

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedida el Centro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NUMERO 461.687	(12) A I
	(21) FECHA DE PRESENTACION 17-8-77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 715.237 813.961	(32) FECHA 18-8-76 11-6-77	(33) PAIS Estados Unidos Estados Unidos
--	----------------------------------	---

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADECUADA
PARA USO EN LA PREPARACION DE FILMES SOLUBLES EN AGUA FRIA.

(71) SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, Delaware 19898 Estados Unidos

(72) INVENTOR (ES)
Robert David Wysong de nacionalidad estadounidense.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Composiciones constituidas esencialmente por (i) una mezcla resinosa que contiene un alcohol polivinílico de bajo peso molecular y un alcohol polivinílico de peso molecular medio y, opcionalmente, un copolímero de alcohol vinílico y un éster etilénicamente insaturado y (ii) como plastificante, un polietilenglicol; cuyas composiciones pueden ser utilizadas para la preparación de filmes por extrusión por fusión o colada acuosa. Estos filmes son adecuados para uso como filmes de embalaje en el equipo de embalaje automático. Pueden ser utilizados para embalar materiales pulverulentos y el embalaje de filme que contiene el material pulverulento puede ser cargado directamente en el agua en la que se disolverá el filme, eliminando así el problema del contacto del usuario y de medir exactamente el contenido del envase, así como el de la eliminación de los envases en los que de otra forma se embalarían los materiales pulverulentos. Además, estos filmes proporcionan mayor resistencia a la ruptura de los envases fabricados a partir de ellos cuando estos últimos se manipulan o transportan, incluso en condiciones frías o secas.

10

15

20

25

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a nuevas composiciones que presentan mayor utilidad para la fabricación de filmes solubles en agua. Se refiere también a los filmes solubles

1 en agua y a su preparación. Las nuevas composiciones de
esta invención están constituidas esencialmente por: (i)
una mezcla resinosa que contiene un alcohol polivinílico
de bajo peso molecular y un alcohol polivinílico de peso
5 molecular medio y, opcionalmente, un copolímero de alcohol
vinílico y un éster etilénicamente insaturado y (ii) como
plastificante, un polietilenglicol. Estas composiciones
pueden ser preparadas a partir de componentes resinosos
y plastificantes que se encuentran en el mercado y, por
10 consiguiente, son relativamente económicos. Los filmes de
esta invención pueden ser preparados utilizando técnicas y
equipos convencionales de extrusión por fusión o colada
acuosa. Estos filmes son rápida y completamente solubles
en agua y son adecuados para uso como filmes de embalaje
15 en los equipos de embalaje automático. Preferiblemente, los
filmes preparados a partir de las nuevas composiciones de
esta invención son rápida y completamente solubles en agua
fría (v.g. a 4°C). Los filmes preparados a partir de las
nuevas composiciones de esta invención pueden ser utiliza-
20 dos para envasar materiales pulverulentos y los envases de
filmes que contienen el material pulverulento pueden ser
cargados directamente en el agua, eliminando así los proble-
mas del contacto del usuario y el de la medida exacta del
contenido del envase, así como el problema de la elimina-
25 ción de los envases en los que de otra forma serían embala-

1 dos los materiales pulverulentos. Además, estos filmes pro-
porcionan una seguridad y una economía adicionales a sus
usuarios ya que comunican mayor resistencia a la ruptura
durante la manipulación o el transporte de los embalajes
5 formados con ellos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Muchos productos químicos corrientemente utilizados
son producidos y vendidos en forma pulverulenta pero des-
pués son suspendidos, dispersados o disueltos en agua cuan-
do los utiliza el consumidor. Son ejemplos de estos materia-
10 les los pesticidas, específicamente insecticidas, herbici-
das, nematocidas y fungicidas y similares, que se aplican
en forma de aspersión acuosa; productos limpiadores,
como detergentes de lavado, blanqueantes y limpiadores cáus-
15 ticos, que se disuelven en el agua de lavado; productos
químicos para procesos, como negro de humo y carbón activo,
que pueden ser suspendidos en agua; y pigmentos y coloran-
tes que se disuelven o dispersan.

Los filmes de esta invención eliminan los proble-
20 mas asociados con el uso de estos tipos pulverulentos de
productos. Uno de estos tipos de problema implica la exposi-
ción del usuario al producto o productos químicos que cons-
tituyen los productos finales. El hecho de abrir un envase
de un material finamente molido, medir una cantidad del ma-
25 terial y trasegar la cantidad medida desde el envase al equi

1 po en el que el material se pone en contacto con agua,
puede generar polvo soportado por el aire con el que el
usuario puede entrar en contacto indeseablemente. Así,
un polvo pesticida puede ser irritante para los ojos o
5 las membranas mucosas de la nariz o de la garganta del
usuario. Este polvo soportado por el aire también puede
contaminar la zona en la que es generado. Por ejemplo, un
polvo herbicida puede dañar a las plantas de la zona en
que se abren los envases y los polvos de pigmentos o car-
10 bón activo presentan problemas de limpieza extraordinaria-
mente difíciles.

Otro tipo de problema que puede encontrarse cuando
se utilizan los productos químicos pulverulentos corrientes
se refiere a la precisión de su medida. Con frecuencia es
15 extraordinariamente difícil medir exactamente los materia-
les que se han compactado y/o formado terrones o trasegar
materiales pulverulentos en las zonas expuestas al viento.
El empleo de una cantidad inadecuada por exceso o por defec-
to de un ingrediente activo es indeseable. En cualquier caso,
20 lo primero es antieconómico y también puede resultar perju-
dicial; por ejemplo, el uso de demasiado pesticida puede
producir daños a las plantas deseadas. El uso de una canti-
dad demasiado pequeña de ingrediente activo puede hacer que
resulte total o parcialmente ineficaz.

25 Además, después de que se ha utilizado el producto

1 químico, el usuario se enfrenta con los problemas de elimi-
nar los envases en los que son suministrados los productos.
Pueden contener cantidades residuales de un material que
plantee un problema de contaminación o ser potencialmente
5 peligroso para el hombre, perjudicial para las plantas o
animales o simplemente desagradable o feo.

Los filmes y envases solubles en agua actualmente
en el mercado presentan una o más deficiencias diversas.
Ninguna de las composiciones poliméricas actualmente exis-
10 tentes a base de alcohol polivinílico puede ser utilizada
para preparar filmes que presenten una combinación de las
siguientes propiedades: rápida solubilidad en agua fría;
capacidad de extrusión por fusión; buena resistencia a las
caídas del envase a baja temperatura y facilidad de uso en
15 las técnicas de embalaje automático, que incluye una buena
termosoldabilidad y facilidad de alineación. Muchos filmes que
se caracterizan como solubles en agua se disuelven lenta-
mente o incompletamente en agua fría, dando lugar a la for-
mación de partículas gelificadas. Estas partículas tienen
20 tendencia a depositarse sobre las paredes de la vasija, las
tuberías, las bombas y las válvulas y restringen o impiden
el flujo a través de los tamices y boquillas.

Muchas de las composiciones actualmente existentes,
utilizadas en la preparación de estos filmes, poseen propie-
25 dades físicas que requieren el uso de equipos formadores de

1 filmes grandes, costosos y tecnológicamente complejos, cuya operación consume grandes cantidades de energía, v.g. colada en disolventes (o colada con cuchilla fija, colada en correa o colada en banda). La extrusión por fusión es
5 preferible a estos métodos de preparación. El equipo del proceso de extrusión por fusión, cuando se compara con el equipo utilizado en la colada con agua, es extraordinariamente pequeño, económico, tecnológicamente sencillo y consume muy poca energía. Sin embargo, se conocen muy pocas composiciones
10 poliméricas que sean suficientemente solubles en agua para ser adecuadas y las que pueden ser suficientemente solubles en agua no son suficientemente extruibles por fusión para ser adecuadas.

15 Muchos filmes solubles en agua de la técnica anterior presentan propiedades físicas que los hacen inadecuados para uso en el embalaje de cantidades de materiales pulverulentos del orden de 100 gramos a 10 kilogramos (v.g. resistencia a la caída de los envases a baja temperatura, límite de elasticidad, resistencia al desgarramiento, tenacidad, flexibilidad). Estos filmes también son indeseables
20 para uso en la maquinaria automática de embalaje. Los constituyentes de muchos de los filmes de embalaje solubles en agua actualmente en el mercado son en general de difícil obtención o caros.

25 Tsuchiya y colaboradores, en la patente japonesa pu-

1 blicada n° 28.588/69 indican que pueden prepararse filmes
solubles en agua por extrusión por fusión de una mezcla
de 100 partes de un alcohol polivinílico con una viscosi-
dad en solución de 18 ± 2 cps y un grado de saponificación
5 de 86,5-89 moles por ciento y 10-43 partes de etilenglicol
como plastificante. Tsuchiya y colaboradores también citan
la glicerina, el trietilenglicol y otros diglicoles como el
polietilenglicol, como posibles plastificantes; sin embar-
go, no se identifica especialmente ningún polietilenglicol
10 (por ejemplo por el peso molecular) y no se incluye ningún
dato sobre el uso de ningún plastificante distinto del
etilenglicol. Además, Tsuchiya y colaboradores afirman que
cuando la temperatura de la matriz o del fundido de resina
es de 140°C o menos, es imposible extruir el material en
15 forma de filme y que a temperaturas de 185°C y más altas,
se obtienen filmes poco satisfactorios.

Takigawa y colaboradores, en la patente estadouniden-
se 3.607.812, describen la extrusión por fusión de un filme
de alcohol polivinílico que es insoluble en agua a una tem-
20 peratura inferior a 40°C a partir de una mezcla de 87-95
partes en peso de alcohol polivinílico con un grado de po-
limerización entre 700 y 1500 y un grado de hidrólisis de
97 moles por ciento como mínimo, cuyo alcohol polivinílico
está combinado con 13 a 5 partes en peso de un alcohol po-
25 lihídrico como plastificante, tal como un polietilenglicol

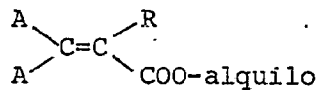
1 con un peso molecular de 200 aproximadamente.

Monaghan y colaboradores, en la patente estadounidense 3.365.413, describen la preparación de un filme de alcohol polivinílico por un proceso de extrusión por soplado, con el objeto de preparar un filme completamente transparente que es soluble en agua; no se indica cual es la solubilidad en agua fría. Aunque este filme se fabrica por extrusión por soplado, en la preparación de envases a partir del mismo utilizan una técnica de sellado acuoso en lugar de la técnica de termosellado más conveniente que es la utilizada convencionalmente con los filmes termoplásticos. Monaghan y colaboradores indican que una composición adecuada para este fin debe satisfacer ciertos requisitos en cuanto al tipo de alcohol polivinílico utilizado y en cuanto al plastificante empleado. Especifican en general que el alcohol polivinílico esté hidrolizado de manera que contenga entre 60 y 75 % de grupos hidroxilo y entre 40 y 25 % de grupos éster residuales. También especifican el uso en general de éteres monofenólicos de polioxietileno conteniendo de 2 a 7 unidades de óxido de etileno por molécula como plastificante. Por otra parte, indican que puede utilizarse un plastificante del tipo de glicerina en condiciones muy especialmente definidas. En este aspecto, en el Ejemplo 5, preparan una primera mezcla de 100 partes de una resina de alcohol polivinílico, que contiene alrededor de 37 % de

1 grupos acetato residuales y con una viscosidad en solución
de 9 cps, con 35 partes de un éster fenólico de una resina
de polioxietileno que contiene un promedio de 5 unidades de
5 oxietileno por molécula, como plastificante. También prepara-
ran una segunda mezcla de 100 partes de un poli(acetato de
vinilo) hidrolizado prácticamente por completo, con una vis-
cosidad en solución de 15 cps, con 25 partes de glicerina
seca como plastificante. Después combinan 95 partes en peso
10 de la primera mezcla y 5 partes en peso de la segunda y a
continuación las mezclas combinadas se grancean y alimentan
al sistema de matriz de una extruidora para la preparación
del filme.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 Las nuevas composiciones de esta invención están cons-
tituidas esencialmente por: (i) mezclas resinosas de 40 a
55 partes en peso de un alcohol polivinílico de bajo peso
molecular, 25 a 60 partes en peso de un alcohol polivinílico
de peso molecular medio y 0 a 20 partes en peso de un copolí-
20 mero de alcohol vinílico y un comonomero que contiene un
grupo de fórmula:



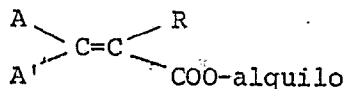
25 y (ii) 10 a 30 partes de un polietilenglicol por cada 100 par-
tes de la mezcla resinosa, como plastificante para la misma.

