando el siguiente procedimiento:

1. Pesar la muestra de ensayo de película y seguir la muestra de ensayo a través del ensayo. Registrar el peso inicial de la película (F_o).
2. Pesar un conjunto de dos matraces limpios, secos y sometidos a ultrasonidos para cada muestra de ensayo y seguirlos durante el ensayo. Registrar los pesos iniciales de los tamices (colectivamente S_o para los dos tamices combinados).
3. Montar una cámara de disolución de muestra de ensayo intercalando de forma plana la muestra de ensayo de película entre el centro de los dos tamices, seguido de las dos juntas de goma (una junta en cada lado entre el tamiz y la arandela) y después las dos arandelas.
4. Asegurar el conjunto de la cámara de disolución con cuatro pinzas abatibles espaciadas uniformemente alrededor de las arandelas y las pinzas plegadas hacia atrás desde los tamices.
5. Llenar el vaso de precipitados con 1.500 ml de agua de OI a la temperatura ambiente del laboratorio (22 ± 2 °C, 72 ± 3 °F) y registrar la temperatura ambiente.
6. Ajustar el temporizador a un tiempo de inmersión prescrito de 5 minutos.
7. Colocar el conjunto de la cámara de disolución en el vaso de precipitados e iniciar inmediatamente el temporizador, insertando el conjunto de la cámara de disolución con un ángulo de entrada de aproximadamente 45 grados en la superficie del agua. Este ángulo de entrada ayuda a retirar las burbujas de aire de la cámara. El conjunto de la cámara de disolución se apoya en el fondo del vaso de precipitados de manera que la película de muestra de ensayo se ubica horizontalmente a aproximadamente 10 mm desde el fondo. Las cuatro pinzas abatibles plegadas hacia atrás del conjunto de la cámara de disolución son adecuadas para mantener la distancia de aproximadamente 10 mm de la película con respecto al fondo del vaso, sin embargo, puede usarse cualquier otro medio de soporte equivalente.
8. Cuando transcurre el tiempo de inmersión prescrito de 5 minutos, retirar lentamente el conjunto de la cámara de disolución del vaso de precipitados en un ángulo aproximado de 45 grados.
9. Mantener el conjunto de la cámara de disolución en posición horizontal sobre el recipiente de aluminio para recoger cualquier goteo de los tamices y retirar con cuidado las pinzas abatibles, las arandelas y las juntas. No abrir los tamices intercalados.
10. Colocar los tamices intercalados (es decir, tamiz/película no disuelta residual/tamiz) sobre el recipiente de aluminio e introducir en un horno a 100 °C durante 30 minutos para que se sequen.
11. Pesar el conjunto seco de tamices intercalados incluyendo cualquier película no disuelta residual en los mismos. Medir y añadir a este peso de los tamices secos cualquier goteo de película seca capturado en el recipiente y recuperado del mismo (por ejemplo, raspando) cuando el conjunto de la cámara de disolución se retiró en primer lugar del vaso de precipitados y durante el seco. Registrar el peso final de los tamices intercalados (colectivamente S_f , incluyendo los goteos de película seca).
12. Calcular el % de residuo ("residuo de CD") que queda para la muestra de película: % de Residuo de CD = $100 \times ((S_f - S_o)/F_o)$.
13. Limpiar los tamices intercalados sumergiéndolos en un vaso de precipitados con agua de OI durante aproximadamente 20 minutos. Después, desmontarlos y realizar un aclarado final en el aparato de ultrasonidos (encendido y llenado con agua OI) durante al menos 5 minutos o hasta que no haya residuo visible en los tamices.

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de residuo de CD de aproximadamente el 45 % en peso o menos, o de aproximadamente el 48 % en peso o menos, medidos mediante el Ensayo de CD. Generalmente, son deseables valores más bajos de residuos de CD para reducir la probabilidad de que quede película residual en un artículo lavado después de condiciones de lavado agresivas (por ejemplo, en condiciones de poca agua (tal como en la sobrecarga de la lavadora) y en condiciones de agua de lavado fría). En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene un valor de residuo de CD de al menos el 1, 2, 5, 10, 12, 15, 25, 30 o 35 % en peso y/o de hasta aproximadamente el 15, 20, 30, 40, 45 o 48 % en peso; (por ejemplo, de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso, o de aproximadamente el 12 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso, o de aproximadamente el 35 % en peso a aproximadamente el 48 % en peso, o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso, o de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso, o de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso).

Ensayo de resistencia a la tracción y ensayo de módulo

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar la resistencia a la tracción de acuerdo con el Ensayo de Resistencia a la Tracción (RT) y para determinar el módulo (o tensión de tracción) de acuerdo con el Ensayo de Módulo (MÓD) se analiza como se indica a continuación. El procedimiento incluye la determinación de la resistencia a la tracción y la determinación del módulo al 100 % de alargamiento de acuerdo con la norma ASTM D 882 ("Método de Ensayo de Referencia para Propiedades de Tracción de Láminas de Plástico Delgadas") o equivalente. Se usa un aparato de ensayo de tracción INSTRON (Tensile Tester Modelo 5544 o equivalente) para la recopilación de datos de la película. Se somete a ensayo un mínimo de tres muestras de ensayo, cada una cortada con herramientas de corte fiables para garantizar la estabilidad dimensional y la reproducibilidad, en la dirección de la máquina (DM) (si procede) para cada medición. Los ensayos se realizan en una atmósfera de laboratorio convencional de $23 \pm 2,0$ °C y 35 ± 5 % de humedad relativa. Para la determinación de la resistencia a la tracción o el módulo, Se preparan muestras de 2,54 cm (1") de ancho de una única película que tiene un espesor de $76,2 \pm 3,8$ µm (o $3,0 \pm 0,15$ mil). Después, la muestra se transfiere a la máquina de ensayos de tracción INSTRON para proceder a los ensayos minimizando la exposición en el entorno de humedad relativa del 35 %. La máquina de ensayos de tracción se prepara de acuerdo con las instrucciones del fabricante, equipada con una célula de carga de 500 N, y se calibra. Se ajustan las sujeciones y las caras correctas (las empuñaduras INSTRON tienen el número de modelo 2702-032 caras, que están recubiertas de goma y tienen 25 mm de ancho, o equivalente). Las muestras se montan en la máquina de ensayos de tracción y se analizan para determinar el módulo del 100 % (es decir, la tensión necesaria para conseguir el alargamiento del 100 % de la película) y la resistencia a la tracción (es decir, la tensión necesaria para romper la película).

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de RT de al menos aproximadamente 33 MPa, medidos mediante el Ensayo de RT. Generalmente, son deseables valores de RT más altos porque corresponden a sellados de bolsa más fuertes cuando la película es el elemento limitante o más débil de un sellado. En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene un valor de RT de al menos aproximadamente 33, 34, 35 o 40 MPa y/o de hasta aproximadamente 35, 38, 40, 45 o 50 MPa (por ejemplo, de aproximadamente 33 MPa a aproximadamente 48 MPa o de aproximadamente 33 MPa a aproximadamente 38 MPa). Como alternativa o adicionalmente, un límite superior para un intervalo de valores de RT adecuado puede ser un valor de RT para una película hidrosoluble correspondiente que tenga solamente un único polímero de PVOH o un copolímero de PVOH de los polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH en la mezcla de resina de PVOH (por ejemplo, una película correspondiente de una única resina que tenga el valor de RT más alto).

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de MÓD de al menos aproximadamente 12 N/mm² medidos mediante el ensayo de MÓD. Generalmente, son deseables valores de MÓD más altos porque corresponden a bolsas que tienen una mayor rigidez y una menor probabilidad de deformarse y pegarse entre sí cuando se cargan unas encima de otras durante la producción o en el envase para el consumidor final. En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene un valor de MÓD de al menos aproximadamente 12, 12,5, 13, 14 o 16 N/mm² y/o hasta aproximadamente 13, 14, 15, 16, 18 o 20 N/mm² (por ejemplo, de aproximadamente 12 N/mm² a aproximadamente 16 N/mm² o de aproximadamente 12,5 N/mm² a aproximadamente 15 N/mm²). Como alternativa o adicionalmente, un límite superior para un intervalo de valores de MÓD adecuado puede ser un valor de MÓD para una película hidrosoluble correspondiente que tenga solamente un único polímero de PVOH o un copolímero de PVOH de los polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH en la mezcla de resina de PVOH (por ejemplo, una película correspondiente de una única resina que tenga el valor de MÓD más alto).

Factor residuo-AMPS

Se ha observado que los copolímeros de PVOH con sales aniónicas de ácido aminopropil sulfónico (AMPS), por ejemplo, aquellos con comonomeros de ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y/o ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico y sales de los mismos, pueden, con el envejecimiento, presentar una escisión del grupo AMPS del polímero. Esta escisión de los grupos AMPS del polímero da como resultado moléculas libres de sulfonato de aminopropilo en la película. Dichas moléculas son tensioactivas y pueden migrar a la superficie de la película, donde pueden formar cristales que son visualmente inaceptables (es decir,

dando como resultado un blanqueamiento de la película no deseable), pueden conducir a problemas de sellado, particularmente cuando se usa un sellado de agua para formar una bolsa, y pueden potenciar la tasa de formación de anillos de lactona no deseables en la resina de película hidrosoluble. Estos problemas aumentan de forma correspondiente con un nivel creciente de incorporación de un comonomero de AMPS (por ejemplo, expresado como un % en moles de AMPS) en el copolímero aniónico de PVOH.

