



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 149**

51 Int. Cl.:
B65D 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06806705 .7**

96 Fecha de presentación : **08.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1973791**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Unidad de empaque.**

30 Prioridad: **19.01.2006 DE 10 2006 002 864**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.04.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Mühlhausen, Hans-Georg y**
Nachtsheim, Markus

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 149 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

Unidad de empaque

La presente invención comprende un empaque que consiste en un recipiente para productos y un dispositivo dispuesto en dicho recipiente para alojar las porciones de aditivos.

5 Estado actual de la técnica

Hace tiempo que existe la necesidad de individualizar productos acorde a la necesidad del cliente, o de permitir que el cliente los pueda individualizar en cierta medida. Un medio especialmente adecuado para la individualización de un producto es su empaque, ya que conforma el vínculo entre el consumidor y el producto.

10 Por ello se desea acoplar los medios de individualización o de otra funcionalización de un producto directamente al empaque de un producto.

15 Especialmente en el sector del perfumado de productos, por ejemplo, en el caso de limpiadores, detergentes y similares, aún es usual comercializar toda la unidad de venta con un aroma determinado. Pero a menudo el usuario desea que para las diferentes áreas de aplicación el producto de limpieza libere un aroma distinto. Por ejemplo, se desea que un limpiador para baño libere una fragancia más intensa que en el área de la vivienda, en donde las fragancias intensas se consideran más bien molestas. Hasta ahora ha sido necesario, por ello, utilizar una gran cantidad de limpiadores especiales con las fragancias correspondientes, aunque las preparaciones de acción limpiadora son, respectivamente, iguales o, al menos, muy similares.

20 Precisamente en el caso de preparaciones de limpieza muy agresivas existe además el problema de que los componentes agresivos de limpieza también descomponen las sustancias aromatizantes presentes en las preparaciones, por lo que sólo presentan una estabilidad de almacenamiento reducida.

Además de la preparación de productos perfumados individualmente, existe otra necesidad, la de que un empaque de producto esté configurado de modo tal que el aroma del producto contenido en el empaque sea perceptible olfatométricamente.

25 Finalmente, los empaques también se funcionalizan cada vez más de tal manera que en el empaque estén dispuestos elementos aromatizadores, que liberan una determinada fragancia al entorno de dicho empaque y de este modo asumen la función adicional de un aromatizador de ambiente.

Para la división en porciones de productos es usual la utilización de empaques blíster, por ejemplo, en el sector de preparación de medicamentos. En este caso, se embalan las dosificaciones individuales de medicamentos, por ejemplo, en forma de comprimidos, en cámaras individuales de un empaque blíster.

30 Usualmente, dicho empaque blíster consiste en un primer elemento plano, en el cual están formadas numerosas cavidades individuales, usualmente en forma de escudilla, y separadas entre sí, para alojar las dosificaciones de producto y un segundo elemento plano unido en su superficie con el primer elemento plano y que cierra las cavidades.

35 Habitualmente, el primer elemento plano, en el cual están realizadas las cavidades, consiste en una pieza de lámina plástica en la cual se realizaron las cavidades, por ejemplo, por embutición profunda.

El segundo elemento plano, que cierra las cavidades, consiste en un material lo suficientemente rígido para evitar una apertura involuntaria, pero que se abre aplicando una presión correspondiente, por ejemplo, mediante la presión con el pulgar o el rasgado de la película con la uña. A través de la presión sobre una cámara del empaque blíster se ejerce presión sobre el producto que se halla en la cámara, que de ese modo atraviesa finalmente la película inferior.

40 Un empaque blíster también puede estar constituido de modo tal que el segundo elemento plano, que cierra las cavidades, esté conformado de modo tan resistente que las cavidades en forma de escudilla del primer elemento plano se abran a través de la presión ejercida y el segundo, que cierra las cavidades, permanezca inalterado.

45 Por la memoria DE4239082 se conoce la utilización de tales empaques blíster para sustancias que liberan fragancias. El empaque blíster consiste en este caso en múltiples cámaras llenas de aromatizantes, en donde la cara posterior del empaque blíster está provisto de una capa adhesiva que se pueda adherir a una prenda de vestir o sobre la piel humana.

La desventaja de esta solución es que el empaque blíster no se puede unir de manera definitiva a un objeto portante. El empaque blíster siempre puede ser separado completamente del objeto portante, por ejemplo, de la piel humana. Pero sobre todo para empaques de venta, esto no es deseable y significa una desventaja ya que el empaque blíster puede salir del envase de venta de manera involuntaria, por ejemplo, si falla el adhesivo, o puede ser extraído con una intencionalidad maliciosa.

Además, el producto no puede ser liberado de las cavidades en forma de escudilla del empaque blíster a través de la destrucción de la película inferior, ya que esta película inferior está adherida en toda su superficie al objeto portante, como se define en la memoria DE4239082. Por ello, en la rotura de la cavidad en forma de escudilla para la liberación de una porción de producto, no se puede evitar que dicho producto entre en contacto con las manos del usuario. Para muchas utilizaciones, por ejemplo, en el caso de la dosificación de sustancias limpiadoras o de aceites aromatizantes altamente concentrados no es deseable que esto ocurra.

Por la memoria WO2004/084660 se conoce el proceso por el cual las sustancias que liberan fragancias se disponen en una tapa de cierre de un recipiente. En este caso, en una cámara de la tapa de cierre se encuentran las sustancias que liberan fragancias, asimismo, dicha cámara está sellada con una película que puede ser retirada para el uso de la tapa aromatizante, de modo que la fragancia se pueda liberada de la tapa de cierre al entorno. La desventaja de esta solución es el cierre comparativamente grande y, con ello, una forma poco manipulable para el usuario. Gracias a que el volumen interno del cierre está prácticamente totalmente lleno de una sustancia aromática, prácticamente no se cuenta ya con un volumen de dosificación, de modo que el cierre en general no se puede utilizar como dosificador, como, por ejemplo, en el caso de tapas de suavizantes o limpiadores de piso. El tamaño de construcción necesariamente mayor en comparación con los cierres usuales también aumenta el espacio de almacenamiento de un recipiente equipado de ese modo, lo cual implica necesariamente mayores costos de logística.

La memoria CA983437 publica un recipiente para aplicaciones médicas, en las cuales es necesario alojar una dosis prescrita de un comprimido o una cápsula junto con un líquido. Para ello, un recipiente acorde a la memoria CA983437 cuenta con elementos para el alojamiento de dosis individuales en las paredes exteriores del recipiente. Estas son cavidades en la pared externa, en las que se pueden introducir o colocar las dosis individuales. Las dosis dispuestas en las cavidades se fijan luego con una cinta adhesiva en dichas cavidades. Para extraer una dosis se puede levantar y retirar la cinta adhesiva, de modo que se libera una dosis y puede ser extraída de la profundidad de la pared externa del recipiente.

Dicha solución presenta la desventaja de que la elaboración de un recipiente correspondiente es costosa y técnicamente compleja. Además, se requieren superficies grandes, lo cual limita considerablemente el espacio para etiquetas de publicidad y descripción. También por este motivo el aspecto general del recipiente recibe una influencia notablemente negativa. Otra desventaja de esta solución es que no permite la dosificación y extracción de preparaciones en pasta o en gel.

La memoria WO2004/084954A2 presenta una botella con una estructura dispuesta en la abertura de la botella que comprende las cavidades para el alojamiento de fragancias. La desventaja de esta solución es que las cavidades no se pueden retirar individualmente de la estructura y por ello sólo permiten la liberación de la fragancia en el entorno inmediato de la botella.

Objeto de la invención

Es por ello objeto de la presente invención presentar un empaque de elaboración económica, que permita poner a disposición las unidades embaladas individualmente de aditivos en un recipiente sencillo y de fácil utilización.

El objeto se alcanza, acorde a la invención, a través de una unidad de empaque con las características de la reivindicación 1.

Por unidad de empaque en el sentido de la presente declaración, se entiende la totalidad formada por recipiente, abertura de recipiente y cierre.

El elemento de alojamiento está conformado por un cuerpo esencialmente estable al cual se pueden fijar porciones individuales de aditivos.

Las porciones de aditivos están rodeadas, al menos parcialmente, por un recipiente respectivo, flexible o de forma estable, de modo tal que el aditivo que se encuentra en la porción no se libere involuntariamente. Las porciones de aditivos están unidas de modo separable con el elemento de alojamiento.

Las porciones de aditivos pueden conformadas, por ejemplo, a través de un empaque blíster, un empaque de burbujas o un empaque de contorno, esencialmente flexible, que luego son unidos de manera adecuada al elemento de alojamiento.

- 5 También es posible conformar las porciones de aditivos como un recipiente de forma estable, por ejemplo, un vaso o botellita con cierre, que se puede adherir luego de manera separable a la unidad de empaque.