El alcohol polivinílico de bajo peso molecular tiene

1 una viscosidad comprendida entre 3 y 10 cps (medida en una
solución acuosa al 4 % a 20°C por el método de caída de bo-
la Hoeppler, ASTM-D 1343-56, Parte 8, 1958, págs. 486) y un
5 grado de hidrólisis comprendido entre 85 y 90 moles por
ciento, calculado en seco, determinado por saponificación,
por ejemplo con KOH; véase Polyvinylalcohol, editado por
C.A. Finch, publicado por John Wiley and Sons, págs. 565 a
568. El alcohol polivinílico de peso molecular medio tiene
una viscosidad comprendida entre 10 y 35 cps y un grado de
10 hidrólisis comprendido entre 85 y 90 moles por ciento (ambos
medidos como se ha indicado antes). Tanto el alcohol polivi-
nílico parcialmente hidrolizado de bajo peso molecular como el
alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado de peso mole-
cular medio utilizados de acuerdo con esta invención pueden
15 ser preparados por acilación parcial de un alcohol poliviní-
lico totalmente hidrolizado o preferiblemente por hidrólisis
parcial de un éster polivinílico. Ya se prepare por acila-
ción o por hidrólisis, el grupo acilo en cualquier caso pue-
de contener hasta 4 átomos de carbono. La reacción de hidró-
20 lisis puede ser ácida o básica y puede realizarse en agua o
alcohol. Preferiblemente, el alcohol polivinílico (de peso
molecular bajo o medio) se prepara por metanolisis parcial
catalizada por bases del poli(acetato de vinilo).

25 El copolímero está constituido por 90 a 98 % en peso
de unidades de alcohol vinílico polimerizado y 10 a 2 % en

1. peso de unidades éster polimerizado, que en forma monomérica responden a la fórmula:



5 donde

A es H o -CH₃;

A' es H o -COO-alquilo;

R es H, -CH₃ o -HC $\begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{COO-alquilo} \end{array}$;

10 con la condición de que cuando R es -HC $\begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{COO-alquilo} \end{array}$, A y A'

son ambos hidrógeno, R' es H o CH₃ y el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Los monómeros preferidos, debido a su disponibilidad comercial, son el metacrilato de metilo, acrilato de metilo, fumarato de metilo, maleato de metilo o itaconato de metilo. Este copolímero de alcohol vinílico/éster insaturado tiene un grado de hidrólisis comprendido entre 95 y 100 % (es decir, contiene entre 0 y 5 moles por ciento de unidades del
20 éster vinílico del que deriva, v.g. acetato de vinilo, midiéndose el grado de hidrólisis como se ha descrito anteriormente) y tiene una viscosidad entre 10 y 60 cps (medida como antes). Estos copolímeros pueden prepararse por el procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.689.469, cuyo
25 contenido se incorpora aquí por referencia.

1 Los plastificantes de esta invención son polietilen
glicoles con un peso molecular promedio comprendido entre
285 y 420 aproximadamente. Este peso molecular promedio
puede ser determinado midiendo el índice de hidroxilo de
5 una muestra de polietilenglicol, por ejemplo la muestra se
acila con un anhídrido de un ácido orgánico, tal como anhí-
drido acético o anhídrido ftálico, en solución en piridina,
seguido de valoración con una base como KOH alcohólico o
NaOH acuoso, empleando fenolftaleína como indicador.

10 Como es corriente con los polímeros comerciales de
este tipo, es de esperar que un polietilenglicol con un pe-
so molecular promedio comprendido entre 285 y 420 contenga
algunas fracciones de peso molecular más alto y más bajo
(es decir, grados mayores y menores de polimerización),
15 ilustradas por las curvas de distribución. Este aspecto ha
sido discutido por Fletcher y Persinger en el Journal of
Polymer Science: Parte A-1, vol. 6, 1025-1032 (1968). Son
ejemplos de polietilenglicoles comerciales adecuados los
Carbowax[®] 300 y Carbowax[®] 400 de la Union Carbide, que
20 están descritos en su boletín "Carbowax Polyethylene Glycols"
(págs. 22-28-29), F-4772G, 1/72-10M, que se incorpora aquí
por referencia. Se prefiere el Carbowax[®] 400, con un peso
molecular promedio comprendido entre 380 y 420.

25 Es importante la dosificación apropiada de los com-
ponentes de las composiciones de esta invención. El plastifi

1 cante facilita la extrusión por fusión de la composición
de esta invención y comunica rápida solubilidad en agua
fría a los filmes preparados a partir de la misma. Además,
a medida que aumenta la concentración de plastificante, me-
5 jora la resistencia de este filmé cuando los envases forma-
dos con el mismo se someten a ensayos de caída a baja tem-
peratura. Por debajo de 10 partes en peso del plastificante
por 100 partes en peso de la mezcla resinosa, las composi-
ciones de esta invención presentan poca capacidad de extru-
10 sión por fusión. Además, los filmes formados a partir de
una composición que contiene menos de 10 partes en peso del
plastificante presentarían mala resistencia del envase cuan-
do se somete a un ensayo de caída a baja temperatura. El uso
de más de 30 partes en peso del plastificante por 100 partes
15 en peso de la mezcla resinosa produce una composición con
una capacidad de extrusión adecuada pero que presenta un
grado de exudación inaceptable; es decir, el polietilengli-
col es por lo menos parcialmente rechazado por la mezcla re-
sinosa durante la extrusión del filme, produciendo un re-
20 cubrimiento gelatinoso sobre el mismo.

Análogamente, las proporciones y la identidad de
los componentes de la mezcla resinosa son esenciales para
obtener una composición que pueda ser extruída por fusión
formando filmes con una solubilidad aceptable en agua fría.
25 Las composiciones de nuestra solicitud de patente estadouni-

1 dense copendiente número de serie 525.446, presentada el 20
de Noviembre de 1974, son adecuadas para preparar por extru-
sión por fusión filmes solubles en agua fría en los que el
plastificante es suficientemente compatible. Los filmes for-
5 mados de acuerdo con esta solicitud de patente copendiente
anterior son adecuados para la preparación de envases como
los descritos allí, con propiedades aceptables del filme y
del envase. Sin embargo, los filmes de esta invención pre-
sentan mayor resistencia a la caída del envase.

10 Si el alcohol polivinílico de bajo peso molecular de
nuestra solicitud de patente anterior número de serie 525.446
se sustituye por un alcohol polivinílico de peso molecular
medio y se plastifica de la forma aquí descrita, esta compo-
sición no puede ser extruída por una técnica de extrusión
15 por fusión. Además, si se intenta sustituir el alcohol poli-
vinílico de peso molecular bajo de la solicitud de patente
copendiente anterior por el copolímero aquí descrito, se en-
cuentra que los plastificantes de esa solicitud anterior y
los de esta solicitud no son compatibles con el copolímero;
20 es decir, los plastificantes exudan a la temperatura ambien-
te de los filmes formados. Además, los filmes formados a par-
tir de estos copolímeros plastificados no son solubles en
agua fría debido a que el copolímero es un polímero soluble
en agua caliente. Por otra parte, si se prepara una composi-
25 ción que contiene 75 partes en peso del alcohol polivinílico

1 de bajo peso molecular de esta invención y 25 partes en
peso del copolímero de esta invención, adecuadamente plas-
tificados como se indica aquí, pueden formarse filmes a
partir de esta mezcla por extrusión por fusión, en cuyos
5 filmes los plastificantes de esta invención son compatibles.
Sin embargo, estos filmes no son solubles en agua fría.

Las composiciones preferidas de esta invención están
constituídas esencialmente por: (i) mezclas resinosas de 40
a 55 partes en peso del alcohol polivinílico de bajo peso
10 molecular de esta invención, 25 a 50 partes en peso del
alcohol polivinílico de peso molecular medio de la inven-
ción y 10 a 20 partes en peso del copolímero aquí citado
y (ii) 15 a 25 partes en peso del plastificante de esta in-
vención. Las composiciones más preferidas de esta invención
15 están constituídas esencialmente por: (i) mezclas resinosas
de 40 a 50 partes en peso del alcohol polivinílico de bajo
peso molecular aquí citado, 30 a 45 partes en peso del alco-
hol polivinílico de peso molecular medio aquí citado y 15
a 20 partes en peso del copolímero aquí citado y (ii) 20
20 a 25 partes en peso del polietilenglicol preferido como
plastificante aquí.

Antes o después de la extrusión por fusión o de la
colada acuosa pueden incorporarse pequeñas cantidades (igua-
les o menores a 5 partes en peso sobre 100 partes en peso
25 de la mezcla resinosa, preferiblemente 0,1-2 partes en peso)

1 de los coadyuvantes comúnmente empleados en los filmes ce-
lulósicos, vinílicos o poliolefinicos, tales como antioxi-
dantes, agentes de desmoldeo, agentes antibloqueantes, agen-
tes tensoactivos, dispersantes y agentes de deslizamiento;
5 siempre que no sean apreciablemente empeoradas la solubili-
dad en agua u otras propiedades fundamentales del filme re-
sultante. Por ejemplo, la tela formada puede ser espolvorea-
da con talco durante el arrollamiento antes de almacenarla
o embalarla. Antes de la extrusión por fusión o de la colada
10 acuosa pueden incluirse en la composición uno o más de los
siguientes materiales: hidroxianisol butilado; hidroxitolue-
no butilado; benzoato sódico; lactosa; galato de propilo;
urea; tiourea; 1,2-dihidro-6-etoxi-2,2,4-trimetilquinolina;
copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno (v.g.
15 polímeros Pluronic[®] o Plurafacs[®], BASF Wyandotte Corp.,
Wyandotte, Michigan); aductos de fenil- o alquil-fenoles,
alcoholes grasos o ácidos grasos con óxidos de monoalquileno
o de polialquileno (donde el componente óxido de alquileno
es óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los
20 mismos); ésteres de ácidos grasos de glicerol o sorbitol;
ésteres de ácidos orgánicos del fósforo, v.g. alquil- o aril-
fosfatos ácidos etoxilados; cargas inorgánicas como arcillas,
sílice (v.g. Cab-o-sil[®] L-5, 0,5 micras, o M-5, 0,012 mi-
cras, Cabot Corp., Boston, Mass.), alúmina, silicatos como
25 silicato sódico, polisilicato de litio (v.g. Polysilicate[®])

1 85 - E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.)
o silicoaluminatos de sodio hidratados (v.g. Zeolex[®] 23A,
J.M. Huber Corp., New York, N.Y.); los materiales orgáni-
cos útiles incluyen, entre otros: (1) ácidos grasos, alco-
5 holes, amidas o sales de cadena larga (v.g. ácido esteárico,
alcohol estearílico, erucamida, estearato cálcico o
estearato magnésico), (2) ceras, (3) polietileno de bajo
peso molecular parcialmente oxidado (v.g. XL-223 - American
Hoechst) y (4) siliconas (v.g. dimetilsiliconas).

10 Además, la humedad atmosférica actúa como coplasti-
ficante que comunica tenacidad al filme. Los filmes prepa-
rados a partir de las composiciones preferidas de esta in-
vención son los que menos dependen de la humedad y por lo
tanto requieren menos humedad para desarrollar la máxima
15 tenacidad. En el procedimiento de preparación de los filmes
de esta invención por extrusión por fusión, las temperatu-
ras de operación son la causa de que haya muy poca o ninguna
agua presente en el filme cuando se forma al principio. Sin
embargo, a medida que el filme abandona el aparato de extru-
20 sión, se pone en contacto y comienza a equilibrarse con la
atmósfera ambiente que comúnmente presenta una humedad rela-
tiva del 25 al 70 %. El contenido en humedad preferido, cal-
culado sobre el peso seco del filme antes de cortarlo es del
4-5 %; se prefiere del 5 al 7 % para el filme acabado para
25 embalaje y del 7 al 8 % para el filme que constituye el enva-

1 se final soluble en agua. Los límites preferidos de humedad
relativa para el embalaje automático están comprendidos
entre 25 y 65 % y todavía mejor entre 35 y 55 %. El conte-
5 nido en humedad citado y los límites de humedades relati-
vas pueden ser ampliados (especialmente en los extremos in-
feriores) cuando se utilizan filmes preparados a partir de
las composiciones preferidas de esta invención.