Como se ilustra en los Ejemplos 1-5 a continuación, el valor de residuo de CD de una película hidrosoluble está fuertemente influenciado por el contenido aniónico de las resinas de copolímero aniónico de PVOH en la película. Son particularmente eficaces niveles de hasta aproximadamente el 4 % en moles de AMPS en copolímeros de PVOH-co-AMPS para reducir los niveles de residuo de CD.

Por tanto, aunque los copolímeros de PVOH-co-AMPS son eficaces para reducir los niveles de residuo de CD en una película a niveles más altos de AMPS, dichos niveles más altos de AMPS pueden ser problemáticos basándose en los grados crecientes de escisión de AMPS en el copolímero y deseablemente se evitan. Se reconoció que era deseable que se redujeran tanto el residuo de CD como los niveles de AMPS, siendo ambos factores idealmente cero o casi cero. Además, se reconoció que ambos factores tenían ventajas y desventajas que competían entre sí dentro de una película dada (por ejemplo, niveles más altos de AMPS disminuían el residuo de CD pero aumentaban los problemas relacionados con la escisión de AMPS y viceversa). Además, se reconoció que cada uno de los parámetros no tenían la misma importancia y, por tanto, se ponderaron empíricamente de acuerdo con su impacto global sobre el rendimiento de la película, y la interacción entre los parámetros se caracterizó por la siguiente relación empírica para un Factor de Residuo-AMPS (FRA) de acuerdo con la Ecuación I:

$$\text{FRA} = (2 \times \text{CD}) + (10 \times \text{A}). \quad (\text{I})$$

En la Ecuación I, CD es el valor de residuo de CD (en porcentaje en peso) de la película, medido por el ensayo de CD anterior, y A es el nivel de incorporación (en porcentaje en moles) de todos los monómeros polimerizados aniónicos de ácido acrilamido metilpropanosulfónico (por ejemplo, incluyendo las formas de ácido, sal y, opcionalmente, éster de los mismos) con respecto a los polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

Una película hidrosoluble que ha de evaluarse para determinar su valor de FRA se analiza en primer lugar de acuerdo con el ensayo de CD anterior para determinar el valor de residuo de CD. El nivel de incorporación de AMPS A puede calcularse basándose en una formulación conocida de resina de PVOH o puede medirse de acuerdo con técnicas analíticas conocidas (por ejemplo, analizando la resina de PVOH directamente o extrayendo en primer lugar la resina de PVOH de una película hidrosoluble para su posterior análisis). Los métodos adecuados para determinar el nivel de incorporación de AMPS en PVOH incluyen el análisis elemental y la RMN de protones. Usando una técnica de análisis elemental, la determinación del nitrógeno elemental total con respecto al polímero de resina de PVOH puede correlacionarse con el nivel de AMPS (es decir, cuando las unidades monoméricas de AMPS incluyen nitrógeno, mientras que las unidades de alcohol vinílico y acetato de vinilo, no). Para la RMN de protones, una muestra de PVOH puede analizarse como se indica a continuación. El polvo de la muestra de PVOH se lava con metanol usando extracción soxhlet durante 24 horas, y después se seca a presión reducida a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, se disuelve en dimetilsulfóxido-D6 y se obtiene el espectro de RMN de protones usando RMN de protones a 400 MHz a 80 °C (referencia de 256 exploraciones). La cantidad de modificación del PVOH se calcula entonces a partir de los picos del espectro de RMN, incluyendo el pico α que representa los grupos -CH de la cadena principal donde se unen grupos acetato (4,65-5,15 ppm), el pico β que representa los grupos -CH de la cadena principal donde se unen grupos alcohol (3,60-4,00 ppm) y el pico γ que representa los grupos -CH₂ de la unidad de AMPS (2,60-2,90 ppm). El nivel de incorporación A de AMPS se calcula usando la Ecuación II, donde los valores de α , β , y γ son valores de integración del área de los picos del espectro de RMN de protones:

$$\text{A (\% en moles)} = 100 \times (\gamma / (2\alpha + 2\beta + \gamma)). \quad (\text{II})$$

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de FRA en un intervalo de aproximadamente 54 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 85 a aproximadamente 98, o de aproximadamente 92 a aproximadamente 98. Dentro de estos intervalos, el valor de FRA tiende a ser un buen indicador de las películas hidrosolubles que tienen un buen equilibrio de propiedades físicas (por ejemplo, representadas por valores relativamente altos de RT y/o MÓD) y propiedades químicas (por ejemplo, representadas por valores relativamente bajos de residuo de CD). Las películas que tienen valores bajos de FRA fuera de los diversos intervalos pueden presentar valores de residuo de CD relativamente bajos, pero también un grado relativamente alto de escisión de AMPS, con las desventajas que ello conlleva. Las películas que tienen valores altos de FRA fuera de los diversos intervalos pueden presentar valores de residuo de CD relativamente altos. En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene un valor de FRA de al menos aproximadamente 54, 55, 60, 70, 80, 85, 90 o 92 y/o hasta aproximadamente 95, 98, 99 o 100.

Ensayo de resistencia a la tracción envejecida

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar la resistencia a la tracción de acuerdo con el Ensayo de Resistencia a la Tracción Envejecida ("RTE" o "Tracción Envejecida") y,

opcionalmente, el módulo (o tensión de tracción) se analiza como se indica a continuación. El procedimiento incluye la determinación de la resistencia a la tracción y, opcionalmente, la determinación del módulo al 100 % de alargamiento de acuerdo con la norma ASTM D 882 ("Método de Ensayo de Referencia para Propiedades de Tracción de Láminas de Plástico Delgadas") o equivalente. Se usa un aparato de ensayo de tracción INSTRON (Tensile Tester Modelo 5544 o equivalente) para la recopilación de datos de la película. En primer lugar, se acondiciona una muestra de película de un tamaño capaz de producir un mínimo de tres muestras de ensayo, colocando la muestra de película en una bolsa laminada de papel de aluminio con una mínima cámara de aire y sellada por calor. La bolsa se coloca en un horno a 35 °C durante 14 días. Después de los 14 días, la bolsa se retira y se deja enfriar a 23 °C. Cada una de las muestras de ensayo se corta con herramientas de corte fiables para garantizar la estabilidad dimensional y la reproducibilidad, y se someten a ensayo en la dirección de la máquina (DM) (si procede) para cada medición. Los ensayos se realizan en una atmósfera de laboratorio convencional de $23 \pm 2,0$ °C y 35 ± 5 % de humedad relativa. Para la determinación de la resistencia a la tracción o el módulo, se preparan muestras de 2,54 cm (1") de ancho de una única película que tiene un espesor de $76,2 \pm 3,8$ µm (o $3,0 \pm 0,15$ mil). Después, la muestra se transfiere a la máquina de ensayos de tracción INSTRON para proceder a los ensayos minimizando la exposición en el entorno de humedad relativa del 35 %. La máquina de ensayos de tracción se prepara de acuerdo con las instrucciones del fabricante, equipada con una célula de carga de 500 N, y se calibra. Se ajustan las sujeciones y las caras correctas (las empuñaduras INSTRON tienen el número de modelo 2702-032 caras, que están recubiertas de goma y tienen 25 mm de ancho, o equivalente). Las muestras se montan en la máquina de ensayos de tracción y se analizan para determinar la resistencia a la tracción (es decir, la tensión necesaria para romper la película) y, opcionalmente, el módulo del 100 % (es decir, la tensión necesaria para conseguir el alargamiento del 100 % de la película).

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de RTE de al menos aproximadamente 25 MPa, 30 MPa o 32,5 MPa, medidos mediante el Ensayo de RTE. Generalmente, son deseables valores de RTE más altos porque corresponden a bolsas más fuertes en general y a sellados de bolsa más fuertes cuando la película es el elemento limitante o más débil de un sellado. En diversas realizaciones, la película hidrosoluble tiene un valor RTE de al menos aproximadamente 25, 30, 32,5 o 35 MPa y/o de hasta aproximadamente 30, 35, 38, 40, 45 o 50 MPa.

Ensayo de la suma de desgarros del sellado

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar la resistencia del sellado de acuerdo con el Ensayo de la suma de desgarros del sellado ("SDS" o "% de la suma de desgarros del sellado") se analiza como se indica a continuación. El procedimiento incluye la determinación de la resistencia del sellado como un porcentaje (o fracción) de sellados en los que la película se desgarrar en lugar de que las capas de película que forman el sellado se desprendan al tirar de ellas. Un sellado fuerte presenta un resultado de desgarrar (es decir, se aplica suficiente fuerza para desgarrar la película antes de que se desprenda el sellado), mientras que un sellado débil presenta un resultado de desprendimiento (es decir, dos películas selladas se separan antes de aplicar una fuerza suficiente para desgarrar la película). Se usa un aparato de ensayo de tracción INSTRON (Tensile Tester Modelo 5544 o equivalente) para la recopilación de datos de la película y un aparato de ensayo ESIPROOF o equivalente con un rodillo anilox 140/10 para sellar dos láminas de película con agua. En primer lugar, se acondiciona una muestra de película de un tamaño capaz de producir un mínimo de tres muestras de ensayo, colocando las muestras de ensayo de película en una bolsa laminada de papel de aluminio con una mínima cámara de aire y sellada por calor. La bolsa se coloca en un horno a 38 °C durante 11 días. Después de los 11 días, la bolsa se retira y se deja enfriar a $23 \pm 2,0$ °C.

