



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 137**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/32** (2006.01)

**C08F 216/06** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C11D 17/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04077079 .4**

86 Fecha de presentación : **19.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1512701**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54

Título: **Copolímero de poli(alcohol vinílico) y películas y bolsas solubles en agua formadas a partir del mismo.**

30

Prioridad: **05.09.2003 US 500417 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2007**

73

Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**  
**One Procter & Gamble Plaza**  
**Cincinnati, Ohio 45202, US**

72

Inventor/es: **Gray, Lon Montgomery y**  
**Scheibel, Jeffrey John**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 265 137 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**

Copolímero de poli(alcohol vinílico) y películas y bolsas solubles en agua formadas a partir del mismo.

5 La presente invención se refiere a un copolímero de poli(alcohol vinílico) que comprende ácido carboxílico y sus derivados. Los ácidos y ésteres carboxílicos adyacentes pueden formar lactonas, las cuales afectan negativamente a las características de solubilidad.

10 La solicitud GB-A-2.090.603, publicada el 14 de julio de 1982, aborda el problema de mezclar un poli(ácido acrílico) con el polímero. Esto tiene como resultado un enlace de hidrógeno entre el poli(ácido acrílico) y el poli(alcohol vinílico). La estructura con enlace de hidrógeno interfiere estéricamente y electrónicamente produciendo una hidrólisis continua del poli(alcohol vinílico) con lo cual se impide la formación de una estructura de cristalinidad de orden superior y la insolubilización.

15 Sin embargo, la mezcla de comonomeros tales como poli(ácido acrílico) con poli(alcohol vinílico) generalmente da lugar a unas características físicas peores durante la transformación del copolímero en una película. En particular, el módulo de la película se ve negativamente afectado por polímeros que comprenden poli(ácido acrílico). Igualmente, la compatibilidad de la película con determinadas sustancias químicas también se puede ver negativamente afectada porque la funcionalidad éster es un centro reactivo que puede hidrolizar o reaccionar con las sustancias químicas.

20 La patente US-A-4.885.105, concedida el 5 de diciembre de 1989, describe películas hechas de poli(alcohol vinílico) que comprenden comonomeros de ácido carboxílico y derivados de ácido carboxílico. Hay que señalar que los hidróxidos alcalinos que incluyen hidróxido de tetraetanol e hidróxido de tetraetilamonio convierten las lactonas en la forma aniónica cuando se añaden antes, durante o después de la producción de películas.

25 La solicitud EP-A 1 251 147, publicada el 23 de octubre de 2002, describe un poli(alcohol vinílico) modificado que contiene una unidad monomérica de N-vinilamida en una cantidad de 1 a 10 moles por ciento, un grupo carboxilo y un grupo lactona.

30 La solicitud JP-A-06 065 463, publicada el 8 de marzo de 1994, describe un poli(alcohol vinílico) modificado con ácido itacónico obtenido por neutralización del polímero o copolímero con un hidróxido de metal alcalino o monoamina.

35 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una película de poli(alcohol vinílico) que comprende comonomeros de ácido carboxílico y derivados de ácido carboxílico que sean resistentes a la hidrolización adicional y, por consiguiente, a la insolubilidad y que al mismo tiempo retengan las características de un buen módulo de película y la resistencia a la reacción con sustancias químicas.

**Sumario de la invención**

40 Este problema se aborda introduciendo un reactivo con función amino en el copolímero, en donde el reactivo con función amino se selecciona del grupo que consiste en:

45 3-(dimetilamino)propilamina;

3-amino-1-propanol;

3-metoxietilamina;

50 metoxipropilamina;

aminoetoxietanol;

aminopropoxipropanol;

55 aminopropoxietanol;

3-amino-1,2-propanodiol;

60 aminoetiletanolamina;

alilamina;

3-aminopropilsulfonato;

65 3-aminopropilcarboxilato;

y mezclas de los mismos.