10 El término "filme" en el sentido utilizado aquí sig-
nifica láminas sin soporte de una sola capa, con un espesor
comprendido entre 0,5 y 10 mils (0,0127 y 0,254 mm); no inclu-
ye los estratificados ni los recubrimientos. Estos filmes
pueden ser preparados en cantidades comerciales utilizando
las técnicas y los equipos convencionales para la extrusión
por fusión (v.g. los empleados corrientemente en la prepara-
15 ción de filmes de polietileno, polipropileno o poli(cloruro
de vinilo) o técnicas y equipos para la colada acuosa (por
ejemplo los de la patente estadounidense 3.374.195). Habitual-
mente se prefieren los primeros. Las nuevas composiciones
de esta invención, en forma de polvos, gránulos o granzas,
20 pueden ser fundidas, extruídas a través de una ranura o ani-
llo, enfriadas por aire y después estiradas y/o sopladas pa-
ra formar una película fina. Este estiraje o soplado puede
comunicar orientación al filme.

25 Cuando los filmes se preparan por extrusión por fu-
sión, es preferible grancear primero las composiciones de es-

1 ta invención. Las técnicas y equipos de granceado son tales
que los componentes de las composiciones de esta invención
se mezclan más uniformemente. Además, las composiciones de
esta invención se manipulan más fácilmente en el equipo de
5 fabricación de filmes si se encuentran en forma de granza
que si la composición está en forma de polvo. Las granzas
pueden prepararse por extrusión por fusión de una mezcla
en polvo; habitualmente, el barril de la extruidora se eva-
cúa para permitir que escape el vapor de agua. Puede utili-
10 zarse una extruidora de husillo sencillo o doble. Se pre-
fiere que el cizallamiento a que se somete el polímero sea
mínimo durante la preparación de las granzas. Este resulta-
do preferido puede conseguirse por varios métodos, por ejem-
plo mediante la elección apropiada del diseño de la extrui-
15 dora y/o mediante el control de las condiciones de opera-
ción durante el granceado por fusión.

Los filmes de esta invención se preparan preferible-
mente por extrusión por soplado a partir de un fundido por
diversas razones, por ejemplo porque puede conseguirse la
20 orientación biaxial durante el proceso de soplado. La orien-
tación refuerza al filme (v.g. en resistencia a los impactos
y en resistencia al desgarramiento). Pueden obtenerse resul-
tados similares con filmes preparados por el método de cola-
da acuosa; por ejemplo, el filme puede ser orientado emplean-
25 do los tipos y técnicas de marcos tendedores.

1 Aunque la orientación refuerza ventajosamente al
filme, ya se prepare por extrusión por fusión o por colada
acuosa, debe tenerse cuidado al orientar el filme de manera
que no se induzca la cristalización de los componentes poli-
5 méricos del mismo en grado sustancial, ya que una cristali-
nidad sustancial puede reducir la rapidez con la que el
filme puede disolverse en agua fría (v.g. 4°C). No solamen-
te el estiraje o soplado del filme puede inducir la cristali-
zación hasta un grado tal que se reduzca la solubilidad en
10 agua a baja temperatura sino que también otros factores en-
contrados en la extrusión por fusión de las granzas y fil-
mes pueden ejercer el mismo efecto. Deben utilizarse equi-
pos y técnicas de extrusión por fusión que proporcionen una
mezcla eficiente de los diversos componentes poliméricos
15 así como del plastificante y otros coadyuvantes utilizados
para la preparación del filme. Sin embargo, los equipos y
técnicas deben formar un fundido en el que el cizallamiento
en estado fundido no tienda a cristalizar los componentes
poliméricos hasta el punto de que la solubilidad en agua
20 fría del filme resultante se vea reducida por debajo del
nivel necesario para un uso eficiente del filme en campo.
El enfriado eficiente del filme que sale de la extruidora
por fusión también reduce la tendencia a la cristalización
y ejerce el consiguiente efecto ventajoso con respecto a su
25 solubilidad en agua fría.

1 Los plastificantes considerados en esta invención
ejercen un efecto beneficioso en la solubilidad en agua
fría de los filmes preparados a partir de las composiciones
de esta invención. Análogamente, los agentes tensoactivos o
5 dispersantes producen una disolución más rápida de estos
filmes. Son ilustrativos de estos agentes tensoactivos o dis-
persantes los copolímeros de óxido de alquileo y los aductos
de óxido de alquileo así como los ésteres de glicerol, éste-
res de sorbitol y ésteres de ácidos orgánicos del fósforo
10 aquí descritos.

Los filmes preparados a partir de las nuevas composi-
ciones de esta invención presentan propiedades ventajosas so-
bre los filmes de la técnica anterior preparados a partir de
composiciones poliméricas a base de alcohol polivinílico.
15 Estas propiedades ventajosas se obtienen tanto si las com-
posiciones de la invención se utilizan para la formación
de filmes por extrusión por fusión o como si se utilizan pa-
ra la colada con agua. Estos dos métodos de fabricación pro-
ducen filmes con ventajas particulares. La elección del mé-
20 todo de formación del filme debe basarse en el equilibrio
conveniente entre las propiedades deseadas.

Todas las nuevas composiciones de esta invención
combinan la ventaja de ser extruibles por fusión con varias
propiedades ventajosas de los filmes preparados a partir de
25 las mismas, como se ha dicho antes. Los componentes polimé-

1 ricos y el componente plastificante de las composiciones
de esta invención son suficientemente compatibles entre
sí para que no se produzcan exudaciones indeseables de este
último en los filmes preparados por cualquiera de los méto-
5 dos citados. Todas las composiciones de esta invención for-
man filmes, preparados por cualquiera de los métodos, que
presentan mayor resistencia a la caída del envase a baja
temperatura; además, estos filmes pueden ser termosellados
y fácilmente alineados y manipulados en general en los equi-
10 pos automáticos de embalaje. Además, todas las composicio-
nes de esta invención son rápida y completamente solubles
en agua fría, v.g. 4°C, y pueden ser utilizadas para prepa-
rar filmes con solubilidad suficiente para ser útiles en los
métodos de aspersión agrícola. Estos filmes se disuelven com-
15 pletamente en agua a las temperaturas normalmente encontradas
en estas aplicaciones agrícolas, por ejemplo alrededor de
4 a 20°C. Los filmes preparados por cualquiera de los dos
métodos a partir de las composiciones preferidas de esta in-
vención son además independientes de la humedad, como pone
20 en evidencia la mayor resistencia a la caída del envase seco
y también pueden presentar buen deslizamiento incluso a hu-
medades relativas elevadas.

 A excepción de la solubilidad en agua fría, los fil-
mes preparados a partir de cualquiera de las composiciones
25 de esta invención por extrusión por fusión presentan propie-

1. dades que son iguales o superiores a las de los filmes preparados por colada acuosa. Aunque la velocidad de disolución de los filmes preparados por extrusión por fusión puede ser en algunos casos algo menor que en los filmes preparados por colada acuosa, los filmes extruídos por fusión son superiores en sus características de resistencia (v.g. flexión en seco, resistencia a la caída del envase húmedo, resistencia a la caída del envase seco, resistencia a la tracción y flexión bajo tensión). El método de fabricación del filme tiene poca o ninguna influencia sobre características como compatibilidad de los componentes, termosellabilidad y deslizamiento.

Los filmes de embalaje solubles en agua fría de esta invención son especialmente útiles para embalar materiales pulverulentos, polvorientos, nocivos, irritantes y/o tóxicos que deban ser dispersados, suspendidos, amasados o disueltos en agua o en disolventes mixtos, uno de los cuales es el agua. Por esta razón, estos filmes son especialmente adecuados para el embalaje de productos químicos agrícolas. Los filmes preparados a partir de las composiciones preferidas de esta invención son muy adecuados para el embalaje de productos pulverulentos con un efecto desecante del filme. Estos productos pulverulentos desecantes fragilizarían a los filmes de la técnica anterior, haciendo imposible el transporte, sin roturas, de los envases de filme que contie-

1 nen estos productos pulverulentos, especialmente en tiempo
frío. Los filmes de esta invención también pueden ser uti-
lizados en el embalaje de sustancias líquidas, tales como
5 formulaciones agrícolas líquidas que han de ser dispersadas
en agua y que están basadas en aceites e hidrocarburos no
miscibles con agua ni miscibles con polietilenglicol tales
como ciclohexano, aceite mineral y queroseno. Son ejemplos
de materiales útilmente embalados en porciones previamente
medidas en envases fabricados con los filmes de esta inven-
10 ción los pesticidas (como insecticidas, herbicidas, nemato-
cidas y fungicidas), productos limpiadores (como detergentes
de lavado, blanqueantes y productos cáusticos), productos
químicos para procesos (como catalizadores para polimeriza-
ciones, negro de humo, carbón activo, pigmentos y colorantes),
15 productos alimenticios y aditivos alimentarios. Otras apli-
caciones implican la preparación de cantidades previamente
medidas de materiales incompatibles como harina y aceite y
similares en envases separados de filmes solubles en agua,
envolviendo de nuevos estos envases separados en un solo ma-
20 terial de embalaje impermeable a la humedad. En uso, los
envases separados solubles en agua que contienen las canti-
dades previamente medidas de aditivo o producto químico se
agregan simultáneamente al líquido en un equipo mezclador
adecuado, evitando así la reacción o mezcla prematura y
25 eliminando fuentes de errores de medida.

1 Con objeto de proteger al envase soluble en agua
durante el almacenamiento, el transporte y la manipulación,
debe utilizarse una envoltura superpuesta. No es necesario
que esta envoltura sea impermeable a la humedad para reducir
5 al mínimo los daños causados por la manipulación habitual
de los envases pero normalmente se prefiere una envoltura
impermeable a la humedad ya que evita los daños causados por
la humedad atmosférica como lluvia y rocío y por el contacto
accidental con el agua por salpicaduras o por las manos húme-
10 das, así como la fragilización y la consiguiente ruptura del
filme resultante de la pérdida de humedad en condiciones muy
frías. Esta envoltura impermeable a la humedad puede aplicar-
se a los envases individuales y a los grupos de envases, se-
gún lo que parezca más conveniente para cada caso individual.
15 Pueden utilizarse cartones impermeabilizados. Naturalmente,
una vez que se retira la envoltura, los envases solubles de-
ben ser protegidos del contacto con el agua o deben ser uti-
lizados rápidamente.

20 Los materiales adecuados para la envoltura son los
filmes de poliolefina tales como polietileno o polipropileno,
papel kraft impermeabilizado con polietileno, celofán impermea-
ble, glasina, láminas metálicas, poliéster, poli(cloruro de
vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y combinaciones de estos
25 materiales por ejemplo formando estratificados. La elección
de la envoltura vendrá dictada por el precio de coste y la

1 resistencia requeridos así como por el filme soluble en
agua y el material pulverulento particulares utilizados.
Con los filmes preparados a partir de las composiciones pre-
feridas de esta invención pueden utilizarse envolturas ba-
5 ratas, v.g. de polietileno, incluso aunque estas envolturas
presenten una gran permeabilidad al vapor de agua.

Los siguientes ejemplos y procedimientos de ensayo
ilustran mejor esta invención. Todas las partes y porcen-
tajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

10 Ensayos normalizados

I. Compatibilidad de los constituyentes de la composición

Este es un ensayo de la exudación del plastificante
de un filme en condiciones ambiente.

15 Este ensayo se realiza convenientemente sobre un
filme que ha sido extruído por fusión o ha sido colado en
solución como sigue:

Se agitan aproximadamente 30 g de una solución
acuosa de reserva (10-40 %) de la mezcla resinosa con la
cantidad deseada de plastificante puro a la temperatura
20 ambiente, con un agitador de discos de gran velocidad,
hasta que la mezcla es visualmente homogénea. Puede utili-
zarse una breve calefacción con vapor de agua para favorecer
la mezcla. La solución de colada resultante se vierte en
una placa de Lucite [®] y se estira con una cuchilla fija
25 con una luz tal que puede arrancarse de la placa un filme

1 de 1-2 mils (0,0254-0,0508 mm) después de secar durante
la noche en condiciones ambiente.

Existe exudación en un grado indeseable cuando es
evidente una capa de plastificante por inspección visual de
5 un filme cuando se pasa una muñequilla de algodón a través
de su superficie después de haber almacenado el filme duran-
te 48 horas al 70 % de humedad relativa.

II. Grado de solubilidad en agua fría

Se realizan todos los ensayos siguientes en un filme
10 que ha sido previamente equilibrado al 25-70 % de humedad
relativa durante 24 horas aproximadamente.

A. Grado de solubilidad en: agua fría en un tanque con aspersión

En general, este ensayo simula las condiciones del
15 tanque en el campo. Se deja caer un paquete de pesticida
en agua fría, con agitación suave y se dispersa el pesti-
cida. La dispersión (o solución) acuosa resultante se bom-
bea a través de un tamiz fino. Después se rocía rápidamente
el tamiz con una niebla fina de un líquido revelador y se
20 inspeccionan los geles o trozos de filme residuales.