El ensayo SDS se realiza de la siguiente manera: Preparar las muestras de ensayo cortando cuatro películas de 100 mm x 300 mm con la dimensión de 300 mm en la dirección de la máquina (DM). Para dos láminas, pegar con cinta las cuatro esquinas de una lámina a una superficie. Superponer la otra lámina encima de la lámina pegada con cinta de manera que las superficies adecuadas estén en contacto. Encima de la otra lámina pegada con cinta, colocar la lámina restante encima de manera que (1) el lado brillante (es decir, el lado de contacto con el sustrato de una película moldeada) esté en contacto con el lado de la superficie mate (es decir, el lado secado al aire de una película moldeada), es decir, para formar y evaluar un sellado mate-brillante o (2) el lado mate se pone en contacto con la superficie mate (es decir, para formar y evaluar un sellado mate-mate). Pegar con cinta adhesiva un extremo de 100 mm de cada lámina superior para asegurarla a la lámina inferior. Pasar el extremo suelto de cada lámina superior a través del rodillo de pruebas ESIPROOF usando el rodillo anilox 140/10. Aplicar 0,5 ml de agua a la rasqueta. Tirar del rodillo a una velocidad constante (75 mm por segundo) para recubrir la película superior y asegurarla a la lámina inferior. Permitir que la película se suelde durante 10-15 minutos. Usando un troquel de tiras o un cortador de muestras, cortar muestras de 25,4 mm de ancho en la dirección transversal (DT). Una vez transferidas a la máquina de ensayos INSTRON, proceder a realizar los ensayos para minimizar la exposición al entorno. Ajustar una separación de 6 mm entre las sujeciones de película y la velocidad del cabezal transversal a 254 mm/min. Colocar las solapas no selladas de una muestra de ensayo en las sujeciones de la máquina de ensayo, teniendo cuidado de garantizar que la muestra de ensayo esté alineada con las sujeciones y paralela a ellas. Iniciar el ensayo para aplicar una carga a las solapas para rasgar o separar las capas selladas. Registrar el rendimiento del sellado como un desgarrar si al menos una de las dos solapas presenta un desgarrar en al menos el 25 % del ancho de la solapa. De otro modo, registrar el rendimiento del sellado como desprendimiento.

El ensayo se realiza tanto para muestras de ensayo de sellado mate-brillante como para muestras de ensayo de sellado mate-mate, ambas configuraciones de sellado son comunes en la formación de sellados para bolsas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación. El porcentaje de sellados que se desgarran para cada tipo de sellado se suma para proporcionar el valor de SDS. Por ejemplo, si el 100 % de los sellados mate-brillante se desgarran y el 100 % de los sellados mate-mate se desgarran, el valor de SDS es del 200 %.

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de SDS de al menos aproximadamente el 50 %, el 100 %, el 150 %, el 170 %, el 180 % o el 190 % y/o de hasta aproximadamente el 160 %, el 180 % o el 200 % (por ejemplo, aproximadamente el 170 % o del 180 % al 200 %). Dentro de estos intervalos, las películas presentan una resistencia del sellado alta.

Ensayo delta de transición de fusión envejecida

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar un aumento de la temperatura de fusión de acuerdo con el Ensayo Delta de Transición de Fusión Envejecida ("DTFE" o "dT_{f1}") se analiza como se indica a continuación. El valor de DTFE es el valor de la temperatura de fusión T_{f1} después de dos semanas de envejecimiento/recocido menos el valor de T_{f1} antes del envejecimiento. El punto de fusión de un polímero puede aumentar a medida que aumenta el tamaño/número de cristalitas en el polímero. Valores más bajos de DTFE se han asociado a un mejor sellado en el proceso de conversión y se cree que son indicativos de un menor crecimiento de la cristalinidad y, por tanto, proporcionan más regiones amorfas y móviles disponibles para el sellado. Un valor de DTFE más bajo es favorable. Para el envejecimiento, se acondiciona en primer lugar una muestra de película colocándola en una bolsa laminada de papel de aluminio con una cámara de aire mínima y se cierra por sellado con calor. La bolsa se coloca en un horno a 35 °C durante 14 días. Después de los 14 días, la bolsa se retira y se deja enfriar a temperatura ambiente (23,0 °C ± 2,0 °C).

El ensayo se realiza usando un calorímetro diferencial de barrido (CDB) TA Instruments Q2000 o equivalente con una purga de nitrógeno de 50 ml/min y recipientes herméticos de aluminio TZERO (disponibles en TA Instruments) para evitar pérdidas de peso durante la rampa de temperatura. Las muestras de ensayo de película que han de someterse a ensayo se cortan en trozos pequeños para proporcionar aproximadamente 3-5 mg de muestra total que quepa en los recipientes (por ejemplo, aproximadamente 3 trozos de película cortados apilados). El ensayo de CDB se realiza (1) equilibrando a -75,00 °C y después (2) aumentando a 10,00 °C/min hasta 200,00 °C para generar curvas de CDB. Tras la generación de las curvas, todas las transiciones se registran como T_v, T_{f1} y T_{f2}, así como la entalpía para T_{f1} de acuerdo con el análisis calorimétrico de referencia. El ensayo de CDB se realiza en la película inicial antes del envejecimiento y en la película después de dos semanas de envejecimiento a 35 °C. El valor de DTFE después se calcula como T_{f1, envejecida} - T_{f1, inicial}.

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de DTFE de aproximadamente 4, 6, 8, 10, 11 o 12 °C o inferiores y/o de al menos aproximadamente 0, 2, 4, 6 u 8 °C (por ejemplo, de aproximadamente 0, 2 o 4 °C a aproximadamente 11 o 12 °C). Dentro de estos intervalos, las películas presentan una mayor resistencia del sellado, en particular después de la conformación en paquetes o bolsas.

Ensayo de adhesión envejecida

Una película hidrosoluble que se caracteriza por, o que ha de someterse a ensayo para determinar la adhesión (o pegajosidad) de acuerdo con el Ensayo de Adhesión Envejecida ("AE" o "2W-PA") se analiza como se indica a continuación. El valor del ensayo de AE es el área positiva bajo la curva de un ensayo de pegajosidad (adhesión). El área positiva es similar o equivalente al trabajo de adhesión. Para el envejecimiento, en primer lugar, se acondiciona una muestra de película capaz de producir un mínimo de tres muestras de ensayo colocándola en una bolsa laminada de papel de aluminio con una mínima cámara de aire y sellada por calor. La bolsa se coloca en un horno a 35 °C durante 14 días. Después de los 14 días, la bolsa se retira y se deja enfriar a temperatura ambiente (23,0 °C ± 2,0 °C). Un valor de AE más alto es favorable y es representativo de la resistencia del sellado.

El ensayo se realiza con un analizador de textura Stable Microsystems (especificación XT+) o equivalente equipado con un equipo de firmeza de pasta y una pistola de pulverización con sonda superior (BADGER 200-3 o equivalente) para la aplicación de agua. El ensayo se realiza con los siguientes parámetros del método de pegajosidad de referencia: Peso de la capa 0,04 g, Tiempo de Apertura 10 s, Fuerza de Sellado 50 kg, Tiempo de Sellado 2 s y Tiempo de Curado 60 s. Las muestras se preparan en condiciones controladas (21 °C, HR del 35 %) cortando dos trozos de película de 14 cm x 9 cm y, después, usando cinta adhesiva de doble cara, fijando una capa al equipo de firmeza de pasta (plataforma inferior) y una capa a la sonda superior alisando cuidadosamente cualquier posible arruga. Después, se someten a ensayo tres réplicas de muestras de ensayo de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. Colocar la pistola de pulverización a 20,5 cm por encima de la plataforma inferior;
2. Pulverizar agua para aplicar 0,04 g en el centro de la capa inferior de la película;
3. Bajar la sonda superior hasta combinar las capas de la película y aplicar 50 kg de presión durante 2 s, fijándose el tiempo entre la aplicación de agua y la combinación en 10 s;
4. Liberar la presión y mantener el contacto durante 60 s (fuerza para relajación a 100 g);

5. Volver a subir la sonda superior a una velocidad constante de 12 mm/s; y
6. Registrar el "área positiva" como el trabajo de adhesión de la muestra de ensayo de película.

El comportamiento adecuado de las películas hidrosolubles de acuerdo con la divulgación está marcado por valores de AE de al menos aproximadamente 1300, 1900 o 2500 g/s y/o de hasta aproximadamente 3000, 4500, 6000, 8000, 10000, 15000 o 20000 g/s. Por encima de estos niveles de umbral inferior (por ejemplo, dentro de un intervalo también definido por un límite superior), las películas presentan una mayor resistencia del sellado.