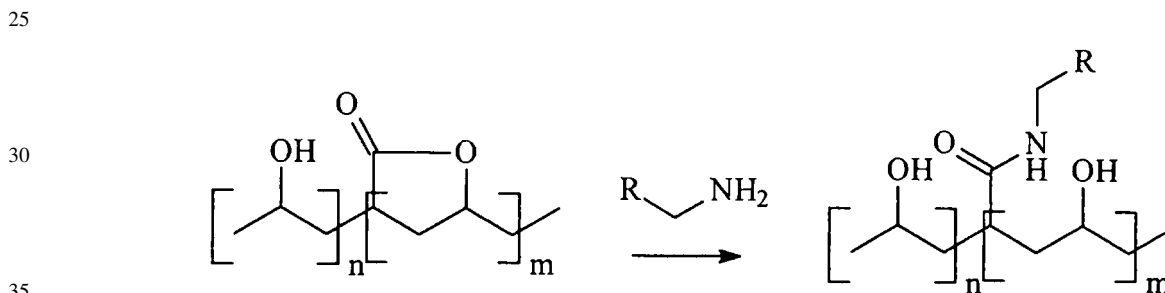
Otras realizaciones de la presente invención se refieren a una película hidrosoluble que comprende el poli(alcohol vinílico) amino modificado y a una bolsa hidrosoluble que contiene líquido que comprende la película hidrosoluble.

### Descripción detallada de la invención

Se ha descrito en "Polyvinyl Alcohol Developments", Ed. C.A. Finch, John Wiley and Sons, 1992, cap. 4, que la copolimerización de monómeros de vinilo monocarboxílicos con acetato de vinilo no produce copolímeros hidrolizados que contienen grupos carboxilo ya que los grupos hidroxilo adyacentes reaccionan fácilmente con grupos carboxilo para formar anillos de lactona con cinco elementos. Los monómeros dicarboxílicos como el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico, o los correspondientes anhídridos ácidos, son comonómeros útiles para la introducción de grupos carboxilo en los copolímeros de poli(alcohol vinílico). Uno de los grupos carboxilo de la unidad monomérica dibásica puede reaccionar fácilmente también con el grupo hidroxilo adyacente de un copolímero hidrolizado para formar un anillo de lactona con cinco elementos, pero el otro grupo carboxilo de la unidad del monómero dibásico parece permanecer inalterado debido a la baja estabilidad estérica de los anillos de lactona con seis elementos o con siete elementos.

Sin embargo, la formación de lactona no es deseable en muchos casos debido a que afecta negativamente a las propiedades de solubilidad del copolímero. El problema de la mala solubilidad puede incluso agudizarse si el poli(alcohol vinílico) entra en contacto con determinadas sustancias químicas que promueven la formación de lactona. Dichas sustancias químicas son prácticamente incompatibles con el poli(alcohol vinílico) en aplicaciones en las que se requiere una buena solubilidad en agua.

La presente invención proporciona un medio para alterar la formación del anillo de lactona mediante la adición de una amina.



donde R es cualquier resto orgánico, sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, saturado o insaturado.

R-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> se selecciona del grupo que consiste en 3-(dimetilamino)propilamina, 3-amino-1-propanol, 3-metoxietilamina, metoxipropilamina, aminoetoxietanol, aminopropoxipropanol, aminopropoxietanol, 3-amino-1,2-propanodiol, aminoetiletanolamina, alilamina, 3-aminopropilsulfonato, 3-aminopropilcarboxilato y mezclas de los mismos.

Los reactivos más preferidos son 3-(dimetilamino)propilamina, 3-amino-1-propanol y 3-metoxietilamina.

La dietanolamina y la trietanolamina están fuera del ámbito de la presente invención.

El copolímero de poli(alcohol vinílico) puede tener cualquier peso molecular promedio en peso, preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 1.000.000, o más preferiblemente de 10.000 a 300.000, o incluso más preferiblemente de 15.000 a 200.000, o con máxima preferencia de 20.000 a 150.000. Se pueden usar mezclas o combinaciones de polímeros.