En particular, se aísla un tanque de aspersion de
acero, de 18,9 litros de capacidad (30,5 cm de diámetro
por 55,9 cm de altura), se llena con agua corriente y se
enfria a 4°C. El agua se hace circular a una velocidad de
25 1 a 10 galones (3,765 a 37,85 litros) por minuto a través

1 de una válvula situada en el fondo del tanque, a través
de una bomba centrífuga (Eastern Industries, Modelo D6,
tipo 215, 1550 rpm, 1-3 amperios, 1/30 HP) y de nuevo a la
parte superior del tanque. Se deja caer en el tanque un
5 "paquete en forma de almohada" termosellado, preparado a
partir del filme sometido a ensayo y conteniendo de 4 a 8
onzas (124 a 248 gramos) de un pesticida pulverulento. Inme-
diatamente se pone en marcha un cronómetro y se observan
el "tiempo de ruptura" (que ocurre cuando el agua entra por
10 primera vez en el paquete en almohada y se pone en contacto
con el pesticida) y el "tiempo de liberación" (que ocurre
cuando el paquete se hunde debido a la entrada del agua o
cuando el pesticida comienza a dispersarse y separarse del
resto del paquete - generalmente el pesticida cae y el enva-
15 se flota).

Inmediatamente después, se acciona a 300 rpm un
agitador de paletas planas de acero (7,62 cm de anchura x
1,91 cm de altura x 0,32 cm de espesor). A intervalos de
1 minuto se examina una muestra de la corriente que entra
20 en el tanque para determinar la cantidad de gel que contie-
ne, haciéndola pasar a través de un tamiz de número de malla
50 (apertura de malla 0,297 mm, diámetro del alambre 0,215
mm) suspendido inmediatamente encima del tanque. Tan pronto
como esta inspección revela que ya no hay más gel, se anota
25 el tiempo. Este tiempo se considera una indicación válida de

1. la disolución completa si, inmediatamente después de vaciar todo el contenido del tanque a través del tamiz y revelar el tamiz rociándolo con acetona o una solución acuosa saturada de azul FD&C n° 1, no se encuentra nada de gel (este tiempo se denomina tiempo de "disolución completa"). La ausencia de gel cuando toda la operación se ha completado dentro de 5 15 minutos se considera satisfactoria.

B. Grado de solubilidad en agua fría con un disco de filme

10 Se trata de un rápido ensayo de laboratorio que simula el ensayo de grado de solubilidad en agua fría en tanque con aspersion descrito con detalle anteriormente. Se mide el calibre de un disco de 3,18 cm de diámetro de filme de 1-2 mils (0,0254-0,0508 mm) de espesor con una precisión de 0,1 mils (0,00254 mm) empleando un micrómetro. Se coloca sobre 15 el disco de filme una junta de goma, formada perforando un agujero de 2,54 cm de diámetro en un disco de goma de 3,49 cm de diámetro y 0,16 cm de espesor, y se utilizan dos anillos metálicos planos, el menor de 2,54 cm de diámetro del agujero, como bastidor para sujetar el disco fuertemente. 20 El bastidor con el filme montado se coloca en un pequeño trípode y sobre el disco de filme se coloca un perdigón de plomo de 2,00-2,38 mm de diámetro. Todo este dispositivo se introduce en un vaso de precipitados de 1 litro (la altura del trípode es la mitad de la del vaso) que contiene 25 900 ml de agua corriente a 4°C e inmediatamente se pone

1 en marcha el cronómetro. Cuando el perdigón atraviesa el
disco de filme, se anota el tiempo como "tiempo de caída"
y se pone en marcha un agitador magnético de varilla de
5,08 cm que se mantiene a 75 rpm. Tan pronto como la ins-
5 pección visual revela que no hay gel o trozos de filme,
se anota el tiempo como "tiempo de disolución completa".
Se considera que esta inspección es una indicación válida
de la disolución completa del filme si, después de verter
inmediatamente el contenido del vaso a través de un tamiz
10 y revelar el tamiz como en el ensayo del tanque con asper-
sión, no se encuentra nada de gel. Se obtiene un "grado
de solubilidad final" dividiendo el "tiempo de disolu-
ción completa" (en minutos) por el espesor de la película
(en milésimas de pulgada). Un grado de solubilidad final
15 de 2 minutos/mil o menos es muy adecuado para uso práctico
de estos filmes en el campo agrícola. (1 mil = 0,0254 mm).
Los filmes obtenidos por colada acuosa a partir de todas
las composiciones de esta invención dieron unos grados de
solubilidad finales de 1,5 minutos/mil o menos. El grado
20 de solubilidad final de los filmes extruídos por fusión
puede depender de las condiciones de extrusión así como del
contenido en plastificante y/o en agente tensoactivo. Muchos
filmes extruídos por fusión preparados a partir de las com-
posiciones de esta invención tienen un grado de solubilidad
25 final de alrededor de 2 minutos/mil o menos.

1 III. Extrusionabilidad por fusión

5 A. El instrumento utilizado en este ensayo es un plastómetro (modelo C, F.F. Slocomb Corp., Wilmington, Delaware) provisto de un orificio de 0,8 cm de longitud y 0,20 cm de diámetro. El pistón y el peso son de 100 y 4900 g, respectivamente.

10 En el tambor del plastómetro a 220-225°C se carga de 0,5 a 1 g del filme, convenientemente en forma de tiras de filme (filme de colada acuosa del Ensayo I) y se baja el pistón a mano para compactar el filme. Con un tapón de Teflón[®] colocado contra el orificio, se deja que la composición del filme sometida a ensayo se precaliente durante unos 7 minutos (también pueden utilizarse composiciones granuladas o granceadas pero se requieren tiempos de precalefacción mayores). Se retira el tapón y se coloca el peso sobre el pistón. Cuando la barra de polímero fundido comienza a extruir, se corta con una espátula y se pone en marcha simultáneamente un cronómetro.

15
20 Se recoge la barra recién salida en una placa de acero inoxidable pulimentada, colocada a 7,62 cm por debajo del orificio hasta que la velocidad disminuye visualmente o hasta que han transcurrido 4 minutos, cualquiera que sea lo que ocurre lo primero, en cuyo momento se corta la barra y se detiene el cronómetro. Se pesa el extruido y se
25 calcula y registra un "índice de extrusionabilidad" en gra-

1 mos por 10 minutos.

Durante la recogida, se observa cualquier exudación o desprendimiento de gases. En el extruído se observan la exudación o la fractura del fundido sobre su superficie, la transparencia, el color, la tenacidad y las burbujas. La exudación o la volatilización también se ponen en evidencia por la aparición de un vaho de plastificante sobre la placa de acero.

5 Las composiciones que presentan un índice de extrusionabilidad igual o superior a 0,5 por 10 minutos y que son lisas, tenaces (como se observa doblando la barra sobre sí misma sin que se rompa), carecen de burbujas y no exudan, se consideran satisfactorias.

10 B. La compatibilidad de los componentes de la composición extruída por fusión se determina manteniendo el extruído durante 48 horas a 70 % de humedad relativa. La aparición de superficies sudadas o húmedas sobre el extruído como resultado de este tratamiento es indicio de una compatibilidad no satisfactoria.

15 20 IV. Embalaje y manipulación

A. Ensayo de flexión en nitrógeno

25 Para determinar la capacidad de un filme completamente seco para ser manipulado inmediatamente después de salir de una extruidora por fusión sin romperse, se cuelgan durante la noche a 25°C, en una caja seca (que ha sido previamente

1 purgada con nitrógeno para llegar a una humedad relativa
del 0 al 10 %); unas tiras de filme colado con agua de
aproximadamente 2,54 cm x 10,2 cm. Después las tiras se
5 doblan en la dirección corta dos veces a lo largo del mis-
mo pliegue. Si no se producen fracturas ni fisuras, el fil-
me se considera satisfactorio.

B. Termosellabilidad

10 La capacidad de un filme (equilibrado durante 2 o
más horas a 27-70 % de humedad relativa) para ser configura-
do en envases en una máquina de embalaje automático se de-
termina utilizando un termosellador de impulsos Sentinel
Pacemaker (modelo 12 TP, Packaging Industries, Hyannis,
Massachusetts). La mordaza superior móvil está provista
de una cinta de nicromo de 0,32 cm. Tanto la mordaza su-
15 perior como la inferior están cubiertas con un tejido de
vidrio impregnado de Teflón[®].

20 Una tira doblada de 2,54 cm x 10,2 cm de filme de
1-2 mils (0,0254-0,0508 mm) de espesor es termosellada a
2,11 kg/cm² con un impulso de 3,5 segundos o menos. El
filme es satisfactoriamente termosellable si (1) no se
quema durante la operación de sellado y (2) el área ter-
mosellada del filme es por lo menos tan resistente como
las áreas no selladas. Esto último puede determinarse
25 intentando arrancar la zona sellada. Si esta zona no se
separa antes de que se desgarre una parte no sellada del

1 filme, la unión se considera satisfactoria.

C. Ensayo de resistencia a la caída del envase húmedo

5 Este ensayo simula el comportamiento de un paquete de 8 onzas (248 g) durante el almacenamiento y la manipulación ruda durante el transporte.

10 En un paquete (5,08 cm x 5,08 cm cuando está plano) formado a partir de filme soluble en agua (1,5-2,0 mils, 0,0381-0,0508 mm), se introducen 45 g de perdigones de plomo (3,36 mm de diámetro) y se termosella. El paquete se equilibra a 55-70 % de humedad relativa (durante 5 o más horas) y después se termosella en una envoltura impermeable a la humedad de un estratificado de 3,5 mils (0,0889 mm) constituido por polietileno/lámina de aluminio/polietileno/papel kraft. El paquete con su envoltura se equilibra a la temperatura deseada (15 o más horas) y después se deja caer rápidamente desde 1,22 metros sobre un suelo de baldosas. Los envases solubles en agua que permanecen intactos a -6°C o menos pasan el ensayo; de otra forma, fallan. Los envases que pasan el ensayo a -6°C pero fallan a -15°C reciben la clasificación de "buenos"; los que pasan a -15°C se clasifican como "excelentes".

D. Ensayo de resistencia a la caída del envase seco

25 Este ensayo se realiza de la misma forma descrita para el ensayo de resistencia a la caída del envase húmedo, a excepción de que la humedad relativa para acondicionarlo

1 es del 10 al 15 %. Los envases solubles en agua que per-
manecen intactos a 25°C o menos pasan el ensayo; de otra
forma, fallan. Los envases que pasan el ensayo a 25°C
pero fallan a 10°C se clasifican como "buenos". Los enva-
5 ses que pasan el ensayo a 10°C o menos se clasifican como
"excelentes".

V. Ensayos auxiliares de embalajes

A. Propiedades de tracción

10 Las propiedades de tracción y el porcentaje de alar-
gamiento se miden en tiras de 2,54 cm x 5,08 cm de filme,
utilizando un aparato Instron con una velocidad de la cru-
ceta de 5,08 cm/minuto.

B. Flexión bajo tensión

15 La resistencia a la flexión bajo tensión se determi-
na acondicionando durante 24 horas a una humedad relativa
dada una tira de 10,2 cm x 17,8 cm del filme que ha de ser
ensayado. Las tiras, que tienen una anchura de 2,54 cm,
se sujetan a lo largo de cada uno de los bordes de 17,8 cm
entre dos mordazas paralelas recubiertas de caucho, a una
20 distancia de 1,27 cm y en el mismo plano. La anchura de
5,08 cm de filme no sujeto forma una "U" entre las morda-
zas. El conjunto se dispone para hacer girar el plano co-
mún de las mordazas a 60 rpm alrededor de una línea central
situada en el plano en la dirección de 10,2 cm del filme
25 y que pasa a través del centro de las mordazas cerradas.

1 Una de las mordazas es fija. La segunda mordaza, que pesa
681 g, está dispuesta para deslizarse libremente, mante-
niendo el paralelismo con la distancia de 1,27 cm de la
mordaza fija y restringida solamente por el filme sometido
5 a ensayo. Así, en cada media revolución del conjunto, la
mordaza móvil se mueve con respecto a la mordaza fija,
eliminando la flojedad de la muestra de filme sometida a
ensayo y produciendo una serie de arrugas diagonales y
10 paralelas en el filme que se extienden desde una mordaza
a otra. Cuando el plano de las mordazas es vertical, se
aplica una carga de 681 g al filme bajo ensayo. La morda-
za deslizante aplica una carga de choque inicial al filme
cada media revolución a medida que se desliza desde una
15 posición extrema a la otra. Cada media revolución se cuen-
ta como un ciclo de flexión bajo tensión. El ensayo se ter-
mina cuando se rompe la muestra de filme, permitiendo que
la mordaza móvil choque contra un interruptor que corta la
corriente eléctrica utilizada para hacer girar el conjunto.
20 Los filmes con un número de ciclos de flexión igual o su-
perior a 200 sin rotura son satisfactorios.