Ejemplos

Ejemplos comparativos 1-5: Películas de una única resina

Los Ejemplos 1-5 representan películas hidrosolubles que se formaron, incluyendo cada una una única Resina A-E de polímero de PVOH o copolímero de PVOH, respectivamente. Las Resinas A y B eran polímeros de PVOH parcialmente hidrolizados sin comonomeros aniónicos y que tenían diferentes viscosidades de solución al 4 %. La Resina C era un copolímero de PVOH parcialmente hidrolizado que incluía un nivel del 1,82 % en moles de incorporación de un comonomero aniónico de maleato de monometil (sal de sodio) (es decir, la Resina C era un terpolímero de PVOH con unidades monoméricas de alcohol vinílico, acetato de vinilo y maleato de monometilo (sal de sodio)). Las resinas D y E eran copolímeros de PVOH parcialmente hidrolizados que incluían niveles de incorporación del 1,77 % en moles y el 3,70 % en moles, respectivamente, de un comonomero aniónico de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (sal de sodio) (es decir, las resinas D y E eran terpolímeros de PVOH con unidades monoméricas de alcohol vinílico, acetato de vinilo y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (sal de sodio)). Las películas incluían (i) sus respectivas resinas (100 partes en peso por cien partes en peso de resina (phr)), (ii) plastificante de glicerol (aproximadamente 20-22 phr), (iii) plastificante de propilenglicol (aproximadamente 10-12 phr), (iv) plastificante de sorbitol (aproximadamente 5-6 phr), (v) una carga de almidón modificado (aproximadamente 2-4 phr), (vi) tensioactivos y otros adyuvantes del proceso (aproximadamente 5-7 phr), y (vii) agua residual (aproximadamente 9-10 phr). Las composiciones acuosas de lo anterior se moldearon para formar muestras de película de $76,2 \pm 3,8 \mu\text{m}$ (o $3,0 \pm 0,15 \text{ mil}$), que se sometieron a ensayos para determinar sus valores de residuo de CD, sus valores de RT y sus valores de MÓD mediante los métodos anteriores. La Tabla 1 resume las propiedades de la resina y de la película para los Ejemplos 1-5. En la Tabla 1, el contenido de comonomero aniónico (CA) para las películas se proporciona en una base molar con respecto a todas las resinas de PVOH en la película (es decir, excluyendo los plastificantes y los otros componentes no resinosos de la misma) y los valores de CA indican adicionalmente si corresponden a una unidad comonomérica de AMPS (A) o a una unidad comonomérica de maleato de monometilo (M).

Tabla 1. Datos de la resina y la película para los Ejemplos comparativos 1-5

Ejemplo	Resina				Película			
	Tipo	μ (cP)	GH (%)	CA (% en moles)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)
1	A	12,5	86	0,00	60,2	32,91	10,82	0,00
2	B	23,5	87	0,00	60,6	33,44	12,04	0,00
3	C	23,5	92	1,82 (M)	49,5	38,63	15,05	1,82 (M)
4	D	24,3	88	1,77 (A)	49,0	38,88	11,50	1,77 (A)
5	E	12,0	99	3,70 (A)	5,8	28,84	12,66	3,70 (A)

Ejemplos 6-11: Películas de mezcla de dos resinas

Los Ejemplos 6-11 representan películas hidrosolubles que se formaron, incluyendo cada una, una mezcla de dos de las Resinas A-E de polímero de PVOH o de copolímero de PVOH. Las mezclas específicas incluían las Resinas de PVOH A y E (Ejemplo 6 no reivindicado), A y C (Ejemplo 7 no reivindicado), A y D (Ejemplo 8 no reivindicado), B y E (Ejemplo 9 no reivindicado), A y B (Ejemplo 10 no reivindicado) y C y E (Ejemplo 11). Las películas de mezcla incluían 100 phr combinados de las dos resinas que formaban una mezcla dada en un intervalo de proporciones en peso relativas como se establece en las Tablas 2-7 a continuación, mientras que los plastificantes y otros aditivos estaban presentes en las cantidades y tipos descritos para los Ejemplos Comparativos 1-5. Las composiciones acuosas de las composiciones de película de mezcla anteriores se moldearon para formar muestras de película de $76,2 \pm 3,8 \mu\text{m}$ (o $3,0 \pm 0,15 \text{ mil}$), que se sometieron a ensayos para determinar sus valores de residuo de CD, sus valores de RT y sus valores de MÓD mediante los métodos anteriores. Las Tablas 2-7 resumen las propiedades de la resina y de la película de los Ejemplos 6-11. Las entradas primera y última de cada una de las Tablas 2-7 representan el límite de una única resina para la formulación de película (por ejemplo, como se representa de forma similar en los Ejemplos Comparativos 1-5), mientras que los valores restantes representan las formulaciones de mezcla de dos resinas. En las Tablas 2-7, el contenido de comonomero aniónico (CA) para las películas se proporciona en una base molar con respecto a toda la resina polimérica en la película (es decir, incluyendo las dos resinas presentes pero excluyendo los plastificantes y los otros componentes no resinosos de la misma) y los valores de CA indican adicionalmente si corresponden a una

unidad comonomérica de AMPS (A) o a una unidad comonomérica de maleato de monometilo (M).

Tabla 2. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 6 no reivindicado (Mezcla A/E)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
6	A	0	E	100	7,82*	30,47	13,12*	3,70 (A)	52,6
	A	5	E	95	9,50*	28,64	11,94	3,51 (A)	54,1
	A	10	E	90	6,38*	24,24	11,01	3,32 (A)	46,0
	A	20	E	80	17,73*	35,11*	11,86	2,95 (A)	64,9
	A	30	E	70	11,31*	30,38	11,19	2,58 (A)	48,4
	A	40	E	60	21,22*	29,63	12,88*	2,20 (A)	64,5
	A	45	E	55	39,05*	28,76	12,15*	2,02 (A)	98,3
	A	50	E	50	36,15*	30,57	12,76*	1,83 (A)	90,6
	A	55	E	45	42,32*	31,83	14,46*	1,65 (A)	101,1
	A	60	E	40	44,52*	29,74	14,65*	1,46 (A)	103,7
	A	70	E	30	48,66	35,79*	13,77*	1,10 (A)	108,3
	A	80	E	20	59,72	35,31*	12,91*	0,73 (A)	126,7
	A	90	E	10	62,18	34,61*	11,90	0,36 (A)	128,0
	A	100	E	0	60,20	32,91	10,82	0,00	120,4

5

Tabla 3. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 7 no reivindicado (Mezcla A/C)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
7	A	0	C	100	50,08	34,43*	13,27*	1,82 (M)	100,2
	A	30	C	70	53,59	32,49	12,73	1,28 (M)	107,2
	A	40	C	60	60,41	34,10*	15,72*	1,10 (M)	120,8
	A	45	C	55	58,23	32,19	14,03*	1,01 (M)	116,5
	A	50	C	50	58,36	28,70	13,09*	0,91 (M)	116,7
	A	55	C	45	54,85	32,19	15,17*	0,82 (M)	109,7
	A	60	C	40	61,39	26,80	12,61*	0,73 (M)	122,8
	A	70	C	30	56,58	26,79	12,33*	0,55 (M)	113,2
	A	80	C	20	63,04	31,21	14,99*	0,37 (M)	126,1
	A	90	C	10	61,40	30,27	12,07*	0,18 (M)	122,8
	A	100	C	0	60,20	32,91	10,82	0,00	120,4

Tabla 4. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 8 no reivindicado (Mezcla A/D)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
8	A	0	D	100	49,02	38,88*	11,50	1,77 (A)	115,7
	A	10	D	90	52,24	40,27*	11,51	1,59 (A)	120,3
	A	20	D	80	46,92*	38,98*	7,81	1,40 (A)	107,9
	A	30	D	70	56,20	35,65*	10,46	1,22 (A)	124,6
	A	40	D	60	57,24	40,68*	12,01*	1,04 (A)	124,9
	A	50	D	50	55,76	38,68*	12,23*	0,87 (A)	120,2
	A	60	D	40	62,36	37,03*	11,11	0,69 (A)	131,6
	A	70	D	30	61,24	38,84*	12,34*	0,52 (A)	127,6
	A	80	D	20	65,05	35,28*	11,62	0,34 (A)	133,5
	A	90	D	10	63,08	33,69*	10,68	0,17 (A)	127,9
	A	100	D	0	60,20	32,91	10,82	0,00	120,4

Tabla 5. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 9 no reivindicado (Mezcla B/E)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
9	B	0	E	100	5,78*	28,48	12,66*	3,70 (A)	48,6
	B	10	E	90	10,86*	27,86	11,57	3,32 (A)	54,9
	B	20	E	80	27,34*	28,87	12,23*	2,94 (A)	84,1
	B	30	E	70	36,53*	35,80*	12,52*	2,57 (A)	98,7
	B	40	E	60	40,61*	34,04*	11,71	2,20 (A)	103,2
	B	50	E	50	46,35*	33,05*	12,66*	1,82 (A)	110,9
	B	60	E	40	52,67	29,22	14,34*	1,46 (A)	119,9
	B	70	E	30	46,58*	39,69*	11,83	1,09 (A)	104,0
	B	80	E	20	62,65	27,40	10,20	0,72 (A)	132,5
	B	90	E	10	59,69	31,30	11,25	0,36 (A)	123,0
	B	100	E	0	60,57	33,44*	12,04*	0,00 (A)	121,1