- 10 El elemento de alojamiento para las porciones de aditivos puede ser fijado al recipiente mediante uniones que el especialista considere adecuadas. La fijación al recipiente se puede realizar, sobre todo, en arrastre de forma, de materia y/o de fuerza, por ejemplo, a través de una o múltiples formas de unión del conjunto de uniones por encastre, uniones velcro, uniones por prensado, por fundido, uniones mediante adhesivos, por soldadura, por soldadura indirecta, por unión por atornillamiento, unión chavetada, unión por apriete o unión por presión.

El contenido de las porciones de aditivos puede consistir, por ejemplo, en uno o múltiples productos iguales o diferentes, por ejemplo, fragancias, sustancias de limpieza, colorantes, tensioactivos, fungicidas, enzimas, sustancias higroscópicas y similares.

- 15 Acorde a un modo de ejecución especial de la presente invención es posible que el recipiente de las porciones de aditivos consista, al menos parcialmente, en un material que permita la emisión difuminada al entorno del producto incluido en las porciones de aditivos. Adicionalmente, en este caso, las porciones de aditivos pueden estar cubiertas por una película de protección adicional que impida, al principio, una liberación del producto al entorno. La película de protección puede ser retirada de una porción de aditivos, por ejemplo, por rasgado o por fricción, de modo que el producto aditivo pueda ser liberado entonces al entorno.

- 20 La presente invención es especialmente adecuada para recipientes de forma estable, como vasos, latas, baldes, barriles, botellas, bidones, jarras, cajas, tambores o tubos, pero también puede ser utilizada para recipientes flexibles como bolsas o sacos.

- 25 En el caso de las latas se puede tratar, especialmente, de latas formadas por estiraje, de latas de apertura rápida, latas con tapa a presión, lata con tapa ajustable, lata con tapa engatillada, lata con tapa engatillada y perforación de llenado, lata plegada, lata embutida, lata con émbolo, lata enrollada, lata con cinta de tirar, lata acanalada, lata telescópica o lata de borde escalonado.

Los barriles pueden ser seleccionados del conjunto de barriles de vientre, barriles de duela, barriles herméticos, tambores para combustible, barriles semiherméticos, barriles con aros de refuerzo, barriles pesados, barril con aros entallados o barril con aros de rodamiento.

- 30 Una botella puede estar ejecutada, por ejemplo, como botella de aerosol, botella transparente, botella para bebidas, especialmente, botellas de ale, botellas Bocksbeutel, botellas de cuello Codd, botella de cuello alargado, botellas Steinie, botellas Stubby, botellas Vichy, botella de cuello ancho, así como botellas Meplat, botellas exprimibles, botellas de goteo, botellas de empaque como, por ejemplo, un frasco.

- 35 Por cajas se entiende, en el sentido de la presente invención, especialmente, cajas plegables, por ejemplo, cajas lineales, cajas pasantes, cajas con fondo de cierre automático, cajas plegables tipo sobre, cajas plegables con forro interno; cajas con solapa de encolado lateral, caja plegable deslizante, caja con base encastrable, cajas plegables con tapa tipo campana, así como cajas con tapa inserta, cajas con ventanas, cajas con tapa, por ejemplo, caja con tapa embutible o caja con tapa con reborde, así como cajas con tapa abatible, cajas con tapa y base separados, cajas deslizables, cajas de lámina de madera, cajas con tapa insertable, cajas portadoras o cajas de envío.

- 40 En el caso de la abertura del recipiente se puede tratar, especialmente, de una tapa hundible, manguito, sobre todo, manguito exterior, así como boquilla o portaválvulas, boquillas de cinta, boquilla de corona de corcho, boquilla perforada, boquilla atornillable, boquilla de extrusión, ojo de barril o piquera.

- 45 El cierre puede ser un elemento de cierre del conjunto de tapas, tapas arrancables, desenrollables, de apertura o rasgado, tapas desmontables, hundibles, insertables, plegables, laminadas, abatibles, tapas de levas, tapas de cierre de bayoneta, tapas acanaladas, con bisagras, deslizables, tapas insertables por deslizamiento, tapas de encastre, tapas de apriete, tapas atornillables, tipo campana, con solapa, lengüetas insertables, tapaderas, tapaderas exteriores, tapaderas internas, tapaderas con cierre, secciones transversales, bitoques, tapones, tapones atornillables, tapón con asa, tapón esmerilado, tapaderas con cierre, tapas de tubos, corchos tipo corona, tapaderas atornillables, tapaderas de protección de válvulas, cápsulas de cierre, cápsulas de botella, cápsulas arrancables, 50 cápsulas de virola y vástagos.

El cierre y/o la abertura del recipiente pueden presentar, opcionalmente, elementos auxiliares para la dosificación y extracción, por ejemplo, una válvula de aerosol, un descargador, una tapa de pulverización, un cabezal de

pulverización, un atomizador, un dispositivo de dosificación, una tapa de dosificación, una boquilla de dosificación o un gotero.

Se entiende por aditivo, en el sentido de la presente invención, una sustancia o mezcla de sustancias, que es adecuada para alcanzar o influir en una característica del producto a través de la mezcla con el producto dispuesto en el recipiente, especialmente, para mejorarla, alcanzarla, subrayarla, debilitarla, acelerar un proceso en el tiempo o ralentizarlo, iniciar una reacción o inhibirla o catalizarla. Asimismo, también se entiende por aditivo una sustancia, o una mezcla de sustancias, que es adecuada para alcanzar o influir en una característica del recipiente, especialmente, al liberación de una fragancia y/o sustancia activa, la adsorción o absorción junto al o en el recipiente.

El aditivo puede comprender, por ejemplo, una o múltiples sustancias del conjunto de las fragancias, blanqueadores, sustancias limpiadoras, disolventes, tensioactivos, colorantes, enzimas, sustancias higroscópicas, retardadores de llama endurecedores, niveladores, reticulantes, agentes de dispersión, espumantes, antiespumantes, purgantes, agentes contra la corrosión, biocidas, ablandantes de agua, conservantes, emulsionantes, estabilizadores, vitaminas, minerales y similares.

A través de la separación espacial realizable gracias a la invención, entre determinadas sustancias activas aditivadas (fragancia, enzimas, blanqueadores, etc.) y el producto en sí, así como las unidades dispuestas directamente junto al recipiente, fraccionables en porciones, es muy sencillo elaborar el producto que se encuentra en el recipiente.

Las porciones de aditivos del elemento de alojamiento pueden comprender productos iguales o diferentes. Se puede pensar, por ejemplo, de disponer sustancias con diferentes fragancias en las porciones de aditivos para permitir diferentes perfumados del contenido del recipiente o del recipiente mismo. Por ejemplo, en el caso de la utilización de un líquido de limpieza de aroma neutro que se mezcla primero con agua para obtener una preparación para limpiar pisos, se puede agregar, a cada preparación para limpiar pisos, una fragancia diferente del elemento de alojamiento para las porciones de aditivos. Esto impide, por un lado, la adecuación olfatométrica a una fragancia determinada, por otro lado, se puede seleccionar un aroma determinado según las necesidades de un espacio de uso determinado (baño, estar, cocina). Para ello no ya no es necesario entonces utilizar otras sustancias de limpieza con un perfume especial, lo cual también es deseable bajo el punto de vista de la ecología y la conservación de recursos.

Otra ventaja fundamental de la presente invención es su obtención simple y por ello, económica. Es posible, por ejemplo, elaborar el elemento de alojamiento para las porciones de aditivos de modo completamente independiente de un recipiente. El elemento de alojamiento para porciones de aditivos se fija luego al recipiente acorde a la propuesta de la presente invención.

El usuario puede quitar el elemento de alojamiento para porciones de aditivos en todo momento, por lo cual el elemento de alojamiento para las porciones de aditivos Acorde a un modo de ejecución preferido de la presente invención también puede ser fijado a otros elementos, más allá del contenedor para producto.

También es posible, por ejemplo, quitar las porciones de aditivos del recipiente tras consumirlos completamente, y disponer un nuevo elemento de alojamiento para porciones de aditivos en el recipiente.

Material portante polimérico

Acorde a un modo de ejecución preferido de la invención, las sustancias aditivas activas están unidas a o se encuentran dentro de un material portante polimérico. De modo especialmente preferido, se unen las fragancias a un material portante polimérico.