C. Deslizamiento

25 La facilidad de deslizamiento de los filmes extruí-
dos sobre superficies rígidas, por ejemplo un collar o tubo
en formación de una máquina de embalaje vertical de hacer y
llenar, se determina midiendo el coeficiente cinético de

1 fricción (C.O.F.) del filme. Este se acondiciona durante
2 horas como mínimo a una humedad relativa del 50 % a
25°C. Una tira de filme de 2" (50,8 mm) de anchura se colo-
ca plana sobre una plataforma que se mueve a 6" (15,2 cm) por
5 por minuto de manera que la dirección de la máquina del
filme está alineada con la dirección de movimiento de la
plataforma. Un disco de acero de 2,75" (69,8 mm) de diá-
metro, con una superficie plana maquinada de acero inoxid-
10 ble y un peso de 2252 g se coloca sobre el filme y se une
a un dinamómetro. Se observa la fuerza dinámica media. El
C.O.F. es el valor de la fuerza dividido por el peso del
disco; son satisfactorios unos valores de C.O.F. iguales
o inferiores a 0,3. (Un instrumento que puede utilizarse
15 para este fin es el determinador del coeficiente de fric-
ción D-1055 fabricado por Kayeness, Inc. de Downingtown,
Pemsylvania).

El deslizamiento para un filme equilibrado al 50 %
de humedad relativa a 25°C durante 2 horas o más puede
20 ser estimado manualmente frotando las superficies opues-
tas de una pieza doblada de filme entre el pulgar y el
índice. Si las superficies del filme se deslizan una so-
bre otra, el deslizamiento del filme es satisfactorio.

Los filmes preparados a partir de las composiciones
de esta invención por colada acuosa pasan todos los ensa-
25 yos I, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA y IVB; también pasan los ensa-

1 yos IVC y/o IVD. Además, los filmes colados con agua
preparados a partir de las composiciones preferidas de
esta invención pasan asimismo el ensayo V C. Aunque algu-
5 nos filmes preparados a partir de las composiciones de
esta invención por extrusión por fusión no pasan el ensa-
yo IIB, todos los filmes extruídos por fusión a partir de
todas las composiciones de esta invención son iguales o
superiores a todos los filmes de colada acuosa en todos
10 los demás ensayos. Además, estos filmes extruídos por fu-
sión que pasan el ensayo IIA (pero no el IIB) son suficien-
temente solubles en agua en las condiciones en campo, donde
normalmente se utiliza una buena agitación o agua a una tem-
peratura superior a 4°C, por ejemplo, en las regiones cítricas
15 templadas donde son corrientes unas temperaturas del agua com-
predidas entre 15 y 25°C. En estas situaciones, se prefieren
los filmes extruídos por fusión debido a las mejores carac-
terísticas de resistencia de estos filmes con respecto a las
de los filmes colados con agua, especialmente en situaciones
20 donde se envasa en el filme un material desecante tal como
un pesticida.

Pueden adoptarse ciertas precauciones para que la so-
lubilidad de los filmes extruídos por fusión preparados a
partir de las composiciones de esta invención sea máxima.
25 En el área de procesos, el cizallamiento debe reducirse lo
más posible durante el granceado, debido a que un cizalla-

1 miento excesivo puede inducir la cristalización y/o la se-
paración de fases. Análogamente, en la extrusión del filme,
las composiciones de esta invención deben fundirse por com-
pleto con objeto de destruir cualquier cristalito formado
5 durante el granceado, extruirse con poco cizallamiento y
el tubo o lámina amorfo formado en la extrusión del filme
debe ser rápidamente enfriado inmediatamente después de es-
tirado hasta el espesor final del filme. Desde el punto de
vista de la composición, pueden utilizarse agentes tensoacti-
10 vos o dispersantes como inhibidores de la cristalización y/o
solubilizantes.

En contraste con los filmes de la técnica anterior,
los filmes preparados a partir de las composiciones de es-
ta invención presentan mayor tenacidad (propiedades de trac-
15 ción, flexión bajo tensión y resistencia al desgarramiento),
menos gel sobre la superficie del filme extruído y son utili-
zados más fácilmente en el embalaje automático debido a la
mejor alineación y a las mejores termosoldaduras formadas.
La mayor resistencia a la caída de los envases mojados fabri-
20 cados a partir de los filmes de esta invención significa que
los envases pueden ser transportados y manipulados a tempera-
turas más bajas sin que se rompan, proporcionando así mayor
seguridad y economía al usuario. La mayor resistencia a la
caída de los envases secos preparados a partir de los filmes
25 más preferidos de esta invención significa que el acondiciona-

1 miento a la humedad del filme y/o del envase soluble en
agua fría es menos crítico durante la manufactura del fil-
me y durante las operaciones de embalaje automático. Las cos-
tasas' envolturas impermeables a la humedad para estos enva-
5 ses de filmes solubles en agua fría de esta invención pueden
ser sustituidas por otras más baratas (v.g. de polietileno).
Además, pueden utilizarse pesticidas que presentan tendencia
a desecar y fragilizar los filmes actuales sin empeorar mucho
la resistencia a la caída del envase a baja temperatura de
10 los filmes más preferidos de esta invención.

EJEMPLO 1

A. Preparación de la alimentación en polvo para la extrusión
por fusión

15 En una mezcladora de cinta con una capacidad de
3 pies³ (84 dm³) se alimentan los siguientes polvos:
25 libras (11,3 kg) de Elvanol [®] 51-05G, alcohol po-
livinílico de bajo peso molecular (viscosidad entre 4 y 6 cps
y un grado de hidrólisis entre 87,7 y 89,7 moles por ciento);
17,5 libras (7,94 kg) de Elvanol [®] 52-22G, alcohol
20 polivinílico de peso molecular medio (viscosidad entre 21 y
25 cps y un grado de hidrólisis entre 87,2 y 89,2 moles
por ciento);
7,5 libras (3,4 kg) de un copolímero de alcohol vi-
nílico/metacrilato de metilo (viscosidad entre 20 y 35 cps
25 y un grado de hidrólisis entre 99,5 y 100 moles por ciento).

1 Se pulveriza una solución de 10 libras (4,54 kg) del
 polietilenglicol Carbowax 400 [®] de la Union Carbide (peso
 molecular promedio comprendido entre 380 y 420) y 2,5 li-
5 bras (1,13 kg) de agua sobre la mezcla anterior de polvos
 mientras está siendo volteada. El agua provoca la rápida
 absorción del PEG en los polímeros y aumenta la fluidez de
 la mezcla en polvo resultante.

B. Granceado: extrusión por husillo doble de la alimentación
 en polvo

10 La alimentación en polvo anterior se alimenta por su
 propio peso a través de la tolya de una extruidora por fu-
 sión de husillo doble (Sentinel E-50, modelo 20 T, Packaging
 Industries; Hyannis, Mass.) con una L/D de 16/1, un respira-
 dero en el centro y una matriz con agujeros de 1/8" (3,2 mm)
15 de diámetro (husillos granceadores: E-50-2).

 Las condiciones de extrusión fueron las siguientes:
 temperaturas del tambor-matriz de 181-210°C a 14 rpm; un va-
 cío parcial (19", 483 mm) aplicado al respiradero; resulta
 una temperatura de fundido de 228°C y una presión de 600 psi
20 (42 kg/cm²).

 Se preparan unas varillas translúcidas, de color ama-
 rillo pálido, a una velocidad de 14 libras/hora (6,35 kg/h)
 y se enfrían con cuchillos de aire, se transportan mediante
 una cinta transportadora y se cortan en línea en granzas
25 con un contenido en humedad inferior al 0,5 %.

1 C. Extrusión de filme soplado mediante husillo doble

5 Las granzas se alimentan a una extruidora del mismo tipo que antes (con el respiradero cerrado) pero provista de una matriz anular de 4" (10,2 cm) de diámetro y un juego de tamices de los siguientes números de malla: 20/40/60/-80/20. Las condiciones de extrusión fueron: 9 rpm para los husillos; unas temperaturas del tambor-matriz de 199-223°C; resulta una temperatura del fundido de 212°C y una presión de 3100 psi (218 kg/cm²).

10 El tubo fundido resultante, que sale verticalmente, se enfría mediante un anillo de aire, se infla con aire, se aplasta, se sujeta y se envía a un rodillo arrollador. Se obtiene un tubo aplastado que, después de hendido, produce un filme con una anchura plana de 13,5-15" (343-381 mm) y un espesor entre 1 y 3 mils (0,0254-0,0760 mm) (las variaciones de anchura y espesor del filme son el resultado de someter el tubo a diferentes grados de soplado). El filme resultante es de transparente a translúcido y presenta menos arrugas y gel que un filme soplado análogamente

15

20 constituido por 100 partes en peso de Elvanol[®] 51-05 y 15 partes en peso de PEG 400, utilizado como control. Una muestra del filme, con un espesor de 1 mil (0,0254 mm), cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo II B (grado de solubilidad en agua fría de un disco de filme), da un tiempo de caída de 0,12 minutos y un grado de solubilidad final

25

1. de 1,4 minutos/mil.

EJEMPLO 2

Un trozo del tubo aplastado preparado en el Ejemplo 1 se raja para formar un filme con una anchura de 14,75" (374,6 mm), que se arrolla sobre bobinas de cartón para formar rollos de filme. Un rollo de este filme se utiliza para producir "envases en almohada" en un equipo de embalaje donde el borde longitudinal del filme se solapa 0,75" (19,0 mm) y se termosella para formar una costura longitudinal, formando también costuras transversales a intervalos de 1 pie (30,4 cm) para producir 10-15 envases/minuto en una máquina automática de embalaje (movimiento intermitente) que coloca el paquete en vertical, lo forma, lo llena y lo sella. Las costuras transversales se realizan con un sellador de impulsos de cinta de nicromo, mientras que las costuras longitudinales se realizan con un sellador de barra constantemente calentado. Ambos elementos selladores está cubiertos de tejido de vidrio impregnado de polímero Teflón[®]. A 50 % de humedad relativa, la alineación sobre los rodillos, el deslizamiento sobre el collar formador y el tubo formador y las características de termosellado son mejores que para un filme de control preparado de acuerdo con nuestra solicitud de patente estadounidense copendiente número de serie 525.446 a partir de un alcohol polivinílico de bajo peso molecular, Carbowax[®] 400 y Zeolex[®] como agente de des

1 lizamiento.

EJEMPLO 3

Ensayo normalizado II A

5 Se preparan unos paquetes en almohada de filme obtenido en el Ejemplo 2 que contiene un pesticida pulverulento y se ensaya de acuerdo con el ensayo normalizado II A (utilizando un caudal de bombeo de 1 galón (3,785 litros)/minuto) para dar un "tiempo de ruptura" de 0,35 minutos y un "tiempo de liberación" de 0,65 minutos (el envase se hunde);
10 en 1,85 minutos, el filme está completamente disuelto. No se encuentra nada de gel después de bombear el contenido del tanque a través de un tamiz con un número de malla de 50, a cuya terminación han transcurrido 14 minutos.

EJEMPLO 4

Almacenamiento y aspersion del envase lleno

15 Se prepara un paquete en almohada termosellado (7,25" (184,2 mm) de anchura plana x 5" (127 mm) de altura), de acuerdo con el método del Ejemplo 2 y se llena con 8 onzas (226,4 g) del insecticida de metomil Lannate[®] 90 WD. El
20 paquete se acondiciona al 50 % de humedad relativa y después se termosella dentro de una envoltura. Todo el paquete se envejece en una estufa durante 21 días a 45°C, simulando así alrededor de un año de almacenamiento del
25 pesticida. El análisis químico indica que no se ha producido ningún cambio en el nivel de ingrediente activo duran-

1 te el almacenamiento.

El paquete envejecido intacto se dispensa fácilmente de la envoltura y se encuentra que pasa el ensayo del tanque con aspersión (Ensayo normalizado II-A).

5

EJEMPLOS 5 a 11

5. Se preparan unos paquetes en almohada termosellados (6,375" (161,9 mm) de anchura plana x 5" (127 mm) de altura) por duplicado, de acuerdo con el Ejemplo 2, se llena cada uno de ellos con 4 onzas (113,2 g) de benomyl Benlate[®] y cada uno de ellos se envuelve en una envoltura de papel kraft/polietileno/lámina metálica.