Tabla 6. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 10 no reivindicado (Mezcla A/B)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
10	A	100	B	0	60,20	32,91	10,82	0,00	120,4
	A	90	B	10	58,33	35,04*	12,55*	0,00	116,7
	A	80	B	20	62,96	30,26	9,53	0,00	125,9
	A	70	B	30	56,41	35,85*	13,94*	0,00	112,8
	A	60	B	40	61,34	36,23*	12,41*	0,00	122,7
	A	50	B	50	60,08	36,14*	10,37	0,00	120,2
	A	40	B	60	65,02	38,17*	12,99*	0,00	130,0
	A	30	B	70	57,22	38,29*	12,71*	0,00	114,4
	A	20	B	80	65,17	36,89*	13,26*	0,00	130,3
	A	10	B	90	65,77	39,21*	12,36*	0,00	131,5
	A	0	B	100	60,57	33,44*	12,04*	0,00	121,1

Tabla 7. Datos de la resina y de la película para el Ejemplo 11 (Mezcla C/E)

Ejemplo	Resinas				Película				
	Tipo	Cantidad (phr)	Tipo	Cantidad (phr)	CD (%)	RT (MPa)	MÓD (N/mm ²)	CA (% en moles)	FRA (-)
(NR)	C	0	E	100	6,43*	30,03	12,52*	0,00 (M) 3,70 (A)	49,9
(NR)	C	5	E	95	12,72*	32,20	12,17*	0,09 (M) 3,51 (A)	60,5
(NR)	C	10	E	90	4,92*	29,10	13,46*	0,19 (M) 3,32 (A)	43,0
(NR)	C	15	E	85	9,90*	31,98	13,14*	0,28 (M) 3,13 (A)	51,1
(NR)	C	20	E	80	12,83*	29,89	13,10*	0,37 (M) 2,94 (A)	55,1
11	C	25	E	75	14,48*	36,65*	13,19*	0,47 (M) 2,75 (A)	56,5
	C	30	E	70	16,19*	34,71*	13,25*	0,56 (M) 2,57 (A)	58,1
	C	35	E	65	19,93*	37,30*	14,27*	0,65 (M) 2,38 (A)	63,7
	C	40	E	60	18,03*	38,52*	15,40*	0,74 (M) 2,19 (A)	58,0
	C	45	E	55	22,88*	39,52*	15,62*	0,83 (M) 2,01 (A)	65,8
	C	50	E	50	17,93*	33,48*	15,02*	0,92 (M) 1,82 (A)	54,1
	C	60	E	40	35,71*	34,58*	14,02*	1,10 (M) 1,45 (A)	86,0
	C	70	E	30	36,88*	35,48*	13,53*	1,29 (M) 1,09 (A)	84,6
	C	80	E	20	43,33*	35,21*	12,96*	1,46 (M) 0,72 (A)	93,9
	C	90	E	10	46,77*	37,79*	14,45*	1,64 (M) 0,36 (A)	97,1
(NR)	C	100	E	0	49,48	38,63*	15,05*	1,82 (M) 0,00 (A)	99,0

5 Los Ejemplos etiquetados como (NR) indican ejemplos que no están dentro del ámbito de las reivindicaciones independientes adjuntas.

10 Los Ejemplos 6-11 ilustran que las películas hidrosolubles que incluyen mezclas de resina de PVOH con al menos algún copolímero aniónico de PVOH pueden presentar una combinación de propiedades físicas y químicas sustancialmente ventajosas, aunque competitivas, cuando las mezclas de resina de PVOH se seleccionan en vista de sus componentes particulares de la mezcla, las cantidades relativas de los componentes de la mezcla, o ambos. Por ejemplo, como se ha indicado anteriormente, las películas que son particularmente adecuadas para aplicaciones de entrega de composición en bolsa presentan al menos uno de entre (a) un valor de residuo de CD de aproximadamente

el 48 % en peso o menos para reducir o eliminar el residuo de película en los artículos en aplicaciones de lavado, (b) un valor de RT de al menos aproximadamente 33 MPa para crear sellados de bolsa fuertes con menos probabilidad de romperse prematuramente durante el almacenamiento o el lavado, y (c) un valor de MÓD de al menos aproximadamente 12 N/mm² para crear bolsas rígidas con menos probabilidad de deformarse y/o pegarse entre sí antes de su uso. Deseablemente, una película cumple los criterios de residuo de CD (a) y al menos uno de los criterios de RT/MÓD (b), (c). Más deseablemente, una película cumple los tres criterios (a)-(c).

Como se ilustra en los datos de película de resina única de los Ejemplos Comparativos 1-5, sin embargo, los valores deseables de CD con frecuencia compiten con los valores deseables de RT y/o MÓD. Por ejemplo, la película del Ejemplo Comparativo 5 (Resina E) tenía un valor de residuo de CD deseablemente bajo pero un valor de RT malo. Por el contrario, las películas de los Ejemplos Comparativos 1-4 (Resinas A-D) tienen valores de RT mejorados pero valores de residuo de CD malos. Debido a que cada una de las películas de resina única de los Ejemplos Comparativos 1-5 no cumple al menos uno de los tres criterios (a)-(c), no se sabía *a priori* si podrían obtenerse películas de mezcla de resina de PVOH con propiedades favorables para al menos dos y preferentemente cada uno de los tres criterios (a)-(c).

Como se muestra en los Ejemplos 6-11, se ha descubierto inesperadamente que determinadas películas hidrosolubles que contenían mezclas de resina de PVOH con al menos un copolímero aniónico de PVOH cumplen dos o tres de los criterios (a)-(c). En las Tablas 2-7, las propiedades de película marcadas con un satisfacen sus respectivos niveles umbral. A partir de los datos, se observa que las mezclas de resina de PVOH que incluyen dos copolímeros aniónicos de PVOH, como se ejemplifica por las mezclas C/E del Ejemplo 11, generalmente cumplen los tres criterios (a)-(c) para relaciones de mezcla C/E que varían de aproximadamente 25/75 a aproximadamente 90/10 (p/p, respectivamente). De forma similar, se observa que las mezclas de resina de PVOH que incluyen un copolímero aniónico de PVOH y un homopolímero de PVOH, como se ejemplifica por las mezclas A/E y B/E de los Ejemplos 6 y 9, respectivamente, generalmente cumplen al menos dos de los criterios (a)-(c) para relaciones de mezcla A/E y B/E que varían de aproximadamente 30/70 a aproximadamente 70/30 (p/p, respectivamente).

Aunque el intervalo de mezclas de C/E de aproximadamente 25/75 a aproximadamente 90/10 produce una combinación superior de propiedades físicas y químicas, se reconoció que sería más preferible si los tres criterios (a)-(c) también pudieran conseguirse con un nivel más bajo de AMPS en la mezcla de película. Más sorprendentemente, se observó que incluso con una reducción de AMPS a menos de aproximadamente el 1,6 % en moles como cuarto criterio (d), los cuatro criterios (a)-(d) podrían satisfacerse para relaciones de mezcla C/E que varían de aproximadamente 60/40 a aproximadamente 40/90 (p/p, respectivamente), como se muestra en el Ejemplo 11.

Los Ejemplos 6-11 ilustran adicionalmente el valor del FRA como un indicador de selección de películas hidrosolubles que tienen una combinación deseable de propiedades físicas y químicas, como se refleja por los tres criterios (a)-(c). Por ejemplo, para películas que tenían valores de FRA que variaban de aproximadamente 54 a aproximadamente 100, se encontró que el 90,5 % de las películas de ejemplo (19/21 de las películas de mezcla sometidas a ensayo) cumplían el criterio (a) y al menos uno de los criterios (b) y (c). De forma similar, para las películas que tenían valores de FRA fuera del intervalo de aproximadamente 54 a aproximadamente 100, se encontró que el 78,0 % de las películas de ejemplo (32/41 de las películas de mezcla sometidas a ensayo) no cumplían el criterio (a) y al menos uno de los criterios (b) y (c), y ninguna de las películas de ejemplo cumplía los tres criterios (a)-(c). El intervalo de FRA más estrecho, de aproximadamente 85 a aproximadamente 98, era indicativo de películas incluso más preferidas, especialmente aquellas que cumplían los cuatro criterios (a)-(d) (es decir, que cumplían adicionalmente el criterio de AMPS bajo de menos de aproximadamente el 1,6 % en moles), reduciendo de este modo la probabilidad de escisión del grupo AMPS y de deterioro de la película. En este caso, para películas que tenían valores de FRA que variaban de aproximadamente 85 a aproximadamente 98, se encontró que el 100 % de las películas de ejemplo (4/4 de las películas de mezcla sometidas a ensayo) cumplían los cuatro criterios (a)-(d). De forma similar, para las películas que tenían valores de FRA fuera del intervalo de aproximadamente 85 a aproximadamente 98, se encontró que el 100 % de las películas de ejemplo (58/58 de las películas de mezcla sometidas a ensayo) no cumplían los cuatro criterios (a)-(d).