Para las partículas que contienen fragancias son adecuados, en general, todos los polímeros o mezclas de polímeros que cumplen con los criterios mencionados en lo que respecta a la temperatura de fusión o de reblandecimiento. En el marco de la presente invención, los sistemas preferidos de liberación de fragancias están caracterizados porque el material portante polimérico contiene, al menos, una sustancia del conjunto que comprende copolímeros de etileno/acetato de vinilo, polietilenos de alta o baja densidad (LDPE, HDPE) o sus mezclas, polipropileno, copolímeros de polietileno/polipropileno, copolímeros en bloque poliéter/poliamida, copolímeros (en bloque) de estireno/butadieno, copolímeros de estireno/isopreno, copolímeros de estireno/etileno/butileno, copolímeros de acrilnitrilo/butadieno/estireno, copolímeros de acrilnitrilo/butadieno, ésteres de poliéter, poliisobuteno, poliisopreno, copolímeros de etileno/etilacrilato, poliamidas, policarbonato, poliéster, poliacrilnitrilo, polimetilmetacrilato, poliuretanos, alcoholes de polivinilo.

El polietileno (PE) es una denominación colectiva de los polímeros que pertenecen a las poliolefinas con agrupamientos del tipo

CH₂-CH₂

como unidades básicas características de la cadena polimérica. Los polietilenos en general se obtienen por polimerización de etileno según dos métodos completamente diferentes, el procedimiento de baja presión y el de alta presión. Los productos resultantes se denominan, con la misma frecuencia, polietilenos de alta presión o polietilenos de baja presión; se diferencian, sobre todo, en su grado de ramificación y, vinculado con ello, con su grado de cristalinidad y su densidad. Ambos procedimientos pueden ser ejecutados como polimerización por solución, polimerización por emulsión o polimerización fases gaseosas.

En el caso del procedimiento de alta presión, se obtienen polietilenos de cadena ramificada con una baja densidad (aprox. 0,915-0,935 g/cm³) y grados de cristalinidad de, aprox. 40-50 %, denominados tipo LDPE (low density polyethylene, o polietileno de baja densidad). Los productos con mayor masa molar y, condicionados por ello, con una solidez y estirabilidad mejoradas, llevan la denominación abreviada HMWLDPE (HMW=high molecular weight o peso molecular elevado). A través de la copolimerización del etileno con olefinas de cadena larga, especialmente, con buteno y octeno, se puede reducir el grado marcado de ramificación de los polietilenos obtenidos en el procedimiento de alta presión; los copolímeros reciben la denominación corta LLD-PE (linear low density polyethylene polietileno lineal de baja densidad).

Las macromoléculas de los polietilenos del proceso de baja presión son, en su mayoría, lineales y no ramificadas. Dichos polietilenos, con la denominación abreviada HDPE (E high density polyethylene o polietileno de alta densidad de E) presentan grados de cristalinidad de 60-80 % y una densidad de, aprox. 0,94-0,965 g/cm³. Se ofrecen como productos con masa molar alta o ultraalta (aprox. 200 000-5 000 000 g/mol o 3 000 000-6 000 000 g/mol) con la denominación abreviada HD-HMW-PE o UHMW-HD-PE. También se pueden adquirir comercialmente productos con densidad media (MDPE) de mezclas de polietilenos de densidad alta y baja. Los polietilenos lineales con densidades <0,918 g/cm³ (VLD-PE, E very low density polyethylene, polietilenos de densidad muy baja de E) poco a poco están ganando importancia en el mercado.

Los polietilenos presentan una permeabilidad muy baja al vapor de agua, la difusión de gases, así como de sustancias aromáticas y etéricas a través de polietilenos, es relativamente elevada. Las características mecánicas dependen en gran medida del tamaño y de la estructura de las moléculas de los polietilenos. En general el grado de cristalinidad y la densidad de los polietilenos se incrementan a medida que se reduce el grado de ramificación y se acortan las cadenas laterales. Junto con la densidad se incrementa el módulo de elasticidad, la dureza, el límite de estricción y el intervalo de fusión; se reducen la resistencia al choques térmicos, la transparencia, la hinchabilidad y la solubilidad. Con la misma densidad y un incremento de la masa molar de los polietilenos, aumentan la resistencia a la rotura, alargamiento, la resistencia a choques térmicos, la resiliencia y la resistencia a la fatiga. Según el modo de trabajo en la polimerización se pueden obtener productos con características similares a la parafina (MR alrededor de 2000) y productos con la mayor resistencia (MR por encima de 1 millón).

El procesamiento de los tipos de polietileno puede llevarse a cabo según todos los métodos usuales para termoplásticos.

Polipropileno (PP) es la denominación de polímeros termoplásticos del propileno con la fórmula general:



La base de la obtención de polipropileno fue el desarrollo del procedimiento para la polimerización esteroespecífica de propileno en la fase gaseosa o en la suspensión, a través de Natta. Iniciada con catalizadores Ziegler-Natta, pero también, en mayor medida, a través de catalizadores metalocenos y produce polipropilenos, o bien altamente cristalinos, isotácticos, o menos cristalinos, sindiotácticos o amorfos, atácticos.

El polipropileno se caracteriza por la elevada dureza, capacidad de reposicionamiento, rigidez y resistencia al calor. Es posible, incluso, el calentamiento rápido de elementos de polipropileno a hasta 140 °C. A temperaturas inferiores a 0 °C se presenta cierta fragilidad de los polipropilenos, que, sin embargo, a través de la copolimerización del propileno con etileno (EPM, EPDM) puede ser desplazada a rangos de temperatura notablemente inferiores. En general, la resiliencia de polipropilenos se puede mejorar a través de la modificación con elastómeros. La resistencia a los químicos es buena, como en todas las poliolefinas. Una mejora de las características mecánicas de los polipropilenos se alcanza a través del endurecimiento con talco, tiza, harina de madera o fibras de vidrio. Los polipropilenos son aún más sensibles a la oxidación y a la luz que PE, por lo cual es necesaria la adición de estabilizadores (antioxidantes, fotoprotectores, absorbentes de UV).

Poliéter es una denominación global en el sector de la química macromolecular, que abarca polímeros cuyas unidades orgánicas de repetición se mantienen unidas a través de funcionalidades etéricas (C-O-C). Según esta definición, una gran cantidad de polímeros estructuralmente diferentes pertenecen a los poliéteres, por ejemplo, los polialquilenglicoles (polietilenglicoles, polipropilenglicoles y poliepiclorohidrinas) como polímeros de 1,2-epóxidos,

resinas de epóxidos, politetrahidrofuranos (politetrametilenglicoles), polioxetanos, éter de polifenileno (ver éter poliarilo) o poliéterétercetonas (ver poliétercetonas). No son comprendidos dentro de los poliéteres, los polímeros con grupos éter laterales, como, entre otros, los éteres de celulosa, éteres de almidón y los polímeros de éter de vinilo.

- 5 El grupo de los poliéteres comprende, además, poliéteres funcionalizados, es decir, compuestos con un esqueleto poliéter que presenta otros grupos funcionales adheridos lateralmente a sus cadenas principales, por ejemplo, grupos carboxi, epoxi, alilo o amino, etc. Los copolímeros en bloque de poliéteres y poliamidas (denominados poliéteramidas o copolímeros en bloque de poliéter, PEBA) tienen una gran cantidad de aplicaciones.

- 10 Se denominan poliamidas (PA) los polímeros cuyos componentes principales se mantienen unidos a través de enlaces amida (-NH-CO-). Las poliamidas naturales son péptidos, polipéptidos y proteínas (p. ej.: albúmina, lana, seda). Las poliamidas sintéticas son, salvo pocas excepciones, polímeros termoplásticos en forma de cadena, de los cuales algunos han alcanzado una gran importancia técnica como fibras sintéticas y materias primas. Por la composición química, la denominadas homopoliamidas se pueden dividir en dos grupos, las tipo ácido aminocarboxílico (AS) y las tipo ácido diamina-dicarboxílico (AA-SS; a su vez, A identifica los grupos amina y S, los grupos carboxi). Los ésteres se obtienen de un solo monómero, por ejemplo, por policondensación de ácido ω -aminocarboxílico (1) (poliaminoácido) o a través de polimerización de apertura anular de amidas cíclicas (lactamas) (2).

- 20 Además de las homopoliamidas, también han adquirido importancia algunas copoliamidas. Es usual en ellas una indicación cualitativa y cuantitativa de la composición, por ejemplo, PA 66/6 (80:20) para la poliamida obtenida con 1,6-hexanodiamina, ácido adipínico y ϵ -caprolactama, en una proporción molar de 80:80:20. Debido a sus características especiales, las poliamidas que contienen exclusivamente radicales aromáticos (por ejemplo, aquellos de p-fenilendiamina y ácido tereftálico), Reunidos bajo la denominación genérica aramidas o poliaramidas (por ejemplo, Nomex®).

- 25 Los tipos de poliamida utilizados con mayor frecuencia (sobre todo, PA 6 y PA 66) consisten en cadenas no ramificadas con una masa molar media de 15 000 a 50 000 g/mol. Son parcialmente cristalinas en estado sólido y presentan grados de cristalización de 30-60 %. Una excepción son las poliamidas de componentes con cadenas laterales o copoliamidas de componentes muy diferentes, que son, en gran parte, amorfas. A diferencia de las poliamidas en general, de opacidad lechosa, semicristalinas, éstas son prácticamente transparentes. La temperatura de reblandecimiento de las homopoliamidas más utilizadas se halla entre 200 y 260 °C (PA 6: 215-220 °C, PA 66: 255-260 °C).