El poli(alcohol vinílico) se usa ampliamente en diversas aplicaciones incluyendo encolado de textiles, recubrimiento de papel, adhesivos y películas. Muy preferida es la película de poli(alcohol vinílico) conformada por extrusión, extrusión por soplado, moldeo por soplado, fundición por extrusión o fundición por disolución en una película fina. Dicha película tiene preferiblemente de 10 a 200 micrómetros de espesor, más preferiblemente tiene de 40 a 100 micrómetros de espesor.

En una realización particular de la presente invención se forma una bolsa hidrosoluble que contiene un líquido y la cual comprende una película de poli(alcohol vinílico). Una bolsa hidrosoluble que contiene líquido se puede formar con líquidos que comprenden sustancias químicas que serían incompatibles con películas de poli(alcohol vinílico) convencionales.

La película hidrosoluble de la presente invención puede comprender otros aditivos, además del polímero o del material polimérico. Por ejemplo, puede ser beneficioso añadir plastificantes, por ejemplo glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, propanodiol, sorbitol y mezclas de los mismos, agua adicional, coadyuvantes de la disgregación, cargas, agentes antiespumantes, agentes emulsionantes/dispersantes y/o agentes antibloqueo. Puede ser útil que la propia bolsa o la propia película hidrosoluble comprenda un aditivo detergente que se libere al agua de lavado

## ES 2 265 137 T3

como, por ejemplo, agentes poliméricos orgánicos para liberar la suciedad, dispersantes o inhibidores de transferencia de colorantes. Opcionalmente, la superficie de la película de la bolsa puede lubricarse con un polvo fino para reducir el coeficiente de fricción. El aluminosilicato de sodio, el talco de sílice y la amilosa son ejemplos de polvos finos adecuados.

Según una realización preferida de la presente invención la película hidrosoluble está hecha de un copolímero que comprende adicionalmente ácido dicarboxílico. Preferiblemente el copolímero comprende alcohol vinílico y ácido dicarboxílico y con máxima preferencia el copolímero comprende de 0,1% en moles a 30% en moles, especialmente de 1% en moles a 6% en moles, del ácido dicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido itacónico, ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico y mezclas de los mismos. El más preferido es el ácido itacónico.

Los copolímeros de poli(alcohol vinílico) de la presente invención pueden estar totalmente o parcialmente hidrolizados, preferiblemente el polímero está de 60% a 100% hidrolizado, más preferiblemente al menos hidrolizado en un 80% y con máxima preferencia al menos hidrolizado en un 98%.

### *Proceso*

La incorporación de la funcionalidad amino en el polímero de poli(alcohol vinílico) puede conseguirse por post-modificación o amidación de copolímeros que ya comprenden poli(alcohol vinílico) y ácido carboxílico (fórmula anterior) disolviendo el copolímero en un exceso de la amina deseada y recuperando el producto copolímero por hinchamiento con metanol, seguido de secado. Otro procedimiento implica el hinchamiento del copolímero en un disolvente auxiliar y su reacción con una cantidad equimolar de la amina deseada. El disolvente auxiliar podría ser etanol, etilenglicol, polialquilenglicoles, polialquilenglicol éteres, glicerina u otros disolventes cuyo uso se desee en el proceso de fundición de la película final. La mezcla de disolvente auxiliar y copolímero pasa al proceso de fundición de la película sin eliminar el disolvente auxiliar. Se prefiere este método del disolvente auxiliar frente al uso de amina en exceso con el fin de minimizar la necesidad de recuperar el exceso de amina.

De forma alternativa, la copolimerización se puede conseguir con la acrilamida convenientemente sustituida.