10

6. Se repite el Ejemplo 5 empleando 4 onzas (113,2 g) de maneb Manzate[®]-D en lugar del benomyl Benlate[®].

15

7. Se repite el Ejemplo 5 empleando 4 onzas (113,2 g) del fungicida Manzate[®]-200 (un producto de coordinación de ion cinc y etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso) en lugar del benomyl Benlate[®].

20

8. Unos paquetes en almohada termosellados, idénticos a los del Ejemplo 5, se llenan con 4 onzas (113,2 g) cada uno de benomyl Benlate[®] y se entierran en 1,5 libras (0,68 kg) de maneb Manzate[®]-D contenidas en una bolsa de cartelas (5,5" (139,7 mm) de anchura plana x 10" (254 mm) de altura) de papel kraft/polietileno/lámina metálica.

25

9. Se repite el Ejemplo 8 sustituyendo el maneb Manzate[®]-D por el fungicida Manzate[®]-200.

1 10. Se preparan unos paquetes en almohada remose-
llados (6,375" (161,9 mm) de anchura plana x 14" (355,6 mm)
de altura), de acuerdo con el Ejemplo 2, se llena cada uno
de ellos con 1,25 libras (0,57 kg) de benomyl Benlate[®],
5 se entierran en 7,5 libras (3,40 kg) de Manzate[®]-D conte-
nido en una bolsa de cartelas de papel kraft /polietileno/-
lámina metálica (11" (279,4 mm) de anchura plana x 20"
(508 mm) de altura).

10 11. Se repite el Ejemplo 10, sustituyendo el maneb
Manzate[®]-D por el fungicida Manzate[®]-200.

15 Todos los paquetes de los Ejemplos 5 a 11 se enveje-
cen en una estufa durante 21 días a 45°C. Después se abre
un paquete de cada ejemplo. El análisis químico del pesti-
cida contenido en cada uno de los paquetes abiertos indica
que no se ha producido ningún deterioro de las propiedades
de dispersión ni del poder pesticida como consecuencia del
envejecimiento.

20 Todos los paquetes duplicados restantes de cada uno
de los Ejemplos 5 a 11 se equilibran a 10°C y después se de-
jan caer desde una altura de 4 pies (121 cm) con su lado
plano hacia abajo. No se produce ninguna rotura en este
ensayo de caída.

25 Después del ensayo de caída, el contenido de los pa-
quetes de papel kraft/polietileno/lámina metálica de los
Ejemplos 5 a 9 se somete al Ensayo II A, dando los siguientes

1 resultados.

TABLA I

		Tiempo en minutos.de		
	<u>Ej.</u>	<u>Ruptura</u>	<u>Libera- ción</u>	<u>Disolución com- pleta</u>
5	5	1,2	1,0	10,5
	6	0,6	1,1	8,0
	7	1,0	1,5	10,0
	8	2,4	3,0	11,9
10	9	2,5	3,1	11,9

EJEMPLO 12

Ensayos de embalaje auxiliares

Un filme preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se
somete a los ensayos normalizados (V A, B y C, para dar
los siguientes resultados:

15

TABLA II

	Alargamiento*	143/173 %
	Módulo de tracción*	131.600/61.500 psi (9251-4323 kg/cm ²)
	Límite elástico*	3100/3000 psi (218-211 kg/cm ²)
20	Resistencia a la tracción*	9300/4300 psi (654-302 kg/cm ²)
	Número de ciclos de flexión bajo ten- sión*	730/860
	Coefficiente de desli- zamiento	0,23

25

* Dirección de la máquina/dirección transversal.

1

EJEMPLO 13

Se alimentan a una mezcladora de cinta los siguientes componentes (calculados sobre 100 partes en peso de mezcla resinosa):

5

50 partes de Gelvatol [®] 20-30 (un alcohol polivinílico de bajo peso molecular, con una viscosidad entre 4 y 6 cps y un grado de hidrólisis entre 85,5 y 88,7 moles por ciento); 35 partes de Gelvatol [®] 20-60 (un alcohol polivinílico de peso molecular medio con una viscosidad entre 21 y 25 cps y un grado de hidrólisis entre 85,5 y 88,7 moles por ciento); 15 partes del copolímero del Ejemplo 1; 25 partes del polietilenglicol Carbowax 400 [®]; 1 parte de silicoaluminato sódico hidratado Zeolex [®] 23-A; 0,1 partes de estearato cálcico y 5 partes de agua (pulverizada sobre la mezcla sólida mientras se combina en la mezcladora de cinta).

10

15

20

La mezcla en polvo anterior se introduce en una extruidora por fusión de husillo doble (Werner and Pfleiderer Corp., Waldwick, N.J.) con una L/D 44/1, husillos co-rotacionales con una configuración del husillo mezclador con varios bloques de amasado, 5 secciones del tambor en el que las dos secciones más próximas a la matriz son evacuadas a la atmósfera y una matriz con 3 agujeros de 3/16" (4,76 mm) de diámetro.

25

Las condiciones de extrusión son las siguientes: tem-

1 peraturas del tambor-matriz de 185-230°C a 280 rpm, una ve-
locidad de producción de 154 libras (69,8 kg) por hora y
una presión resultante de 0-25 psi (0-1,8 kg/cm²).

5 Las granzas preparadas de acuerdo con este ejemplo
se introducen en una extruidora por fusión Wellex Low Boy
(Wellex, Inc., Bluebell, Pa), con un husillo corriente de
2,5" (63,5 mm) de diámetro y una cabeza mezcladora Maddox,
una L/D de 30/1, equipada con un juego de tamices de núme-
ro de malla 40/80/80 y una matriz anular Victor de 6"
10 (152,4 mm) de diámetro con la luz colocada a 30 mils
(0,762 mm).

Las condiciones de extrusión para preparar el filme
soplado fueron: temperaturas del tambor-matriz de 165-205°C
a 60 rpm, una temperatura del fundido de 200-215°C y una
15 presión entre 3300 y 5300 psi (232 y 373 kg/cm²) a una
velocidad de producción de 100 libras (45,4 kg) por hora.

La extrusión del filme soplado se realizó utilizan-
do 6000 libras (2722 kg) de granza alimentada por su pro-
pio peso. El extruído que salía de la matriz verticalmen-
te y hacia arriba en forma de tubo grueso, se solidificó
20 mediante un collar de aire que hacía incidir aire sobre
el tubo. Unas barras-guía cruzadas ajustables centraban
el tubo; el aire salía de los agujeros de las barras pa-
ra formar un colchón sobre el que se deslizaba el tubo.
25 El tubo se infló con aire, se aplastó gradualmente a tra-

1 vés de un bastidor de radios en ángulo y después se sujetó
mediante rodillos para dar una anchura plana de 15-19"
(381-483 mm) de tubo aplastado.

5 El tubo aplastado resultante se trasladó mediante
rodillos a la sección de arrollamiento a una velocidad de
recogida de 40-60" (101,6-152,4 cm)/minuto. El grado en
el que se infla el tubo antes de agarrarlo y la velocidad
de recogida se controlaron para dar un espesor medio de la
pared en el tubo aplastado de 1,5-2,0 mils (0,0381-0,0508
10 mm) al 92 % de rendimiento basado en el peso del polímero
alimentado a la extruñidora de filme. El tubo aplastado
fué hendido doblemente mediante cuchillos fijos, deslaminado
y arrollado en línea para dar 2 rollos anchos de filme de
13,75" (349,2 mm) de anchura.

15 A partir del filme se produjeron "paquetes en almo-
hada" por la técnica descrita en el Ejemplo 5. Sin embargo,
estos paquetes en almohada se llenaron con 0,5-1,5 libras
(0,22-0,68 kg) de benomyl Benlate [®] y como la operación
de embalaje tuvo lugar a lo largo de un periodo de varios
20 días, la humedad relativa varió entre 30 y 60 % durante
esta operación. En estas condiciones, las características
de alineación sobre los rodillos, deslizamiento sobre el
collar formador y tubo formador y termosellado fueron me-
25 jores que las del control, como en el caso del Ejemplo 2.

1 Los envases formados de acuerdo con este ejemplo se
utilizaron en regiones cítricas en equipos convencionales
de mezclado y aspersión. Las bolsas solubles de 1,5 libras
(0,68 kg) se envolvieron en bolsas de cartelas de papel
5 kraft/polietileno/lámina metálica que sobrevivieron al
transporte en tiempo frío a través del país. Como resulta-
do de ello, fueron introducidas intactas en los tanques de
aspersión sin exposición al polvo de los operarios. A unas
temperaturas del agua de 66-76°F (19-24°C), los envases se
10 disolvieron completamente a una velocidad suficientemente
rápida para que no se produjeran retrasos en las operacio-
nes convencionales de mezcla. Los grados de solubilidad
resultaron bastante aceptables incluso con la adición de
una amplia variedad de coadyuvantes del tanque y de otros
15 pesticidas, incluidos aceites de aspersión, sales metáli-
cas, maneb, fungicida Manzate[®]-200, metomyl y similares.
Se utilizaron diversos tanques mezcladores de 300 a 1000
galones (1135 a 3785 litros) con agitación mecánica o de-
rivada (dispensando solamente 10 galones (37,8 litros) por
20 minuto). La aspersión con las mezclas del tanque se comen-
zó en 1,2-3,5 minutos sin que se formaran residuos en los
tamices o boquillas ni se obturaran éstos a causa de trozos
de filme sin disolver.

25 El ensayo en tanque de aspersión II A dió un tiempo
de ruptura de 0,5 minutos, un tiempo de liberación de 1,1

1 minutos y el ensayo se completó en 11,5 minutos. El ensayo
con disco de filme II B, modificado en el sentido de utili-
zar agua a 25°C en un vaso de precipitados de 1 litro, con
una velocidad de agitación tal que se formaba un remolino
5 de 4 cm de profundidad, se realizó sobre discos con un
espesor de 1,8 mils (0,045 mm) dando un tiempo de caída de
0,3 minutos y un grado de solubilidad final de 3,9 minutos/
mil. El ensayo normalizado II B dió un grado de solubilidad
de 15 minutos/mil a 4°C. Cuando se sometieron al ensayo de
10 resistencia a la caída del envase mojado (IV C), los enva-
ses solubles en agua permanecieron intactos a -15°C y cuan-
do se sometieron al ensayo de resistencia a la caída del
envase seco (IV D), los envases solubles en agua permane-
cieron intactos a 0°C.

15

EJEMPLOS 14 y 15

Se prepararon dos composiciones idénticas a la del
Ejemplo 13 a excepción de que, en cada una de ellas, se
emplearon 0,05 partes de estearato cálcico y en el Ejemplo
14, se utilizó una parte del agente tensoactivo Pluronic[®]
20 F 108 y en el Ejemplo 15, se utilizó una parte del agente
tensoactivo Plurafac[®] A 24. El Pluronic[®] F 108 está cons-
tituido por unas escamas en cuya composición entra un 80 %
de grupos polioxietileno y un 20 % de grupos polioxipropi-
25 leno y con un peso molecular aproximado de 16250. El
Pluronic[®] F 108 es vendido en los Estados Unidos por la

1 BASF Wyandotte Corporation. El Plurafac [®]A 24 es un alcohol oxialquilado alifático primario, de cadena lineal, con un índice EHL (equilibrio hidrófilo/lipófilo) de 6.

5 El Plurafac [®]A 24 es vendido en los Estados Unidos por la BASF Wyandotte Corporation.

10 Ambas composiciones se grancearon en un granceador Werner y Pfleiderer, similar al del Ejemplo 13, pero con un husillo de 28 mm de diámetro, una L/D de 28/1 y un troquel con dos agujeros de 3/16" (4,76 mm) de diámetro. En el Ejemplo 14, las temperaturas del tambor-matriz fueron de 49-239°C, una temperatura del fundido de 257°C y una velocidad de producción de 4 libras (1,81 kg) por hora a 250 rpm. En el Ejemplo 15, las temperaturas del tambor-matriz fueron de 85-239°C, una temperatura del fundido de 261°C, una velocidad de producción de 17 libras (7,71 kg) por hora a 250 rpm y 250 psi (17,5 kg/cm²). Se utilizaron dos secciones de tambor en la granceadora, estando evacuada a la atmósfera la más próxima a la matriz.

20 Se preparó un filme soplado por extrusión por fusión, en ambos ejemplos, utilizando una extruidora de un solo husillo Killion (Killion Extruders, Inc., Verona, N.J.) con un husillo de compresión gradual de 1" (25,4 mm) de diámetro y una L/D de 20/1, equipado con una matriz anular de 3/4" (19,0 mm) de diámetro y una separación entre labios de 15 mils (0,381 mm). Las temperaturas del tambor-matriz

25

1. fueron de 140-230°C (Ejemplo 14) y 100-250°C (Ejemplo 15);
las temperaturas del fundido fueron de 235°C (Ejemplo 14).
y 228°C (Ejemplo 15) a 45 rpm (Ejemplo 14) y 48 rpm (Ejem-
5 plo 15), con una presión de 700 psi (49 kg/cm²) (Ejemplo 14)
y 700-800 psi (49-56 kg/cm²) (Ejemplo 15). Se produjo un tu-
bo aplastado con una anchura plana de 3-4" (76,2-101,6 mm)
y un espesor entre 1 y 3 mils (0,0254-0,0762 mm).