- 35 Poliéster es la denominación colectiva de polímeros cuyos componentes principales se mantienen unidos a través de enlaces estéricos (-CO-O-). Según la composición química, los denominados homopolíésteres se pueden dividir en dos grupos, los tipo ácido hidroxicarboxílico (AB) y los tipo ácido dihidroxi-dicarboxílico (poliésteres AA-BB). Los ésteres se obtienen de un solo monómero, por ejemplo, por policondensación de ácido ω -hidroxicarboxílico 1, o a través de polimerización de apertura anular de ésteres cíclicos (lactonas) 2.

- 40 Los poliésteres de cadena ramificada y reticulados se obtienen en la policondensación de alcoholes tri o polivalentes con ácidos carboxílicos polifuncionales. Entre los poliésteres también se cuentan, generalmente, los policarbonatos (poliésteres de ácido carbónico). Los poliésteres del tipo AB (I) son, entre otros, ácidos poliglicólicos, ácidos polilácticos, ácidos polihidroxibutéricos [ácido poli(3-hidroxibutérico), poli(ϵ -caprolactona)s y ácidos polihidroxibenzoico.

- 45 Los poliésteres puramente alifáticos, del tipo AA-BB (II), son productos de policondensación de dioles y ácido dicarboxílicos alifáticos, utilizados, entre otros, como productos con grupos hidroxí terminales (como polidíoles) para la obtención de poliésterpoliuretanos [por ejemplo, adipato de politetrametileno]. La mayor importancia técnica, en lo que respecta a la cantidad, la tienen los poliésteres del tipo AA-BB, de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos, especialmente, los tereftalatos de polialquileno, con, como representantes principales, los tereftalatos de polietileno (PET), tereftalatos de polibutileno (PBT) y poli(tereftalato)s de 1,4-ciclohexano dimetileno (PCDT). Estos tipos de poliésteres toleran una amplia variación de sus características, gracias a la utilización de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos (por ejemplo, ácido isoftálico) o a través de la implementación de mezclas de dioles en la policondensación, asimismo, pueden ser utilizados en sectores de aplicación diferentes.

- 50 Los poliésteres aromáticos son los poliarilatos, entre los que se encuentran, entre otros, los ácidos poli(4-hidroxibenzoicos). Adicionalmente a los poliésteres saturados mencionados, también se pueden utilizar poliésteres insaturados, de ácidos dicarboxílicos insaturados, que han adquirido gran importancia técnica como resinas poliéster, especialmente, como resinas poliéster insaturadas (resinas UP).

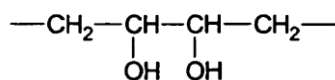
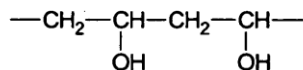
Los poliésteres en general son termoplásticos. Los productos sobre la base de ácidos dicarboxílicos aromáticos presentan un carácter marcadamente material. Los poliarilatos puramente aromáticos se caracterizan por la elevada termoestabilidad.

5 Se denominan poliuretanos (PUR) los polímeros en cuyas macromoléculas se están enlazadas las unidades de repetición a través de agrupamientos uretano -NH-CO-O-. Los poliuretanos se obtienen, en general, a través de la poliadición de alcoholes bivalentes o de valencia mayor e isocianatos.

10 Según la elección y la proporción estequiométrica de las materias primas, se obtienen entonces poliuretanos con características mecánicas muy diferentes, como componentes de adhesivo y barnices (resinas de poliuretano), como ionómeros, utilizados como material termoplástico para piezas de cojinetes, rodillos, aros y cilindros y como elastómeros de mayor o menor dureza en forma de fibras (elastofibras, abreviat. PUE para dichas fibras de elastano o spandex) o como caucho de poliéter o de poliesteruretano (EU o AU, respectivamente)

15 Las espumas de poliuretano se obtienen en la poliadición, al agregar agua y/o ácidos carboxílicos, ya que reaccionan con los isocianatos, disociando el dióxido de carbono de acción hinchante y espumante. Con éteres de polialquilenglicol como dioles, y agua como componente reactivo se obtienen espumas blandas de poliuretano, con polioles y gases propelentes de CFC (especialmente, R 11) se obtienen espumas rígidas de poliuretano y espumas estructurales o integrales. Sustancias auxiliares necesarias adicionalmente son, por ejemplo, catalizadores, emulsionantes, estabilizantes de espuma, (sobre todo, copolímeros de polisiloxano-poliéter), pigmentos, agentes protectores contra el envejecimiento y agentes ignífugos. Para la obtención de elementos de formas complejas de espuma de poliuretano, en los años 70 se ha desarrollado la denominada técnica RIM (reaction injection molding = reacción y moldeo por inyección). El procedimiento RIM se basa en la dosificación y el mezclado rápidos de los componentes, la inyección de la mezcla reactiva en el molde y el endurecimiento rápido; el tiempo del ciclo es de pocos minutos. Mediante la técnica de RIM se obtienen, entre otros, partes de carrocerías de automóviles, suelas para calzado, perfiles de ventanas y carcasas para televisores.

25 El alcohol polivinílico (PVAL, también eventualmente PVOH) también es, a su vez, la denominación de polímeros de la estructura general



que también presenta, en proporción reducida (aprox. 2 %) unidades estructurales de este tipo.

30 Los alcoholes polivinílicos usuales en el mercado se ofrecen como polvo blanco-amarillento o granulados con grados de polimerización en el rango de, aprox. 100 a 2500 (masas molares de, aprox. 4000 a 100.000 g/mol). Los alcoholes de polivinilo son caracterizados por el fabricante a través de la indicación del grado de polimerización de los polímeros iniciales, del grado de hidrólisis, del índice de saponificación o la viscosidad de la solución.

35 Los alcoholes polivinílicos dependen del grado de hidrólisis de disolventes orgánicos de baja polaridad, solubles en agua (formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido); no son atacados por hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas y aceites. Los alcoholes polivinílicos se clasifican como toxicológicamente inofensivos y son biodegradables, al menos, parcialmente. La solubilidad en agua se puede reducir a través del tratamiento posterior con aldehídos (acetalización), a través de la complejización con sales de Ni o Cu o a través del tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax. Los revestimientos de alcohol polivinílico son, en gran medida, impermeables para gases, como oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, pero permiten el paso de vapor de agua.

40 Como materiales para los recipientes se utilizan, preferentemente, alcoholes polivinílicos con un determinado rango de peso molecular, acorde a la invención, se prefiere, a su vez, que el recipiente soluble en agua o dispersable en agua contenga un alcohol polivinílico cuyo peso molecular se encuentre en el rango de 10.000 a 100.000 g/mol-1, preferentemente, de 11.000 a 90.000 g/mol-1, de modo especialmente preferido, de 12.000 a 80.000 g/mol-1 y, especialmente, de 13.000 a 70.000 g/mol-1.

En un modo de realización especialmente preferido de la presente invención, el material portante polimérico de la partícula consiste, al menos en cierta proporción, en copolímero de etileno/acetato de vinilo. Otro objeto preferido de la presente declaración es, por ello, un sistema de liberación de fragancia, caracterizado porque el material portante polimérico contiene, al menos, 10 % en peso, preferentemente, al menos, 30 % en peso, de modo especialmente preferido, al menos, 70 % en peso de copolímero de acetato de vinilileno, y, preferentemente, que esté conformado, completamente, por copolímero de acetato de vinilileno.

Copolímero de acetato de vinilileno es la denominación de copolímeros de etileno y acetato de vinilo. La obtención de dicho polímero se lleva a cabo, en principio, en un procedimiento comparable, en principio, con la fabricación de polietileno con una densidad reducida (LDPE; low density polyethylene o polietileno de baja densidad). Si la proporción de acetato de vinilo aumenta, la cristalinidad del polietileno se interrumpe y, de este modo, se descienden los puntos de fusión y de reblandecimiento, o la dureza de los productos resultantes. Además, el acetato de vinilo hace más polar al copolímero y, con ello, mejora la adhesión en sustratos polares.

Los copolímeros descritos anteriormente de acetato de vinilileno ya se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, con la marca Elvax® (Dupont). En el marco de la presente invención, se consideran alcoholes polivinílicos especialmente adecuados, por ejemplo, Elvax® 265, Elvax® 240, Elvax® 205 W, Elvax® 200 W y Elvax® 360.