### *Bolsa hidrosoluble*

En una realización de la presente invención la película se conforma en una bolsa cerrada y la bolsa contiene una composición que puede estar en forma líquida, granulada o en otra forma. Las bolsas llenas con líquido son especialmente preferidas. La expresión "líquido" se utiliza en la presente memoria para incluir ampliamente, por ejemplo, mezclas, soluciones, dispersiones y emulsiones, aunque las más preferidas son las soluciones homogéneas. El líquido puede tener una viscosidad de baja a muy alta, incluyendo geles y pastas. La viscosidad preferida puede ser de hasta 10.000 mPa.s, pero es más preferiblemente de 100 a 1000 mPa.s y con máxima preferencia de 300 a 500 mPa.s. El líquido puede contener ingredientes activos adecuados para diversas aplicaciones. Ejemplos de dichas aplicaciones son sustancias agroquímicas, p. ej. pesticidas, herbicidas, fungicidas, insecticidas; sustancias químicas industriales, p. ej. materiales utilizados en la industria de la construcción, materiales utilizados en fotografía, industrias de impresión y textiles; sustancias químicas para el tratamiento del agua, p. ej. piscinas, sistemas de calentamiento de agua, sistemas de tratamiento de aguas residuales y alcantarillado; productos para la salud y la belleza; p. ej. aplicaciones farmacéuticas y cosméticas; productos domésticos y de consumo, p. ej. productos de limpieza y tratamiento de la ropa, lavado de vajillas y limpieza de superficies duras, champú y aditivos de baño. Los líquidos especialmente preferidos son adecuados para su uso como detergentes líquidos en la limpieza de ropa, vajillas y otras superficies domésticas.

La composición líquida preferiblemente tiene una densidad de 0,8 kg/l a 1,3 kg/l, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a 1,1 kg/l. La composición líquida puede prepararse mediante cualquier método y puede tener cualquier viscosidad, de forma típica dependiendo de sus ingredientes. La viscosidad puede controlarse, si se desea, utilizando diferentes modificadores de la viscosidad tales como aceite de ricino hidrogenado y/o disolventes. El aceite de ricino hidrogenado es comercializado como Thixcin®. Los disolventes adecuados se describen más detalladamente a continuación.

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

El líquido de la presente invención preferiblemente tiene un pH de menos de 9, preferiblemente menos de 8, más preferiblemente menos de 7,5, cuando se mide disolviendo el líquido hasta un nivel de 1% en un medio acuoso.

### *Ingredientes preferidos de la composición líquida*

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

Si la composición líquida es una composición detergente, se prefiere que al menos estén presentes un tensioactivo y un aditivo reforzante de la detergencia, preferiblemente al menos un tensioactivo aniónico y preferiblemente también un tensioactivo no iónico, y preferiblemente al menos un aditivo reforzante de la detergencia, más preferiblemente al

## ES 2 265 137 T3

menos un aditivo reforzante de la detergencia hidrosoluble como un aditivo reforzante de la detergencia de tipo fosfato y/o un aditivo reforzante de la detergencia de tipo ácido graso. Otros componentes preferidos son agentes quelantes, enzimas y/o agentes blanqueantes, tales como un peroxiácido preformado.

5 Muy preferidos son también los perfumes, abrillantadores, tamponadores (para mantener el pH preferiblemente de 5,5 a 9, más preferiblemente de 6 a 8, con máxima preferencia de aproximadamente 7,5), agentes suavizantes de tejidos, incluyendo arcillas y agentes beneficiosos de silicona, supresores de las jabonaduras.

10 En las composiciones limpiadoras para superficies duras y las composiciones para lavado de vajillas se prefiere que esté presente al menos un aditivo reforzante de la detergencia hidrosoluble tal como un fosfato y, preferiblemente también, tensioactivo, perfume, enzimas y blanqueante.

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

20 Muy preferidos en todas las composiciones anteriores son también los disolventes adicionales, tales como alcoholes, dioles, derivados de monoamina, glicerol, glicoles, polialquilenglicoles, como polietilenglicol, propanodiol, monoetanolamina. Muy preferidas son las mezclas de disolventes tales como las mezclas de alcoholes y las mezclas de dioles y alcoholes. Muy preferida puede ser la presencia de (al menos) un alcohol, diol o derivado de monoamina y preferiblemente incluso de glicerol. Las composiciones de la invención son preferiblemente líquidos concentrados que tienen preferiblemente menos de 50% o incluso menos de 40% en peso de disolvente (diferente al agua), preferiblemente menos de 30%, o incluso menos de 20% o incluso menos de 35%, en peso. Preferiblemente, el disolvente está presente a un nivel de al menos 5%, incluso al menos 10% o incluso al menos 15%, en peso de la composición.