Ejemplo 12: Películas de mezcla de dos resinas

El Ejemplo 12 representa una serie de películas hidrosolubles a base de una mezcla de copolímeros de PVOH y tres plastificantes diferentes, incluyendo glicerina, sorbitol y dipropilenglicol. La mezcla de copolímeros de PVOH es una mezcla de relación variable de un primer copolímero de PVOH parcialmente hidrolizado que incluye comonomero de maleato de monometilo (sal de sodio) (MMM) y un segundo copolímero de PVOH parcialmente hidrolizado que incluye un comonomero de ácido acrilamido metilpropanosulfónico (sal de sodio) (AMPS). Las películas incluían (i) sus respectivas resinas de copolímero de PVOH (100 partes en peso por cien partes en peso de resina (phr)), (ii) plastificante de glicerina (16,2 phr), (iii) plastificante de sorbitol (10,4 phr), (iv) plastificante de dipropilenglicol (10,4 phr), (v) una carga de almidón modificado (aproximadamente 2-4 phr), (vi) tensioactivos y otros adyuvantes del proceso (aproximadamente 5-7 phr), y (vii) agua residual. La carga total de plastificante fue de 37 phr. La cantidad de PVOH-co-MMM en la mezcla de copolímeros varió del 0 % en peso al 100 % en peso. Las composiciones acuosas de lo anterior se moldearon para formar muestras de película de 76,2 ± 3,8 µm (o 3,0 ± 0,15 mil), que se sometieron a ensayos para determinar sus valores de RTE, valores de AE, valores de DTFE, y valores de SDS mediante los métodos

anteriores. La Tabla 8 resume las propiedades de película para el Ejemplo 12, y muestra que las películas que incluyen la mezcla de copolímeros de PVOH consiguen una combinación de propiedades favorables en una gama de composiciones de mezcla de copolímeros.

5 **Tabla 8.** Datos de la película para el Ejemplo 12

Película	PVOH-co-MMM (% en peso)	PVOH-co-AMPS (% en peso)	RTE (MPa)	SDS (%)	DTFE (°C)	AE (g/s)
1 (NR)	0	100	17,5	0	10,3	1055
2	80	20	25,5	60	11,92	1406
3	50	50	25,4	0	7,84	759
4 (NR)	20	80	22,1	0	9,12	611
5 (NR)	100	0	26,8	20	16,4	1677

Los Ejemplos etiquetados como (NR) indican ejemplos que no están dentro del ámbito de las reivindicaciones independientes adjuntas.

- 10 La Figura 2 del Ejemplo 12 muestra que la respuesta tanto de los valores de DTFE como de los valores de RTE es no lineal en función del contenido de PVOH-co-MMM (% de M). Esta respuesta no lineal es una desviación sustancialmente favorable con respecto a una línea basal interpolada linealmente de la Regla de las Mezclas (RDM). Existe una disminución sustancial del valor de DTFE en un intervalo de aproximadamente el 20 % en peso al 80 % en peso de PVOH-co-MMM y existe un aumento sustancial del valor de RTE en un intervalo de aproximadamente el 20 % en peso al 50 % en peso de PVOH-co-MMM. La Figura 3 del Ejemplo 12 muestra que la mezcla del 80 % en peso/20 % en peso de PVOH-co-MMM /PVOH-co-AMPS muestra un valor de SDS sorprendentemente bueno en comparación con todas las demás relaciones sometidas a ensayo. Aunque el valor de SDS del 60 % es inferior en comparación con el valor máximo posible de SDS del 200 %, la mezcla 80 %/20 % en peso destaca por su rendimiento relativamente bueno en la serie del Ejemplo 12.

20 **Ejemplo 13: Composiciones ilustrativas**

- Las Tablas 9-17 muestran composiciones ilustrativas que pueden combinarse con los artículos que se describen en el presente documento. Por ejemplo, las composiciones a continuación, que tienen por objeto ser ejemplos no limitantes, pueden encapsularse en las películas hidrosolubles que se describen en el presente documento, por ejemplo, en una bolsa.

Un aditivo blanqueador puede incluir los ingredientes presentados en la Tabla 9.

30

Tabla 9

	A
	% en Peso
Percarbonato de sodio	25
Activador de blanqueamiento ¹	7
Carbonato de sodio	15
Citrato de sodio	10
Zeolita	10
Sulfato de sodio	15
Enzimas	2
Abrillantadores ópticos	2
Varios	Hasta 100
¹ Tetraacetil etileno diamina	

Los detergentes granulados para el lavado de ropa pueden incluir los ingredientes presentados en la Tabla 10.

Tabla 10

	B (% en peso)	C (% en peso)	D (% en peso)	E (% en peso)	F (% en peso)	G (% en peso)
Alquilbencenosulfonato lineal	8	7,1	7	6,5	7,5	7,5
AE3S	0	4,8	0	5,2	4	4
Alquilsulfato C12-14	1	0	1	0	0	0
AE7	2,2	0	3,2	0	0	0
Cloruro de dimetil hidroxietilamonio C ₁₀₋₁₂	0,75	0,94	0,98	0,98	0	0
Silicato estratificado cristalino (dNa ₂ Si ₂ O ₅)	4,1	0	4,8	0	0	0
Zeolita A	5	0	5	0	2	2
Ácido cítrico	3	5	3	4	2,5	3
Carbonato de sodio	15	20	14	20	23	23
Silicato 2R (SiO ₂ :Na ₂ O en una relación 2:1)	0,08	0	0,11	0	0	0
Agente liberador de suelo	0,75	0,72	0,71	0,72	0	0
Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico	1,1	3,7	1,0	3,7	2,6	3,8
Carboximetilcelulosa	0,15	1,4	0,2	1,4	1	0,5
Proteasa - Purafect® (84 mg de principio activo/g)	0,2	0,2	0,3	0,15	0,12	0,13
Amilasa - Stainzyme Plus® (20 mg de principio activo/g)	0,2	0,15	0,2	0,3	0,15	0,15
Lipasa - Lipex® (18,00 mg de principio activo/g)	0,05	0,15	0,1	0	0	0
Amilasa - Natalase® (8,65 mg de principio activo/g)	0,1	0,2	0	0	0,15	0,15
Celulasa - Celluclean™ (15,6 mg de principio activo/g)	0	0	0	0	0,1	0,1
TAED	3,6	4,0	3,6	4,0	2,2	1,4
Percarbonato	13	13,2	13	13,2	16	14
Sal de Na del ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, isómero (S,S) (EDDS)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Di fosfonato de hidroxietano (HEDP)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MgSO ₄	0,42	0,42	0,42	0,42	0,4	0,4
Perfume	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
Aglomerado supresor de espuma	0,05	0,1	0,05	0,1	0,06	0,05
Jabón	0,45	0,45	0,45	0,45	0	0
Ftalocianina de cinc sulfonada (principio activo)	0,0007	0,0012	0,0007	0	0	0
S-ACMC	0,01	0,01	0	0,01	0	0
Violeta directo 9 (principio activo)	0	0	0,0001	0,0001	0	0
Sulfato/ Agua y otros	Resto hasta 100					

Los detergentes líquidos para el lavado de ropa pueden incluir los ingredientes que se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11

	H	I	J	K	L	M
	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso
Glicerol	3	5	6,1	0,6	5	5,3
1,2 Propanodiol	16	14	15,9		12	10
Ácido cítrico	1		1,2		0,5	0,5
Isopropanol				7,7		
NaOH	0,5				1	
Marlipal C ₁₂₋₁₄ EO ₇	22		11,8		14	20,1
C ₁₃₋₁₅ EO ₉	1	15				
C ₉₋₁₁ EO ₉				72		
Ácido alquilbencenosulfónico lineal ¹	16	25	14,5		23	24,6
Ácido graso C ₁₂₋₁₈	16	5	12,5		6	16,4
alquil C ₁₂₋₁₄ etoxi 3 sulfato			11,1		9	
Enzimas	2,5	1,5	1,3	2,0	1,5	2,0
Etoxilato de polietilenimina PEI 600 E20	2		5,0			3,0
Ácido dietilentriamina pentaacético		0,9			1	
Dequest 2010	1,5				1	1,1
Agente abrillantador óptico	1	1,2	2,5	0,5		0,2
Mg Cl ₂			0,7			0,2
Sulfito de potasio			0,5		0,35	0,2
Estructurante		0,21	0,13		0,15	
Agente ablandador de silicona (PDMS)						2,5
Agua	8	10	7	6	9	
Varios (tintes, agentes estéticos, perfume, etc.)	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
Monoetanol amina	Hasta pH 7,6	Hasta pH 7,5	Hasta pH 7,4	Hasta pH 7,6	Hasta pH 7,6	Hasta pH 7,6
Los LAS preferidos también comprenden un grupo alquilo que comprende de aproximadamente 9 a aproximadamente 15 átomos de carbono, en configuración de cadena lineal.						

Los detergentes pueden incluir la formulación presentada en la Tabla 12.

Tabla 12

	N
	% en Peso
Dimetil monoetil éter	73,87
Lauril sulfato de sodio	6,00
Dimetilglioxima	1,00
Alcohol isopropílico	0,5
Triazina estilbeno (Tinopal UNPA-GX)	0,4
Monoetanol amina	1,52
Etoxilato de alcohol lineal (Surfonic LF-17)	13,61
d-limoneno	3,00

La composición puede incluir la formulación presentada en la Tabla 13.

5

Tabla 13

	O	P
	% en Peso	% en Peso
Principio activo suavizante catiónico ¹	65,0	65,0
Ácido graso ²	1,8	1,8
TMPD ³	14,7	14,7
Cocoamida 6EO ⁴	4,05	4,05
Perfume	5	2,5
Microcápsulas de perfume	---	1,25
Tinte	0,001	0,001
Hexilenglicol ⁶	5,63	5,6
Etanol ⁶	5,63	5,6
Metilsulfato de di(aciloxietil)(2-hidroxietil)metilamonio en donde el grupo acilo deriva del ácido graso de colza parcialmente hidrogenado. ² Ácido graso de colza parcialmente hidrogenado. ³ 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol ⁴ PEG 6 cocamida - polietilenglicol amida de ácido graso de coco. ⁵ Sal de sodio del ácido hidroxietano difosfónico ⁶ Material incluido con el principio activo suavizante por el proveedor.		