Algunos copolímeros especialmente adecuados y sus características físicas se desprenden de la siguiente tabla:

Nombre del producto	% en peso de acetato de vinilo (en relación al peso total)	punto de fusión
Elvax® 40W	40	47°C
Elvax® 150	33	63°C
Elvax® 265	28	75°C
Elvax® 240	28	74°C
Elvax® 205 W	28	72°C
<u>Elvax® 200W</u>	28	71°C
Elvax® 360	25	78°C
Elvax® 460	18	88°C
Elvax® 660	12	96°C
Elvax® 760	9	100°C

En el marco de la presente invención, especialmente, en el sector de la aromatización de ambientes, se prefieren especialmente los sistemas de liberación de fragancias en los que se utiliza, como material portante polimérico, el copolímero de acetato de vinilileno y dicho copolímero contiene 5 a 50 % en peso de acetato de vinilo, preferentemente, 10 a 40 % en peso de acetato de vinilo y, especialmente, 20 a 30 % en peso de acetato de vinilo, siempre en relación con el peso total del copolímero.

Sistemas de liberación de fragancias acordes a la invención contienen los materiales portantes poliméricos en forma de partículas. La forma espacial de dichas partículas solamente está limitada por las posibilidades técnicas durante su fabricación. Es decir, que como forma espacial se pueden utilizar todas las configuraciones operables, por ejemplo, cubos, cuadrados y elementos espaciales correspondientes con superficies laterales planas, así como, especialmente, configuraciones cilíndricas con corte transversal circular u ovalado. Esta última configuración comprende, a su vez, partículas en forma de comprimidos hasta piezas cilíndricas compactas con una relación de altura y diámetro superior a 1. otras formas posibles son esferas, semiesferas o "esferas alargadas" en forma de cápsulas elipsoides, así como poliedros regulares, por ejemplo, tetraedros, hexaedros, octaedros, dodecaedros, icosaedros. Además, se puede considerar configuraciones en forma de estrellas con tres, cuatro, cinco o más puntas, o cuerpos totalmente irregulares, conformados, por ejemplo, como diferentes motivos. Como motivos son adecuados, dependiendo del área de aplicación de los elementos acordes a la invención, por ejemplo, formas de animales, como perros, caballos o aves, motivos florales o la representación de frutos. Pero la configuración con

motivos también puede realizarse con motivos no animados, como vehículos, herramientas, elementos del hogar o vestimenta. La superficie de las partículas de sustancia sólida puede presentar o no irregularidades en su superficie, dependiendo del tipo de procedimiento de elaboración seleccionado y/o de un revestimiento seleccionado. Debido a las numerosas configuraciones de las partículas, los medios acordes a la invención no sólo se caracterizan por ventajas en su fabricación. Gracias a las múltiples formas de configuración, las partículas que liberan fragancias son, además, más perceptibles visualmente para el usuario y gracias a la configuración espacial de estas partículas, se posibilita una visualización especialmente ventajosa para la aceptación del producto, de las fragancias que contienen los medios acordes a la invención, o de las demás sustancias activas que contienen dichos elementos. Por ejemplo, se puede demostrar, a través de las múltiples fases de estos elementos, por ejemplo, los diferentes modos de acción de las sustancias activas individuales (por ejemplo, funciones de limpieza y otras adicionales, como protección del cristal, de la plata, etc.).

Como partículas se reúnen, en el marco de la presente invención, las partículas que a temperatura ambiente presentan una consistencia sólida, es decir, de forma estable, no fluida. Las partículas preferidas presentan un diámetro medio de 0,5 a 20 mm, preferentemente, de 1 a 10 mm y, especialmente, de 3 a 6 mm.

La elaboración de los materiales portantes poliméricos para las partículas descritas puede llevarse a cabo en todos los procedimientos conocidos por el especialista para el procesamiento de dichas sustancias. En el marco de la presente invención se prefiere la extrusión, el moldeo por inyección y la pulverización para obtener granulados del polímero.

Fragancias

Como aceites perfumados o fragancias se pueden utilizar, en el marco de la invención, compuestos de sustancias aromatizantes, por ejemplo, los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos de sustancias aromatizantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, p-terc.-butilciclohexilacetato, acetato de linalil, acetato de dimetilbencilcarbinilo, feniletilacetato, benzoato de linalil, formiato de bencilo, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, estraililpropionato y bencilsalicilato. Entre los éteres podemos mencionar, por ejemplo, a los benciléteres, entre los aldehídos, por ejemplo, a los alcanos lineales con 8-18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lialil y bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, la jonona, α -isometilionona y metil-cedrilcetona, entre los alcoholes el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, entre los hidrocarburos contamos principalmente con terpenos como de limón y de pino. Se prefiere, sin embargo, utilizar las mezclas de diferentes aromatizantes que generen en conjunto un aroma agradable. Este tipo de aceites perfumados también pueden contener mezclas de sustancias aromáticas naturales, como las que se pueden obtener de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, cítrico, de jasmín, de pachulí, rosas, o de ylang-ylang. También son adecuados el moscato, esencia de salvia, esencia de camomila, esencia de clavo, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de canela, esencia de tilo, esencia de enebro, esencia de vetivar, esencia de olíbano, esencia de galbano y esencia de labdano, así como esencia de azahar, neroli, esencia de cáscara de naranja y esencia de sándalo.

La descripción general de los perfumes utilizables (ver arriba) resume, a su vez, las diferentes clases de sustancias de aromatizantes. Para poder ser perceptible, un aromatizante debe ser volátil, además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, también juega un papel importante la masa molar. La mayoría de los aromatizantes poseen masas molares de hasta 200 dalton, mientras que las masas molares de 300 dalton o superiores son más bien una excepción. Debido a la diferente volatilidad de los aromatizantes, durante la evaporación se modifica el aroma de un perfume, o una fragancia, compuestos por varios aromatizantes, por lo cual se dividen las impresiones olfativas en "nota de salida" (top note), "nota de corazón" (middle o body) y la "nota de fondo" (end note o dry out). Dado que la percepción olfativa también se basa en gran parte en la intensidad de los aromas, la nota de salida de un perfume o fragancia no sólo consiste en compuestos volátiles, mientras que la nota de fondo consiste, en gran parte, en aromatizantes menos volátiles, es decir, más duraderos. En la composición de perfume, los aromatizantes más volátiles pueden ser unidos a determinados fijadores, impidiendo de ese modo su rápida evaporación. En la siguiente división de aromatizantes en aromatizantes "más volátiles" o "duraderos" no se define la impresión olfativa ni se determina si un aromatizante específico se percibe como nota de salida o de corazón.

Mediante una selección adecuada de las fragancias y perfumes mencionados se puede influir, entonces, en los medios acordes a la invención, tanto en el aroma que se percibe en el momento de abrir el medio nuevo, así como el aroma de uso, por ejemplo, en la implementación en un lavavajillas. Dichas impresiones aromáticas naturalmente pueden ser iguales, pero también pueden diferenciarse. Para la última impresión olfativa es ventajosa la utilización de aromatizantes más duraderos, mientras que para la aromatización del producto se pueden utilizar aromatizantes más volátiles. Aromatizantes duraderos, utilizables en el marco de la presente invención, son, por ejemplo, aceites etéricos como aceite de raíz de angélica, aceite de anís, aceite de árnica, aceite de albahaca, aceite de bay, aceite de bergamota, aceite de flores de champaca, aceite de beto noble, aceite de piña de abeto noble, aceite de elemí, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de aguja de picea, aceite de galbano, aceite de geranio, aceite de hierba