25 Muy preferido es que la composición comprenda un plastificante para el material en forma de bolsa hidrosoluble, por ejemplo uno de los plastificantes descritos anteriormente, por ejemplo glicerol. Estos plastificantes pueden tener el doble fin de ser un disolvente para los demás ingredientes de la composición y un plastificante para el material en forma de bolsa.

30 Ejemplo 1

35 Se preparó un copolímero de alcohol vinílico y metacrilato de metilo según la patente US-3.689.469, Dupont, en el cual algunos de los grupos metacrilato reaccionan con algunos de los grupos hidroxilo vecinos para formar grupos lactona. La resina resultante se mezcló en una relación de peso de 10:1 con 3-(dimetilamino)propilamina (DMAPA) al 50% en una mezcla a partes iguales de propilenglicol, glicerina y etanol y se mezcló a 60°C durante 4 horas.

40 El copolímero de poli(alcohol vinílico) modificado en los disolventes auxiliares se conformó a continuación en una película por fundición por disolución con plastificantes adicionales, hasta un nivel de agua residual de aproximadamente 7%. La película resultante tenía un espesor de 75 micrómetros.

Ejemplo 2

45 Se repitió el Ejemplo 1 sustituyendo el metacrilato de metilo por ácido itacónico.

Ejemplo 3

50 Se preparó un copolímero de alcohol vinílico y metacrilato de metilo según la patente US-3.689.469, Dupont, en el cual algunos de los grupos metacrilato reaccionan con algunos de los grupos hidroxilo vecinos para formar grupos lactona. La resina resultante se mezcló en una relación de peso de 1:1 con 3-(dimetilamino)propilamina (DMAPA). El exceso de amina que no ha reaccionado se extrae con metanol y el copolímero modificado resultante se seca en un horno de vacío.

55 El copolímero de poli(alcohol vinílico) modificado se conformó a continuación en una película mediante fundición por disolución con plastificantes adicionales, hasta un nivel de agua residual de aproximadamente 7%. La película resultante tenía un espesor de 75 micrómetros.

Ejemplo 4

60 El Ejemplo 3 se repitió sustituyendo el metacrilato de metilo por ácido itacónico.

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. Copolímero de poli(alcohol vinílico) que comprende comonómeros de ácido carboxílico y derivados de ácido carboxílico, **caracterizado** porque el copolímero comprende además un reactivo con función amino en donde el reactivo con función amino se selecciona del grupo que consiste en 3-(dimetil-amino)propilamina, 3-amino-1-propanol, 3-metoxietilamina, metoxipropilamina, aminoetoxietanol, aminopropoxipropanol, aminopropoxietanol, 3-amino-1,2-propanodiol, aminoetiletanolamina, alilamina, 3-aminopropilsulfonato, 3-aminopropilcarboxilato y mezclas de los mismos.

10 2. Un copolímero de poli(alcohol vinílico) según la reivindicación 1, en el que el reactivo con función amino se selecciona del grupo que consiste en 3-(dimetilamino)propilamina, 3-amino-1-propanol, 3-metoxietilamina y mezclas de los mismos.

15 3. Un copolímero de poli(alcohol vinílico) según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende de 0,1% en moles a 30% en moles, preferiblemente de 1% en moles a 6% en moles, del reactivo con función amino.

20 4. Película hidrosoluble que comprende un copolímero de poli(alcohol vinílico) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

25 5. Una película hidrosoluble según la reivindicación 4, que tiene un espesor de aproximadamente 10 a 200 micrómetros, preferiblemente de 40 a 100 micrómetros.

30 6. Bolsa hidrosoluble que contiene un líquido, en donde la bolsa hidrosoluble comprende una película hidrosoluble según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5.

35

40

45

50

55

60

65