Las bolsas de compartimentos múltiples pueden contener una pluralidad de agentes beneficiosos. A modo de ejemplo no limitante, una bolsa de dos o tres componentes puede contener las formulaciones presentadas en la Tabla 14 en recintos separados, donde la dosificación es la cantidad de la formulación en el recinto respectivo.

10

Tabla 14

	Q			R		S		
	3 compartimentos			2 compartimentos		3 compartimentos		
N.º de Compartimento	1	2	3	1	2	1	2	3
Dosificación (g)	34,0	3,5	3,5	30,0	5,0	25,0	1,5	4,0
Ácido alquilbenceno sulfónico	20,0	20,0	20,0	10,0	20,0	20,0		
Sulfato de alquilo				2,0				
7-etoxilato de alquilo C12-14	17,0	17,0	17,0		17,0	17,0		
Tensioactivo catiónico				1,0				
Zeolita A				10,0				
Ácido graso C12-18	13,0	13,0	13,0		18,0	18,0		
Acetato de sodio				4,0				
enzimas	0-3	0-3	0-3	0-3		0-3		
Percarbonato de sodio				11,0				
TAED				4,0				
Catalizador orgánico ¹				1,0				
Gránulo de PAP ²								50
Policarboxilato				1,0				
Etoxilato de polietilenimina 3	2,2	2,2	2,2					
Ácido hidroxietano difosfónico	0,6	0,6	0,6	0,5				
Ácido etilendiaminotetra(metileno fosfónico)						0,4		
Abrillantador	0,2	0,2	0,2	0,3		0,3		
Aceite mineral								
Tinte de Tonalidad ⁴			0,05		0,035		0,12	
	Q			R		S		
	3 compartimentos			2 compartimentos		3 compartimentos		
Perfume	1,7	1,7		0,6		1,5		
Agua y componentes menores (antioxidante, agentes estéticos, ...)	10,0	10,0	10,0	4,0				
Tampones (carbonato de sodio, monoetanolamina) ⁵	Hasta pH 8,0 para líquidos Hasta RA > 5,0 para polvos							
Disolventes (1,2 propanodiol, etanol) para líquidos, sulfato de sodio para polvos	Hasta el 100 %							

¹ Éster mono-[2-(3,4-dihidro-isoquinolin-2-il)-1-(2-etil-hexiloximetil)-etílico] del ácido sulfúrico como se describe en el documento US7169744

²PAP = Ácido ftaloil-amino-peroxicaproico, en forma de una torta húmeda con un 70 % de principio activo

³ Polietilenimina (PM = 600) con 20 grupos etoxilato por cada -NH.

⁴ Tiofeno etoxilado, EO (R₁+R₂) = 5

⁵ AR = Alcalinidad de reserva (g de NaOH/dosis)

En otra realización de bolsas de componentes múltiples, los respectivos recintos pueden rellenarse con agentes beneficiosos líquidos y sólidos. Los ejemplos no limitantes de bolsas de dos compartimentos, donde un recinto se rellena con un líquido y otro se rellena con un sólido, incluyen combinaciones de las formulaciones presentadas en las

Tablas 15 y 16.

Tabla 15.

	T	U	V	W
Formulación líquida	XL1	XL2	XL3	XL4
dosificación	10 g	5 g	15 g	7 g
	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso
Marlipal C24-7	74		20	14
Tensioactivo no iónico Neodol 23-5		55		
Tensioactivo aniónico ¹		20	20	25
Propanodiol	10	4	22	10
Glicerol	2	5	5	
Dispersante de suciedad ²		2		
Polímero anfifílico alcoxilado para la limpieza de grasas ³			5	
Ácido graso			10	20
Enzimas				3
Estructurante			3	
Perfume	7	10		
Agua	2	3	5	
Monoetanol amina	Hasta pH 7,5			
Menores	Hasta el 100 %			
1. Ácido alquil C11-13 benceno sulfónico lineal				
2. (bis(C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-bis((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), en donde n = de 15 a 30, y x = de 3 a 8.				
3. El copolímero de injerto aleatorio es un copolímero de óxido de polietileno injertado con acetato de polivinilo que tiene una cadena principal de óxido de polietileno y múltiples cadenas laterales de acetato de polivinilo. El peso molecular de la cadena principal de óxido de polietileno es de aproximadamente 6000 y la relación de peso del óxido de polietileno con respecto al acetato de polivinilo es de aproximadamente 40 a 60 y no más de 1 punto de injerto por cada 50 unidades de óxido de etileno.				

5

Tabla 16

	X	Y	Z	AE
Formulación en polvo	XP1	XP2	XP3	XP4
Dosificación	35 g	25 g	40 g	30 g
	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso
Tensioactivo aniónico		20	20	20
Tensioactivo catiónico			1,5	1,5
Agente blanqueador	20	36	36	36
Agente quelante	0,8	2	2	2
Enzima		10	10	10
Carbonato de sodio		6	4	4
Bicarbonato de sodio			4	4
Zeolita	40	20	15	15
Agente de blanqueamiento fluorescente	0,5	3		1
Formulación en polvo	XP1	XP2	XP3	XP4
Dosificación	35 g	25 g	40 g	30 g
	% en Peso	% en Peso	% en Peso	% en Peso
Polímeros	2		5	5
Sulfato de sodio	15			
Menores	Hasta el 100 %			

Una composición para la limpieza de superficies duras, que puede usarse por profesionales, puede incluir la formulación presentada en la Tabla 17.

5

Tabla 17.

Nombre del ingrediente	
	% EN PESO
Alcohol alquílico C10 -8-etoxilato	55,0
Ácido alquilbenceno sulfónico lineal	9,0
Monoetanolamina	2,4
1, 2 propanodiol	9,0
Glicerol	7,5
Ácido graso de alquilo C1218	2,5
Tinte	0,1
Perfume	2,2
Agua	Resto

REIVINDICACIONES

1. Una película hidrosoluble que comprende:

5 una mezcla de resina de alcohol polivinílico (PVOH) que comprende:

un primer copolímero de PVOH que comprende una primera unidad monomérica aniónica que comprende una o más unidades de polimerización de vinilo correspondientes a monómeros de vinilo de ácido monocarboxílico, sus ésteres y anhídridos, monómeros dicarboxílicos que tienen un doble enlace polimerizable, sus ésteres y anhídridos, monómeros de ácido vinilsulfónico y sales de metales alcalinos de cualquiera de los anteriores, teniendo el primer copolímero de PVOH un primer nivel de incorporación (a_1) de la primera unidad monomérica aniónica; y

un segundo copolímero de PVOH que comprende una segunda unidad monomérica aniónica que comprende una o más unidades de polimerización de vinilo correspondientes a monómeros de vinilo de ácido monocarboxílico, sus ésteres y anhídridos, monómeros dicarboxílicos que tienen un doble enlace polimerizable, sus ésteres y anhídridos, monómeros de ácido vinilsulfónico y sales de metales alcalinos de cualquiera de los anteriores, teniendo el segundo copolímero de PVOH un segundo nivel de incorporación (a_2) de la segunda unidad monomérica aniónica;

20 en donde:

el primer copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo del 10 % en peso al 75 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película,

25 el segundo copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo del 25 % en peso al 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película,

$a_1 - a_2$ es superior a cero, y

la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica son iguales o diferentes.

30 2. La película hidrosoluble de la reivindicación 1, en donde la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica están presentes juntas en una cantidad combinada en un intervalo del 2,0 % en moles al 3,5 % en moles de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

35 3. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el primer monómero aniónico y el segundo monómero aniónico se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en ácido vinil acético, ácido maleico, maleato de monoalquilo, maleato de dialquilo, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, anhídrido maleico, ácido fumárico, fumarato de monoalquilo, fumarato de dialquilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, anhídrido fumárico, ácido itacónico, itaconato de monometilo, itaconato de dimetilo, anhídrido itacónico, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido etilen sulfónico, ácido 2-acrilamido-1-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanosulfónico, acrilato de 2-sulfoetilo, sales de metales alcalinos de los anteriores, ésteres de los anteriores y combinaciones de los mismos.

45 4. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el primer monómero aniónico se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos, sales de metales alcalinos de los mismos y combinaciones de los mismos, y en donde, opcionalmente, el primer monómero aniónico está presente en una cantidad inferior al 3 % en moles de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

50 5. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el segundo monómero aniónico se selecciona entre el grupo que consiste en maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo y combinaciones de los mismos.

55 6. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica son diferentes, o en donde la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica son iguales y la mezcla de resina de PVOH tiene al menos una distribución bimodal de los niveles de incorporación de unidades monoméricas aniónicas en cadenas poliméricas individuales.

7. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde:

el primer monómero aniónico se selecciona entre el grupo que consiste en ácidos acrilamido metilpropanosulfónicos, sales de metales alcalinos de los mismos y combinaciones de los mismos;

60 el primer copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo del 10 % en peso al 40 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película;

el segundo monómero aniónico se selecciona entre el grupo que consiste en maleato de monometilo, sales de metales alcalinos del mismo y combinaciones de los mismos;

65 el segundo copolímero de PVOH está presente en una cantidad en un intervalo del 60 % en peso al 90 % en peso de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película;

$a_1 - a_2$ está en un intervalo del 1 % en moles al 3 % en moles;

a_1 está en un intervalo del 3 % en moles al 5 % en moles;

a_2 está en un intervalo del 1 % en moles al 3 % en moles; y

la primera unidad monomérica aniónica y la segunda unidad monomérica aniónica están presentes en una cantidad combinada en un intervalo del 2,0 % en moles al 2,8 % en moles de polímeros de PVOH y copolímeros de PVOH totales en la película.

8. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la mezcla de resina de PVOH consiste esencialmente en el primer copolímero de PVOH y el segundo copolímero de PVOH.

9. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el primer copolímero de PVOH y el segundo copolímero de PVOH tienen cada uno independientemente un grado de hidrólisis en un intervalo del 75 % al 99 %.

10. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde:

el primer copolímero de PVOH tiene una viscosidad de solución al 4 % a 20 °C en un intervalo de 4 cP a 24 cP, el segundo copolímero de PVOH tiene una viscosidad de solución al 4 % a 20 °C en un intervalo de 12 cP a 30 cP,

y

la viscosidad de la solución se determina mediante el método de la Norma Británica EN ISO 15023-2:2006 Anexo E Método de Ensayo de Brookfield.

11. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la película hidrosoluble comprende adicionalmente al menos un tercer polímero hidrosoluble distinto de un polímero de PVOH, y en donde opcionalmente el tercer polímero hidrosoluble se selecciona entre el grupo que consiste en polietileniminas, polivinilpirrolidonas, óxidos de polialquileño, poliacrilamidas, éteres de celulosa, ésteres de celulosa, amidas de celulosa, acetatos de polivinilo, poliamidas, gelatinas, metilcelulosas, carboximetilcelulosas y sales de las mismas, dextrinas, etilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilmetilcelulosas, maltodextrinas, almidones, almidones modificados, goma guar, goma arábica, goma de xantano, carragenina, poliacrilatos y sales de los mismos, copolímeros de los mismos, mezclas de los mismos y combinaciones de los mismos.

12. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la película hidrosoluble comprende adicionalmente uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en plastificantes, compatibilizadores de plastificantes, lubricantes, agentes de liberación, cargas, diluyentes, agentes de reticulación, agentes antibloqueo, antioxidantes, agentes antipegajosidad, antiespumantes, nanopartículas, agentes blanqueadores, tensioactivos y combinaciones de los mismos; tal como en donde la película hidrosoluble comprende adicionalmente uno o más plastificantes en una cantidad en un intervalo del 1 % en peso al 40 % en peso de la película.

13. La película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 8 a 12, en donde $a_1 - a_2$ está en un intervalo del 0,5 % en moles al 10 % en moles.

14. Un artículo que comprende: una película hidrosoluble de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en forma de una bolsa que define un volumen de bolsa interior, y en donde el artículo adicionalmente comprende de manera opcional una composición contenida en el volumen de bolsa interior.

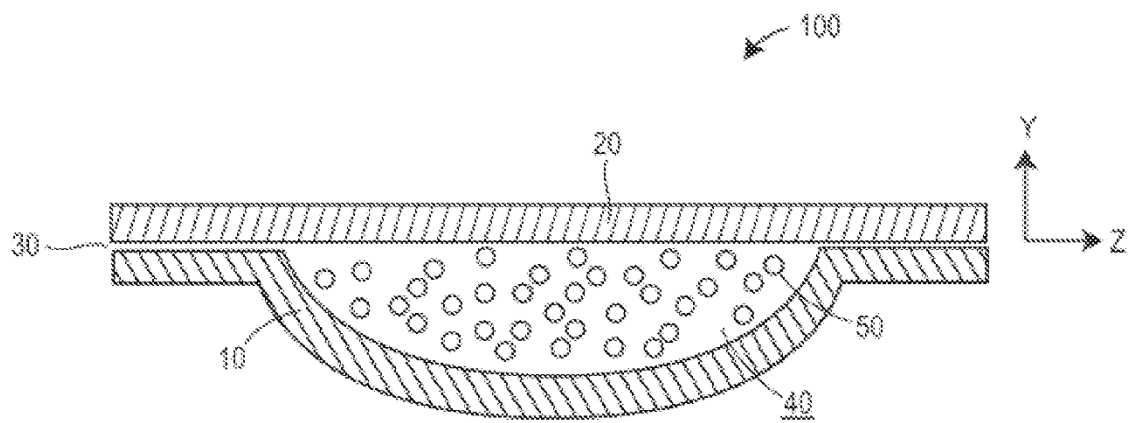


Figura 1

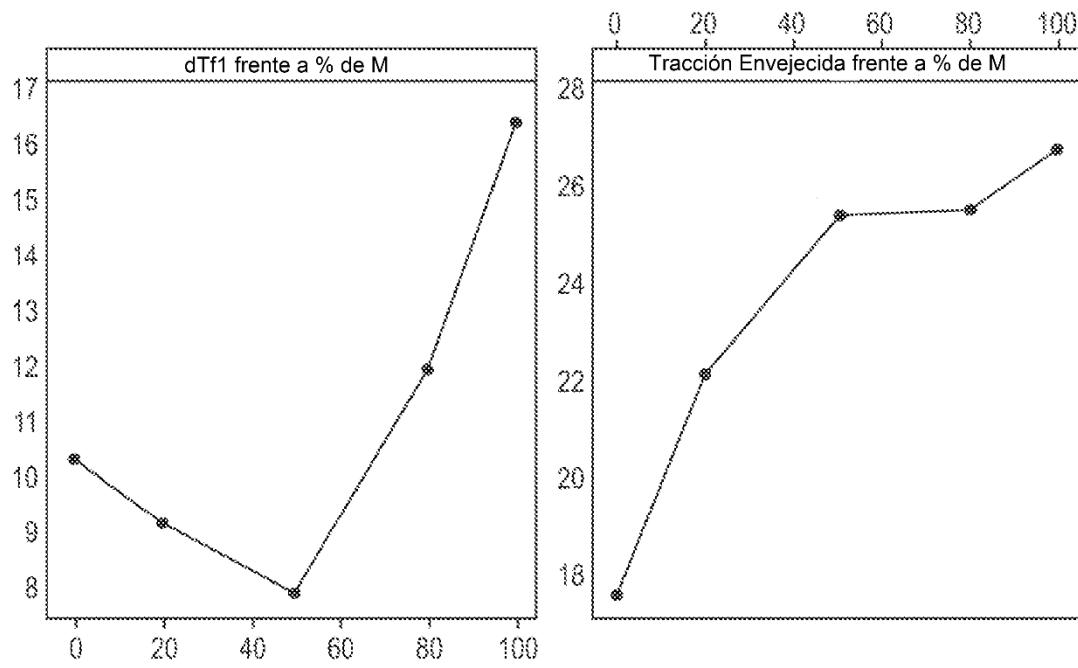


Figura 2

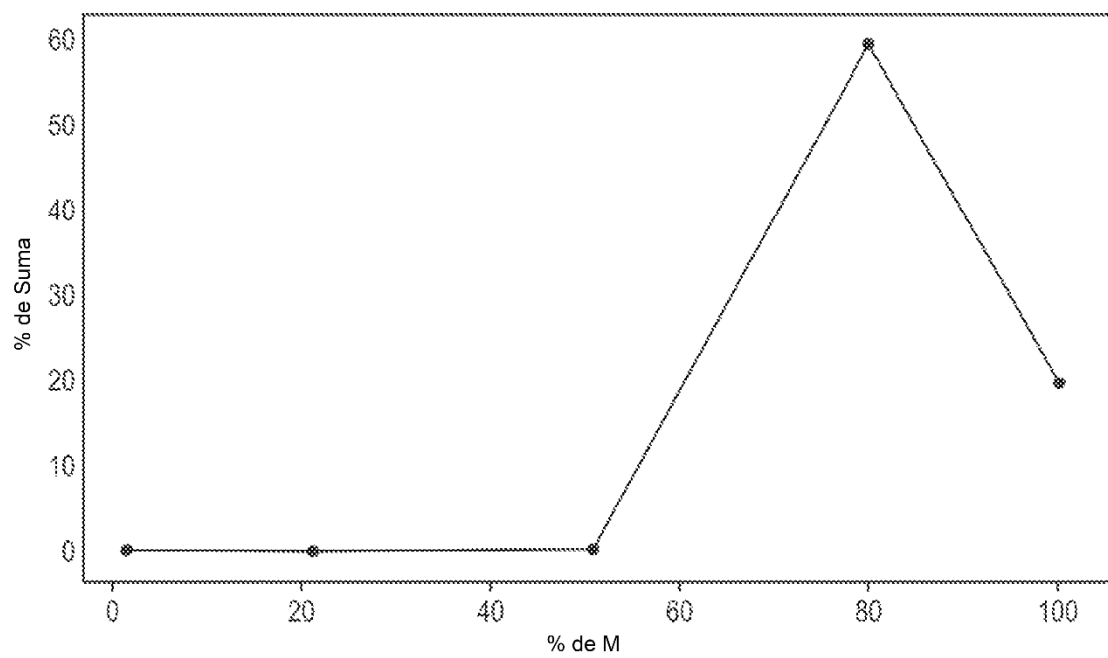


Figura 3