de jengibre, aceite de guaiacum, aceite de bálsamo de gurrún, aceite de helichrysum, aceite de ho, aceite de jengibre, aceite de iris, aceite de cajeput, aceite de cálam, aceite de manzanilla, aceite de alcanfor, aceite de cananga, aceite de cardamomo, aceite de casia, aceite de aguja de pino, aceite de bálsamo de copaiba, aceite de coriandro, aceite de menta cresp, aceite de comino, aceite de cumina, aceite de lavanda, aceite de lemongras, aceite de lima, aceite de mandarina, aceite de melisa, aceite de semillas de albosco, aceite de mirra, aceite de clavo, aceite de nerolí, aceite de niaouli, aceite de olibano, aceite de naranja, aceite de origano, aceite de palmarosa, aceite de pachuli, aceite de bálsamo del Perú, aceite de petitgrain, aceite de pimienta, aceite de menta, aceite de pimienta de Jamaica, aceite de pino, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de madera de sándalo, aceite de apio, aceite de espliego, aceite de anís estrellado, aceite de trementina, aceite de tuja, aceite de tomillo, aceite de verbena, aceite de vetivar, aceite de enebro, aceite de ajeno, aceite de Wintergreen, aceite de ylang-ylang, aceite de hisopo, aceite de canela, aceite de hojas de canela, aceite de citronela, aceite de limón y aceite de ciprés. Pero en el marco de la presente invención también se pueden utilizar como aromatizantes resistentes, o mezclas de aromatizantes, es decir, fragancias resistentes, los aromatizantes de mayor punto de ebullición, es decir, más perdurables, de origen natural o sintético. Entre estos compuestos se encuentran los mencionados a continuación, así como las mezclas de los mismos: ambrettolide, aldehído α -amilcinámico, anetol, aldehído de anís, alcohol de anís, anisol, metiléster de ácido antranílico, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, etiléster de ácido benzoico, benzofenona, alcohol bencílico, acetato bencílico, bencilbenzoato, benzilformiato, benzilvalerianato, borneol, acetato de bornilo, α -bromestirenol, aldehído de n-decilo, aldehído de n-dodecilo, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fenchona, acetato de fenchilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, metiléster de ácido heptancarboxílico, heptaldehído, éter dimetílico de hidroquinona, aldehído hidroxicinámico, alcohol hidroxicinámico, indol, iron, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol, jasmona, alcanfor, alcanfor, carbacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil- β -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de β -naftol, nerol, nitrobenzono, aldehído n-nonílico, alcohol n-nonílico, aldehído n-octílico, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol β -feniletílico, dimetilacetal de fenilacetaldehído, ácido fenilacético, pulegon, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, escatol, terpineol, timeno, timol, γ -undelactona, vainillina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo. Entre las sustancias perfumantes muy volátiles se encuentran, especialmente, aromatizantes de bajo punto de ebullición, de origen natural o sintético, que se pueden emplear por separado o en mezclas. Son ejemplos de aromatizantes volátiles los alquiloisotiocianatos (esencias de mostaza alquílicas), butanodiona, limoneno, linalool, acetato y propionato de linalilo, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal.

Preferentemente, las partículas plásticas se cargan con la fragancia seleccionada a una temperatura de 15 a 30 °C, preferentemente, de 20 a 25 °C. Para ello, las partículas se mezclan y agitan con la correspondiente cantidad de fragancia. En todo caso, la temperatura debe hallarse por debajo de la temperatura de fusión o de descomposición del plástico y también por debajo del punto de inflamación del aceite perfumado. La fragancia es absorbida por el material portante polimérico, o por otros materiales portantes de perfume presentes en la partícula, preferentemente, por fuerzas de adhesión, difusión y/o capilares, dichos materiales portantes pueden hincharse ligeramente durante el transcurso de dicho procedimiento.

Otras sustancias activas

Como ya hemos mencionado, los medios acordes a la invención pueden presentar otras sustancias activas, además de aquellas necesarias para la aromatización y desodorización. Se pueden distinguir entonces otros grupos de productos de aquellos de sirven exclusivamente para la aromatización, que contienen, además de los componentes mencionados acordes a la invención, contienen otras sustancias preferidas.

Colorantes

Una de estas sustancias preferidas de uso opcional son los colorantes. Para ello son adecuados, en general, todos los colorantes conocidos por el especialista como adecuados para teñir plásticos o que se disuelven en aceites perfumados. Se prefiere que el colorante sea seleccionado correspondientemente con la fragancia utilizada; por ejemplo, las partículas con aroma a limón presentan, preferentemente, un color amarillo, mientras que para partículas con aroma a manzana o hierbas se prefiere un color verde. Los colorantes preferidos poseen una elevada estabilidad de almacenamiento y no son sensibles a las demás sustancias del agente ni a la luz. Si los medios acordes a la invención se utilizan en el contexto de la limpieza de textiles o de vajilla, los colorantes utilizados no deberían presentar una sustantividad marcada ante fibras textiles, vidrio, vajilla de plástico o cerámica, para no teñirlos.

Los colorantes y mezclas de colorantes adecuados se pueden adquirir en el mercado bajo diferentes denominaciones comerciales y son ofrecidos, entre otros, por las empresas BASF AG, Ludwigshafen, Bayer AG, Leverkusen, Clariant GmbH, DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG, Les Colorants Wackherr SA y Ciba Specialty Chemicals. Entre los colorantes y mezclas de colorantes adecuados, solubles en grasa, se encuentran, por ejemplo, Solvent Blue 35, Solvent Green 7, Solvent Orange 1 (Orange au Gras-W-2201), Sandoplast Blau 2B,

Fettgelb 3G, Iragon® Red SRE 122, Iragon® Green SGR 3, Solvent Yellow 33 y Solvent Yellow 16, pero también pueden utilizarse otros colorantes.

En un modo de realización preferido, el colorante presenta, además, de su efecto estético, una función indicadora. De esta manera, se le indica al consumidor el estado actual de consumo del desodorante, de modo que además de la falta de fragancia, que puede deberse, por ejemplo, a un acostumbamiento por parte del usuario, éste percibe un indicador adicional, fiable, del momento en que debe reemplazar el desodorante por uno nuevo.

El efecto indicador puede lograrse de diferentes maneras. Por un lado, puede utilizarse un colorante que en el transcurso del tiempo de uso sea liberado de las partículas. Ésto se puede lograr, por ejemplo, a través de los componentes presentes en el detergente lavavajillas. Para ello se debe utilizar un colorante que adhiera bien a las partículas, es decir, que sólo se difunda lentamente fuera de ellas, para garantizar que la decoloración no finalice demasiado pronto, a saber, cuando la fragancia aún no haya sido consumida lo suficiente. Por otro lado, sin embargo, también puede provocarse un cambio de coloración a través de una reacción química o una pirólisis. Sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas

Otros componentes preferidos de medios acordes a la invención son sustancias como sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes o inhibidores de corrosión, mediante los cuales se pueden llevar a cabo efectos adicionales, por ejemplo, la desinfección o la protección contra la corrosión.

Para combatir los microorganismos, los medios acordes a la invención pueden contener sustancias activas antimicrobianas. A su vez, se diferencia, según el espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungicidas y fungistáticos, etc. Las sustancias importantes de estos conjuntos son, por ejemplo, cloruros de benzalconio, sulfonatos alquilarios, fenoles halógenos y acetatos de fenilmercurio.

Antioxidantes

Para impedir modificaciones indeseadas, originadas por la acción del oxígeno y otros procesos oxidativos en los medios acordes a la invención o en, por ejemplo, los tejidos tratados, los agentes pueden contener otros antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, los fenoles sustituidos, hidroquinonas, brenzcatequinas y aminas aromáticas, así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

Si los medios acordes a la invención se utilizan en el lavado en lavavajillas, pueden contener anticorrosivos para la protección de la vajilla o de la máquina, asimismo, en el área del lavado en lavavajillas tienen especial importancia los agentes protectores de la plata. Se pueden utilizar las sustancias conocidas en el estado actual de la técnica. En general, se pueden utilizar, sobre todo, los agentes protectores de la plata seleccionados del conjunto de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales de metales de transición o complejos de metales de transición. Se utiliza, de modo especialmente preferido, el benzotriazol y/o el alquilaminotriazol. En las formulaciones de agentes limpiadores se encuentran, además, agentes que contienen cloro activo, que pueden reducir notablemente la corrosión de la superficie de plata. En agentes de limpieza libres de cloro se utilizan, sobre todo, compuestos de acción redox orgánicos, con oxígeno y nitrógeno, como fenoles bi o trivalentes, por ejemplo, hidroquinona, brenzcatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o derivados de estas clases de compuestos. También se utilizan a menudo compuestos inorgánicos de tipo sal y complejos, como sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Se prefieren, en este caso, las sales de metales de transición, seleccionadas del conjunto de las sales de manganeso y/o cobalto, y/o complejos, de modo especialmente preferido, el complejo de cobalto (amina), el complejo de cobalto (acetato), el complejo de cobalto (carbonilo), el cloruro de cobalto o de manganeso y del sulfato de manganeso. También pueden utilizarse compuestos de estaño para evitar la corrosión de la vajilla.

En lugar de los agentes de protección de plata descritos anteriormente, por ejemplo, los benzotriazoles, en los medios acordes a la invención se pueden utilizar sustancias de acción redox. Dichas sustancias son, preferentemente, sustancias inorgánicas de acción redox, del conjunto de sales y/o complejos de manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, asimismo, los metales se encuentran, preferentemente, en uno de los números de oxidación II, III, IV, V o VI.

Las sales metálicas o los complejos metálicos utilizados deben ser solubles en agua, al menos, parcialmente. Los contraiones adecuados para la formación de sal comprenden todos los aniones inorgánicos mono, con bi o tricarga negativa, por ejemplo, óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, pero también aniones orgánicos, por ejemplo, estearato.