En ensayo normalizado II B dió un tiempo de caída de
0,15 minutos y un grado de solubilidad final de 2,3 minu-
10 tos/mil para un disco de 2,2 mils (0,055 mm) de espesor pa-
ra el Ejemplo 14 y un tiempo de caída de 0,8 minutos y un
grado de solubilidad final de 2,7 minutos/mil para un dis-
co de 1,25 mils (0,031 mm) de espesor para el Ejemplo 15.
Los filmes de los dos Ejemplos 14 y 15 pasaron el ensayo de
15 resistencia a la caída del envase húmedo (IVC) a -15°C y
ambos pasaron el ensayo de resistencia a la caída en seco
(IV D) a 0°C.

EJEMPLO 16

20 Se repitieron las operaciones de granceado y extru-
sión de filme soplado en un equipo similar al de los Ejem-
plos 14 y 15, empleando composiciones que contenían 45 par-
tes de dicho alcohol polivinílico de bajo peso molecular,
35 partes de dicho alcohol polivinílico de peso molecular
medio, 20 partes de dicho copolímero, 25 partes de dicho
25 polietilenglicol, 1 parte de dicho silicoaluminato sódico

1 hidratado y 0,02 partes de estearato cálcico. Las tempera-
turas del tambor-matriz fueron de 100-250°C; la temperatura
del fundido fué de 250°C y el husillo funcionó a 250 rpm;
5 la presión fué de 25 psi (1,7 kg/cm²) y la producción fué
de 3 libras/hora (1,36 kg/h). El ensayo de solubilidad del
disco de filme realizado a 25°C dió un tiempo de caída de
0,55 minutos y un grado de solubilidad final de 1,7 minu-
tos/mil para un disco con un espesor de 2,0 mils (0,0508 mm).

EJEMPLOS 17 a 19

10 Se obtuvieron unos filmes soplados utilizando un hu-
sillo individual del tipo de polietileno de compresión gra-
dual (diámetro del tambor: 2" (50,8 mm), modelo 1027 Hartig
(relación 7,69, L/D = 20/1; Hartig Machine Co., Hillside,
15 N.J.) equipado con una matriz de filme anular de 4"
(101,6 mm) de diámetro. Los filmes se soplaron a partir de
alimentaciones mezcladas en cinta de las siguientes compo-
siciones:

20

TABLA III

Ej.	Mezcla resinosa		Copolímero del Ej. 1	Plastificante
	20-30 (% en peso)	20-60 (%) en peso)		
17	50	35	15	Partes en peso por 100 partes en peso de mezcla resinosa de Carbowax 400 [®] (PEG)
18	55	35	10	20
19	50	40	10	20

25 Las temperaturas del tambor-matriz fueron de 175-225°C,

1 las temperaturas del fundido de 233-243°C, una velocidad del husillo de 55-67 rpm y presiones de 1150-1500 psi (80,8-105 kg/cm²).

5 Se prepararon unos paquetes en almohada termosellados a partir de los filmes de los Ejemplos 17 a 19, conteniendo 8 onzas (226,4 g) de metomyl Lannate[®] 90 WD. Los paquetes se equilibraron al 54 % de humedad relativa y después se introdujeron en una envoltura impermeable a la humedad constituida por papel kraft/lámina metálica/polietileno
10 y la envoltura se selló térmicamente. Estos paquetes se cargan en cada uno de los cuatro compartimientos de una caja de cartón y todo el sistema se enfría a -6°C. Después la caja llena se deja caer tres veces (una vez sobre la base y una vez sobre dos de los lados de la caja) desde una altura de
15 4 pies (121 cm) sobre un piso de hormigón. Cuando se abrieron las envolturas se observó que los paquetes solubles en agua fría estaban intactos. Un filme de control extruído por fusión, preparado a partir de 100 partes en peso de Gelvatol 20-30, 16 partes en peso del polietilenglicol Carbowax[®] 400, 1 parte en peso del silicoaluminato sódico hidratado Zeolex[®]
20 23 A (agente de deslizamiento) y 0,15 partes en peso de estearato magnésico, produjo paquetes rotos cuando se sometió a dicho ensayo de caída.

25

1

EJEMPLOS 20-21

Se prepararon filmes por colada acuosa de las siguientes composiciones (calibre 1,5 mils, 0,038 mm):

TABLA IV

5

Elvanol [®]		Copolímero del Ejemplo 1 (% en peso)	PEG 400
51-05 G (% en peso)	52-22 (% en peso)		
50	35	15	0 partes en peso
50	50	-	20 partes en peso

10

Unos paquetes en almohada termosellados (2,5 x 3" de dimensiones planas, 63,5 x 76,2 mm) de estos filmes, conteniendo 10 g del fungicida benomyl Benlate [®], se enterraron en el fungicida maneb Manzate [®] D contenido dentro de vasijas de vidrio. Las vasijas llenas se envejecieron en una estufa a 45°C durante 21 días y después se sacaron. No se produjo ningún deterioro de las propiedades de dispersión ni de la proporción de ingrediente activo para ninguno de los fungicidas Benlate [®] o Manzate [®].

15

20

Unas secciones de filme de 0,2 mils (0,0508 mm) de espesor procedentes de los envases envejecidos, sometidas al ensayo de grado de solubilidad en agua fría con un disco de filme (Ensayo normalizado II B), dieron un tiempo de caída de 0,3 a 0,35 minutos y un grado de solubilidad final de 0,7 a 1,0 minutos/mil.

25

1

EJEMPLOS 22-23

Los Ensayos normalizados II A, II B, IV C y IV D se realizaron sobre filmes no envejecidos de los Ejemplos 20 y 21 y en paquetes preparados a partir de los mismos, dando los siguientes resultados:

5

10

15

20

25

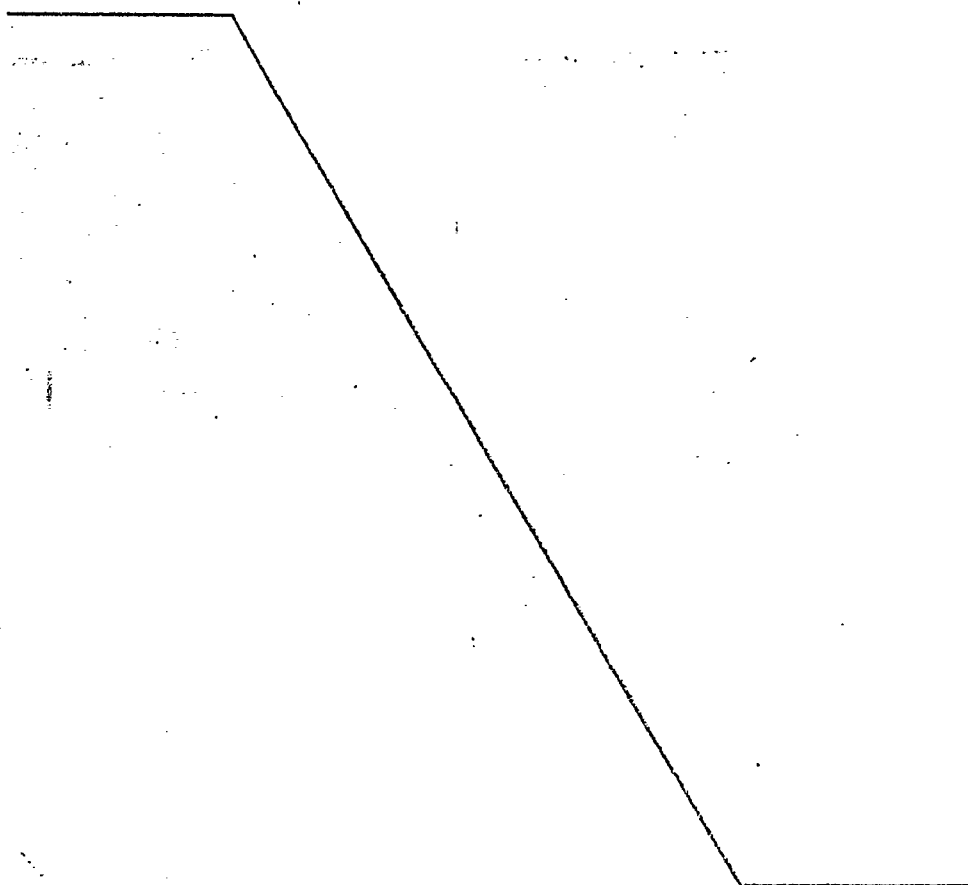


TABLA V

Ej.	II A (minutos)		Disolución completa		II B	
	Ruptura	Liberación	Disolución completa	Tiempo de caída (minutos)	Minutos/mil	Mils (mm)
22	0,35	0,6	7,0	0,35	0,64	2,2 (0,055)
23	0,4	1,8	10,0	0,26	0,3	1,75 (0,044)

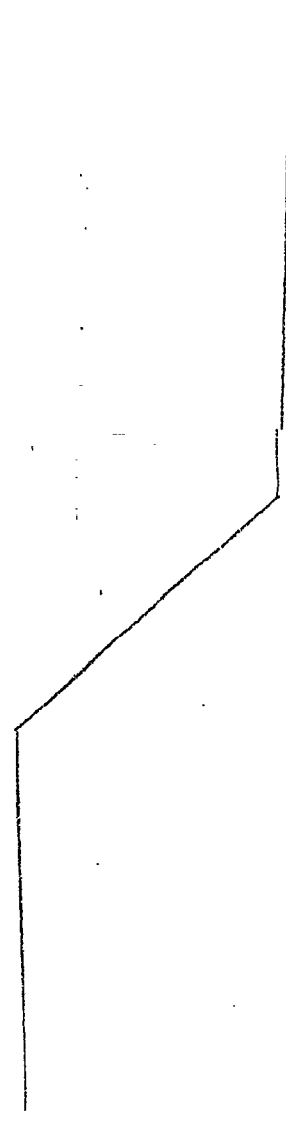
III A

Gramos/10 minutos

IV C

IV D

Ej.	Gramos/10 minutos	IV C	IV D
22	2,0	-6°C: pasa	10°C: pasa
23	2,5	-15°C: falla -6°C: pasa	25°C: pasa



1

5

10

15

20

25

1

5

II A (minutos)			
Ej.	Ruptura	Liberación	Disolución completa
22	0,35	0,6	7,0
23	0,4	1,8	10,0

10

Ej.	III A	IV C	IV
	Gramos/10 minutos		
22	2,0	-6°C: pasa	10°C: pasa
23	2,5	-15°C: falla -6°C: pasa	25°C: pasa

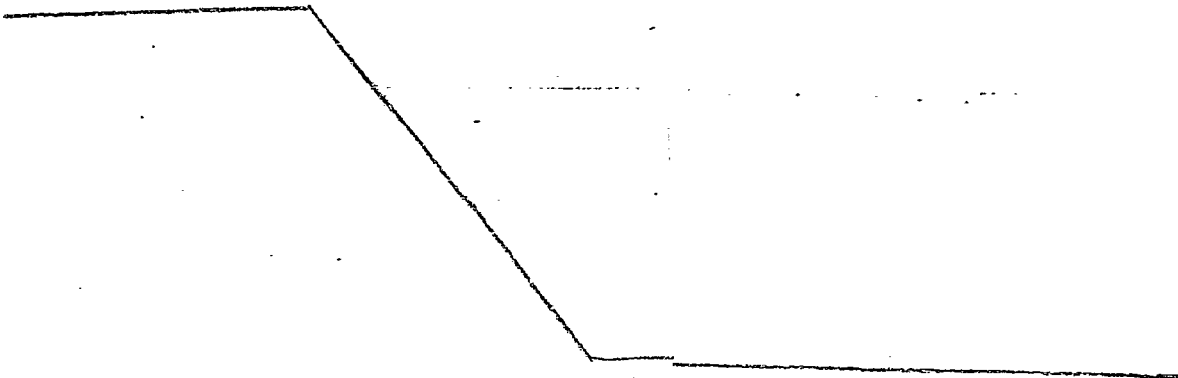
20

25

TABLA V

<u>II A (minutos)</u>			<u>II B</u>		
<u>hora</u>	<u>Liberación</u>	<u>Disolución completa</u>	<u>Tiempo de caída (minutos)</u>	<u>Minutos/mil</u>	<u>Mils (mm)</u>
0,35	0,6	7,0	0,35	0,64	2,2 (0,055)
0,4	1,8	10,0	0,26	0,3	1,75 (0,044)

<u>A</u>	<u>IV C</u>	<u>IV D</u>
0	-6°C: pasa	10°C: pasa
	-15°C: falla	
5	-6°C: pasa	25°C: pasa



1

EJEMPLOS 24 a 29

Se prepararon unos filmes por colada acuosa a partir de las siguientes composiciones (partes en peso sobre 100 partes en peso de mezcla resinosa):

5

TABLA VI

Ej.	Elvanol [®]		Copolímero del Ej. 1	PEG 400	Coadyuvante
	51-05 G	52-22			
24	55	35	10	20	-
25	50	40	10	20	-
26	45	35	20	20	-
27	50	35	15	15	-
28	50	50	-	20	1 óxido de poli- etileno*
29	45	40	15	20	-

10

15

* Poliox[®] WRPA-3154 (alto peso molecular) de Union Carbide.