Los complejos metálicos, en el sentido de la presente invención, son compuestos que consisten en un átomo central y uno o múltiples ligandos, así como, eventualmente, uno o múltiples de los aniones mencionados. El átomo central es uno de los metales mencionados en uno de los números de oxidación mencionados. Los ligandos son moléculas neutrales o aniones mono o polidentados; el término "ligandos" en el sentido de la presente invención, está

detallado, por ejemplo, en "Rompp Chemie Lexikon (Diccionario de química Rompp), Editorial Georg Thieme, Stuttgart/New York, 9ª edición, 1990, página 2507". Si en un complejo metálico la carga del átomo central y la carga del o de los ligandos no se complementan para llegar a cero, entonces, según el excedente de carga sea catiónico o aniónico, uno o múltiples de los aniones mencionados o uno o múltiples cationes, por ejemplo, iones de sodio, potasio o amonio, compensan la carga. Los complejizantes adecuados son, por ejemplo, citrato, acetilacetato o 1-hidroxietano-1,1-difosfonato.

La definición de "número de oxidación", corriente en química, está reflejada, por ejemplo, en "Rompp Chemie Lexikon (Diccionario de química Rompp), Editorial Georg Thieme, Stuttgart/New York, 9ª edición, 1990, página 3168".

Las sales metálicas y/o complejos metálicos especialmente preferidos están seleccionados del conjunto de MnSO_4 , citrato de Mn (II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn(II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ así como sus mezclas, de modo que los medios acordes a la invención preferidos estén caracterizados porque las sales metálicas y/o los complejos metálicos están seleccionados del conjunto de MnSO_4 , citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), [1-hidroxietano-1,1-difosfonato] de Mn(II), V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

En el caso de estas sales metálicas y los complejos metálicos se trata, en general, de sustancias usuales en el mercado que pueden ser utilizadas en los medios acordes a la invención para la protección de la plata, sin una limpieza previa. Por ejemplo, la mezcla, conocida por la obtención de SO_3 (procedimiento de contacto), de vanadio de valencia cinco o cuatro (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4), es adecuado, al igual que el sulfato de titanio, TiOSO_4 , obtenido a través de la dilución de una solución de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$.

Las sales metálicas y/o complejos metálicos mencionados se hallan en los medios acordes a la invención, preferentemente, en una cantidad de 0,05 a 6 % en peso, preferentemente, de 0,2 a 2,5 % en peso, en relación a la totalidad del medio sin el recipiente.

Medios para la prevención de la corrosión de cristal

Un criterio importante para la evaluación de un detergente para lavavajillas es, además de su capacidad de limpieza, el aspecto visual de la vajilla seca tras la limpieza. Las sedimentaciones de carbonato de calcio que se observan eventualmente en la vajilla o en el interior de la máquina pueden reducir, por ejemplo, la satisfacción del cliente e influyen, por ello, en el éxito económico de dicho detergente. Otro problema que ya existe desde hace tiempo en los detergentes para lavavajillas es la corrosión de la vajilla de cristal, que se manifiesta, en general, mediante la presencia de opacidades, estrías y raspaduras, pero también puede manifestarse en irisados de la superficie del cristal. Los efectos observados se originan, a su vez, principalmente en dos procedimientos, por un lado, la liberación de iones alcalinos y alcalinotérreos del cristal, en combinación con una hidrólisis de la red de silicato, por otro lado, la sedimentación de compuestos de silicatos.

Los problemas mencionados pueden ser resueltos con los medios acordes a la invención si, adicionalmente a los componentes adicionales a los mencionados como obligatorios y opcionales, se incorporan determinados inhibidores de corrosión de cristal a los medios. Los medios preferidos acordes a la invención contienen, por ello, adicionalmente, una o múltiples sales de zinc o de magnesio de y/o complejos de zinc y/o de magnesio.

Una clase preferida de compuestos adicionada a los medios acordes a la invención para la prevención de la corrosión del cristal son las sales de zinc no solubles. Éstas pueden sedimentarse en la superficie del cristal durante el procedimiento de lavado e impedir allí la disolución de los iones metálicos de la red de cristal, así como la hidrólisis de los silicatos. Adicionalmente, dichas sales de zinc no solubles impiden la sedimentación de silicatos en la superficie del cristal, de modo que está protegido de las consecuencias descritas.

Las sales de zinc no solubles en el sentido de este modo de ejecución preferido son las sales de zinc que cuentan con una solubilidad de, como máximo, 10 gramos de sales de zinc por cada litro de agua a 20°C. Ejemplos de sales de zinc no solubles especialmente preferidas acorde a la invención son el silicato de zinc, el carbonato de zinc, el óxido de zinc, el carbonato de zinc básico ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), el hidróxido de zinc, el oxalato de zinc, el monofosfato de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), y el pirofosfato de zinc ($\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$).

Los compuestos de zinc mencionados se utilizan en los medios acordes a la invención en cantidades que provocan una proporción de iones de zinc en los medios de entre 0,02 y 10 % en peso, preferentemente, entre 0,1 y 5,0 % en peso y, especialmente, entre 0,2 y 1,0 % en peso, siempre en relación al medio sin el recipiente. La cantidad exacta de sal de zinc o sales de zinc depende, naturalmente, del tipo de sales de zinc; cuanto menos soluble sea la sal de zinc utilizada, mayor debería ser su concentración en los medios acordes a la invención.

Otra clase preferida de compuestos son una o múltiples sales de zinc o de magnesio de, al menos, un ácido orgánico monómero y/o polímero. Éstas provocan que también en el caso de un uso reiterado, las superficies de la vajilla de cristal no se modifique por la corrosión, sobre todo, que no se provoquen enturbiamientos, estrías o raspaduras, pero tampoco, irisados de la superficie del cristal.

- 5 Aunque acorde a la invención pueden estar contenidas todas las sales de magnesio y/o de zinc de ácidos orgánicos monómeros y/o polímeros, se prefieren, como ya se ha mencionado, las sales de magnesio y/o de zinc de ácidos orgánicos monómeros y/o polímeros del grupo de los ácidos monocarboxílicos no ramificados, saturados o insaturados, de los ácidos monocarboxílicos de cadena ramificada, saturados o insaturados, de los ácidos dicarboxílicos saturados o no saturados, de los ácidos mono, di y tricarboxílicos aromáticos, de los ácidos sacáridos, de los ácidos hidroxí, de los oxo-ácidos, de los aminoácidos y/o de los ácidos carboxílicos poliméricos. En el marco de la presente invención, a su vez, se prefieren, dentro de este grupo, los siguientes ácidos:

- 15 El espectro de las sales de zinc de ácidos orgánicos preferidas, acorde a la invención, preferentemente, ácidos carboxílicos orgánicos, comprende desde las sales poco, o no solubles en agua, es decir, con una solubilidad por debajo de los 100 mg/L, preferentemente debajo de los 10 mg/L, especialmente, que no presentan solubilidad, hasta las sales con una solubilidad en el agua superior a los 100 mg/L, preferentemente, superior a 500 mg/L, de modo especialmente preferido, superior a 1 g/L y preferido sobre todo, por sobre los 5 g/L (todas las solubilidades a una temperatura del agua de 20°C). Al primer grupo de sales de zinc pertenecen, por ejemplo, el citrato de zinc, el oleato de zinc y el estereato de zinc, al grupo de las sales de zinc solubles pertenecen, por ejemplo, el formiato de zinc, el acetato de zinc, el actato de zinc y el gluconato de zinc.

- 20 En otro modo de ejecución preferido de la presente invención, los medios acordes a la invención contienen, al menos, una sal de zinc, sin embargo, no poseen sal de magnesio de un ácido orgánico, asimismo, se trata, preferentemente de, al menos, una sal de zinc de un ácido carboxílico orgánico, de modo especialmente preferido, de una sal de zinc del grupo del estearato de zinc, el oleato de zinc, el gluconato de zinc, el acetato de zinc, el actato de zinc y/o el citrato de zinc. También se prefieren el oleato de zinc, abietato de zinc y oxalato de zinc.

- 25 Un medio preferido en el marco de la presente invención contiene sales de zinc en cantidades de 0,1 a 5 % en peso, preferentemente, de 0,2 a 4 % en peso y, especialmente, de 0,4 a 3 % en peso, o zinc en forma oxidada (calculado como Zn_{2+}) en cantidades de 0,01 a 1 % en peso, preferentemente, de 0,02 a 0,5 % en peso y, especialmente, de 0,04 a 0,2 % en peso, siempre en relación al medio sin el recipiente.

- 30 Otro objeto preferido de la presente invención es, por ello, un sistema de liberación de fragancias que contiene otras sustancias activas, especialmente, sustancias activas del conjunto de portadores de perfumes, colorantes, sustancias activas antimicrobicas, germicidas, fungicidas, antioxidantes o inhibidores de corrosión.