Los ensayos normalizados II B, III A, IV C y IV D se realizaron sobre filmes de los Ejemplos 24 a 29 y envases preparados a partir de los mismos, dando los siguientes resultados:

20

25

TABLA VII

Ej.	II B		III A		IV C	IV D
	Tiempo de caída (minutos)	Minutos/mil	Mils (mm)	g/10 min.		
24	0,15	0,39	1,0 (0,025)	1,3	-6°C: pasa -15°C: falla	25°C: pasa
25	0,1	0,5	1,0 (0,025)	1,6	-6°C: pasa	25°C: pasa
26	0,12	0,4	1,25 (0,031)	1,8	-15°C: pasa	0°C: pasa
27	0,27	0,8	1,3 (0,033)	1,5	-15°C: pasa	0°C: pasa
28	0,1	0,85	1,0 (0,025)	2,4	-6°C: pasa	-
29	0,2	0,4	1,0 (0,025)	1,8	-6°C: pasa	10°C: pasa

1

5

10

15

20

25

1

5

II B

<u>Ej.</u>	<u>Tiempo de caída (minutos)</u>	<u>Minutos/ mil</u>	<u>Mi</u>
24	0,15	0,39	1
25	0,1	0,5	1
26	0,12	0,4	1
27	0,27	0,8	1
28	0,1	0,85	1
29	0,2	0,4	1

10

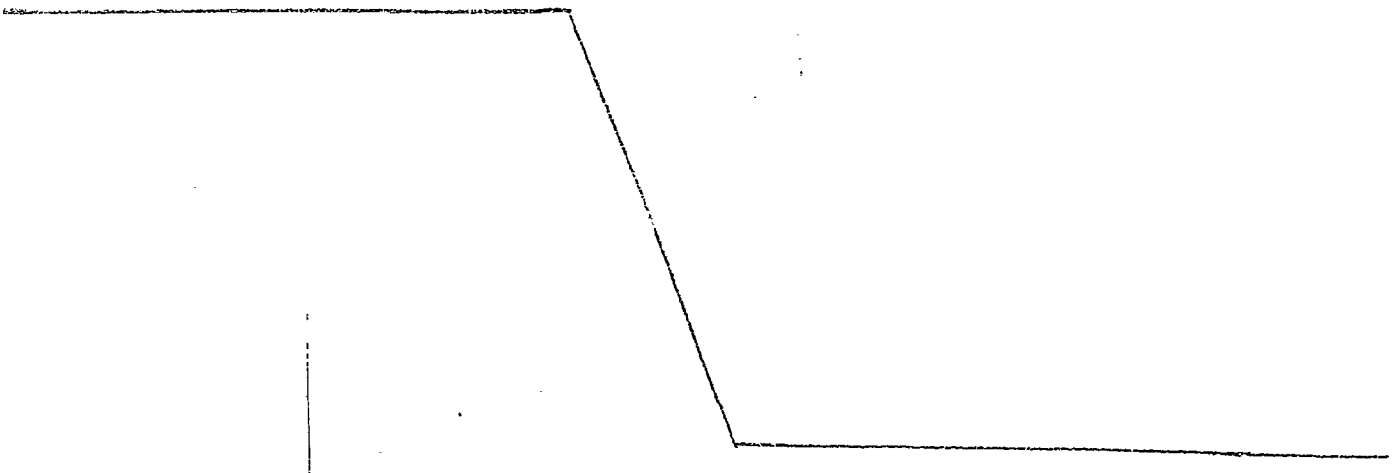
15

20

25

TABLA VII

Peso de caída (minutos)	II B		III A	IV C	IV D
	Minutos/ mil	Mils (mm)	g/10 min.		
0,15	0,39	1,0 (0,025)	1,3	-6°C: pasa -15°C: falla	25°C: pasa
0,1	0,5	1,0 (0,025)	1,6	-6°C: pasa	25°C: pasa
0,12	0,4	1,25 (0,031)	1,8	-15°C: pasa	0°C: pasa
0,27	0,8	1,3 (0,033)	1,5	-15°C: pasa	0°C: pasa
0,1	0,85	1,0 (0,025)	2,4	-6°C: pasa	-
0,2	0,4	1,0 (0,025)	1,8	-6°C: pasa	10°C: pasa



1 El Ensayo normalizado II A se realizó sobre paquetes formados a partir del filme del Ejemplo 27, dando un "tiempo de ruptura" de 0,6 minutos, un "tiempo de liberación" de 1,7 minutos y un tiempo de disolución total de 13,5 minutos.

5 EJEMPLOS 30 y 31

Se prepararon unos filmes por colada acuosa a partir de las siguientes composiciones (partes en peso sobre 100 partes en peso de la mezcla resinosa):

TABLA VIII

10

Ej.	Gelvatol [®]		Copolímero del Ej. 1	PEG 400
	20-30	20-60		
30	40	50	10	20
31	50	35	15	25

15

Se realizaron los Ensayos normalizados II A, II B, III A, IV C y IV D sobre los filmes de los Ejemplos 30 y 31 y sobre envases preparados a partir de los mismos, dando los siguientes resultados:

20

25

TABLA IX

Ejemplo	II A (minutos)		II B			Mils (mm)
	Ruptura	Liberación	Disolución completa	Tiempo de caída (minutos)	Minutos/mil	
30	0,25	0,85	6,0	0,45	1,1	1,4 (0,035)
31	0,35	0,92	8,0	0,3	0,8	1,75 (0,044)

Ejemplo	III A	IV C	IV D
	g/10 minutos		
30	2,6	-15°C: pasa	0°C: pasa
31	3,8	-15°C: pasa	0°C: pasa

1

5

10

15

20

25

1

5

<u>Ejemplo</u>	<u>II A (minutos)</u>		<u>D</u> <u>c</u>
	<u>Ruptura</u>	<u>Liberación</u>	
30	0,25	0,85	
31	0,35	0,92	

10

<u>Ejemplo</u>	<u>III A</u>
	<u>g/10 minutos</u>
30	2,6
31	3,8

15

20

25

TABLA IX

<u>II A (minutos)</u>			<u>II B</u>		
<u>Ruptura</u>	<u>Liberación</u>	<u>Disolución completa</u>	<u>Tiempo de caída (minutos)</u>	<u>Minutos/mil</u>	<u>Mils (mm)</u>
0,25	0,85	6,0	0,45	1,1	1,4 (0,035)
0,35	0,92	8,0	0,3	0,8	1,75(0,044)

III A
g/10 minutos

2,6

3,8

IV C

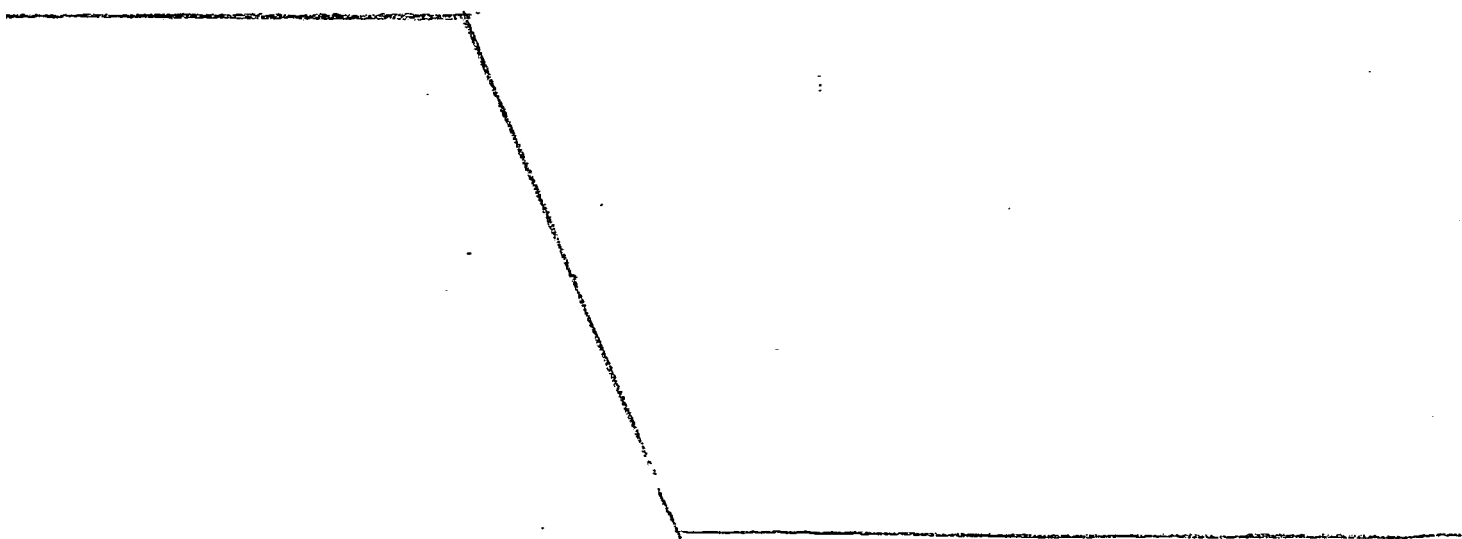
-15°C: pasa

-15°C: pasa

IV D

0°C: pasa

0°C: pasa



1

con la condición de que, cuando R es $\begin{array}{l} \text{R} \\ \diagup \\ \text{-HC} \\ \diagdown \\ \text{COO-alquilo,} \end{array}$

A y A' son ambos H; R' es H o $-\text{CH}_3$ y el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

5

cuyo copolímero tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 60 cps y un grado de hidrólisis comprendido entre 95 y 100 moles por ciento; (ii) como plastificante, de 10 a 30 partes en peso de un polietilenglicol por cada 100 partes en peso de dicha mezcla resinosa, teniendo este polietilenglicol un peso molecular promedio comprendido entre 285 y 420, cuyo procedimiento se caracteriza porque comprende:

10

a) formar una mezcla mediante combinación de los ingredientes mencionados en un proceso de fundición o en forma pulverulenta, y

15

b) formar una película mediante extrusión de la mezcla y enfriamiento para dar la película, u opcionalmente, extruir por fusión la composición, enfriar y cortar en forma de granzas, extruir por fusión las granzas y enfriar para dar la película.

20

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio comprendido entre 380 y 420.

25

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha combinación resinosa está constituida esencialmente por 40 a 55 partes en peso de dicho alcohol polivinílico de bajo peso molecular, 25 a 50 partes en peso de dicho alcohol polivinílico de peso molecular medio y 10 a 20 partes en peso de dicho

1 copolímero.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el plastificante citado se encuentra en una proporción comprendida entre 15 y 25 partes en peso del mismo por 100 partes en peso de la mezcla resinosa citada.

5 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el polietilenglicol tiene un peso molecular promedio comprendido entre 380 y 420.

10 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la combinación resinosa está constituida esencialmente por 40 a 50 partes en peso del alcohol polivinílico de bajo peso molecular; 30 a 45 partes en peso del alcohol polivinílico de peso molecular medio y 15 a 20 partes en peso del copolímero citado.

15 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el polietilenglicol tiene un peso molecular promedio comprendido entre 380 y 420.

20 8. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el plastificante se encuentra en una proporción comprendida entre 20 y 25 partes en peso del mismo por 100 partes en peso de dicha mezcla resinosa.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el polietilenglicol citado tiene un peso molecular promedio comprendido entre 380 y 420.

25 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la composición que contiene 5 partes en peso o menos de un

1 coadyuvante por 100 partes en peso de dicha mezcla resinosa.

11. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION ADECUA-
DA PARA USO EN LA PREPARACION DE FILMES SOLUBLES EN AGUA FRIA.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de sesenta y ocho pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Agosto de 1977

BERNABO UNGRIA

D.P.

10

15

20

25