Blanqueadores

- Adicionalmente a las sustancias activas mencionadas, los medios acordes a la invención, especialmente, medios para el uso en lavavajillas, lavadoras o secadoras naturalmente pueden contener todas las sustancias activas presentes usualmente en los medios para la limpieza de textiles o de vajilla, o el cuidado de textiles o de vajilla, siendo las preferidas las sustancias del conjunto de los blanqueadores, activadores de blanqueamiento, polímeros, coadyuvantes, tensioactivos, enzimas, electrolitos, reguladores de pH, aromatizantes, portadores de perfumes, colorantes, hidrotropos, inhibidores de espuma, agentes antiredeposición, aclarantes ópticos, inhibidores de engrisamiento, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores del traspaso de colorantes, sustancias activas antimicrobicas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes antiestáticos, agentes repelentes e impregnantes, agentes de hinchamiento y antideslizantes, disolventes no acuosos, suavizantes, hidrolizados de proteína, así como absorbentes UV. Además de para la aromatización repetida, dichos productos de combinación son adecuados para un cuidado o una limpieza única o repetida de textiles o vajilla.

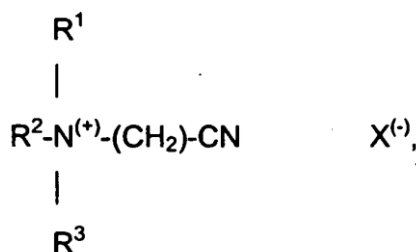
- 45 Como componentes importantes de detergentes para lavadoras o lavavajillas, en los medios acordes a la invención, pueden hallarse blanqueadores y activadores de blanqueo, además de otros componentes. Entre los compuestos que se utilizan como blanqueadores, que en agua producen H_2O_2 , el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio son muy significativos. Otros blanqueadores útiles son, por ejemplo, percarbonato de sodio, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato y sales o perácidos que producen H_2O_2 , como los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipirazelaico, perácido de ftalimida o ácido diperdodecanodioico. Los cuerpos moldeados de agentes limpiadores para el lavado en lavavajillas también pueden contener blanqueadores del grupo de los blanqueadores orgánicos. Los blanqueadores orgánicos típicos son los diacilperóxidos, por ejemplo, dibenzoilperóxido. Otros blanqueadores orgánicos típicos son peroxiácidos, asimismo, como ejemplo mencionaremos, especialmente, los ácidos alquilperoxi y los ácidos arilperoxi. Representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados de anillos sustituidos, como ácido alquilperoxibenzoico, pero también pueden utilizarse ácido peroxi- α -naftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como ácido peroxilaurico, ácido peroxiestearinico, ácido ϵ -ftalimidoperoxycaprílico [ácido ftaloiminoperoxihexano

(PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaprílico, ácido N-nonenilamidoperadipínico y N-nonenilamidopersuccinatos,

y (c) ácidos alifáticos o aralifáticos peroxidicarboxílicos, como ácido 1,12-diperoxycarboxílico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido dipercisebacínico, ácido diperoxibrasilo, los ácidos diperoxiftálicos, diácido 2-decildiperoxibutano -1,4, ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprílico).

Si los medios acordes a la invención se utilizan en combinación con detergentes para lavavajillas, pueden contener activadores de blanqueo para alcanzar un efecto de blanqueo mejorado en la limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores. Como activadores de blanqueo se pueden utilizar compuestos obtenidos en condiciones de perhidrólisis de ácidos peroxycarboxílicos alifáticos con, preferentemente, 1 a 10 átomos C, especialmente, 2 a 4 átomos C, y/o, eventualmente, ácidos perbenzoicos sustituidos. Son adecuadas las sustancias que portan grupos acilo O y/o N del mencionado número atómico C y/o, eventualmente, grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas aciladas múltiples, especialmente, tetraacetiletilendiamina (TAED), derivados acilados de la triazina, especialmente, 1,5-diacetilo-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolureina acilada, especialmente, tetraacetilglicoluril (TAGU), N-acilimidaz, especialmente N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, especialmente, n-nonanoil- o isononanoiloxibenzolsulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carbónico, especialmente, anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polivalentes acilados, especialmente, triacetina, etilenglicoldiacetato y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Otros activadores de blanqueo preferidos utilizados en la presente invención son compuestos del conjunto de nitrilos catiónicos, especialmente, de nitrilos catiónicos de la fórmula



en donde R¹ es -H, -CH₃, un radical alquilo o alquénilo C₂₋₂₄, un radical alquilo o alquénilo C₂₋₂₄ sustituido con, al menos, un sustituyente del conjunto de -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN, un radical alquilo o alquénilarilo con un grupo alquilo C₁₋₂₄, o un radical alquilo o alquénilarilo con un grupo alquilo C₁₋₂₄ y, al menos, otro sustituyente más en el anillo aromático, R² y R³ están seleccionados, independientemente entre sí, de entre

-CH₂-CN, -CH₃, -CH₂

-CH₃, -CH₂

-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂

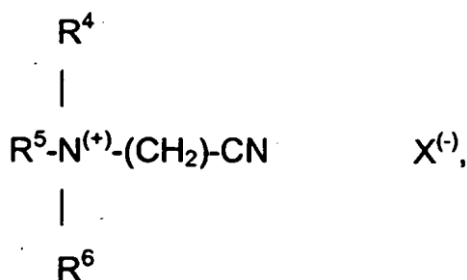
-OH, -CH₂-CH₂-OH, -CH(OH)-CH₃,

-CH₂-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CH(OH)-CH₃,

-CH(OH)-CH₂-CH₃, - (CH₂CH₂-O)_nH

con n = 1, 2, 3, 4, 5 o 6 y X es un anión.

En medios acordes a la invención especialmente preferidos, se halla un nitrilo catiónico de la fórmula



en donde R^4 , R^5 y R^6 están seleccionados, independientemente entre sí, entre $-CH_3$, $-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)-CH_3$, en donde R^4 también puede ser, adicionalmente, $-H$, y X es un anión, y, preferentemente, $R^5 = R^6 = -CH_3$ y, especialmente, $R^4 = R^5 = R^6 = -CH_3$ y son especialmente preferidos los compuestos de las fórmulas $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, o $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, en donde del conjunto de estas sustancias, a su vez, se prefiere el nitrilo catiónico de la fórmula $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^{-}$, en donde X^{-} representa un anión seleccionado del conjunto de cloruro, bromuro, yoduro, sulfato de hidrógeno, metosulfato, sulfonato de p-tolueno (tosilato) o sulfonato de xileno.

De modo adicional a los activadores convencionales de blanqueadores, o en su lugar, también pueden incorporarse al medio los denominados catalizadores de blanqueadores. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, como, por ejemplo, complejos de sales o de carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligados tripodales que contienen N, así como complejos de aminas Co, Fe, Cu y Ru, pueden ser utilizados como catalizadores de blanqueadores.

Tensioactivos

Los medios preferidos en el marco de la presente invención contienen uno o múltiples tensioactivos aniónico del conjunto de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros.

Como tensioactivos aniónicos en forma ácida se utilizan, preferentemente, una o múltiples sustancias del conjunto de los ácidos carboxílicos, los semiésteres de ácido sulfúrico y los ácidos sulfónicos, preferentemente, del conjunto de los ácidos grasos, los ácidos alquilsulfúricos grasos y de los ácidos alquilarilsulfónicos. Para presentar características de suficiente acción superficial, los compuestos mencionados deben contar con radicales hidrocarburo de cadena larga, es decir, presentar, al menos, 6 átomos de C en el radical alquilo o alquenilo. Usualmente, la distribución de cadena de los tensioactivos aniónicos se encuentra en el rango de 6 a 40, preferentemente, de 8 a 30 y, especialmente, de 12 a 20 átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos utilizados en forma de sus sales de metales alcalinos como jabones en detergentes, se obtienen en la industria, en gran medida, a partir de aceites y grasas nativas a través de la hidrólisis. Mientras que la saponificación alcalina ya realizada en el siglo pasado producía directamente sales alcalinas (jabones), a escala industrial, en la actualidad sólo se utiliza agua para la disociación, ya que separa las grasas en glicerina y ácidos grasos libres. Los procedimientos utilizados a escala industrial son, por ejemplo, la disociación en el autoclave o la disociación continua a alta presión. Los ácidos carboxílicos que se pueden utilizar como tensioactivo aniónico en forma ácida en el marco de la presente invención son, por ejemplo, ácido hexanoico (ácido caprónico), ácido heptanoico (ácido enanótico), ácido octanoico (ácido caprílico), ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido decanoico (ácido caprílico), ácido undecanoico, etc. En el marco del presente compuesto, se prefiere el uso de ácidos grasos, como ácido dodecanoico (ácido laurínico), ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido hexadecanoico (ácido palmitínico), ácido octadecanoico (ácido estearínico), ácido eicosanoico (ácido araquínico), ácido docosanoico (ácido behénico), ácido tetracosanoico (ácido lignocerínico), ácido hexacosanoico (ácido centínico), ácido triacotanoico (ácido melisínico), así como las especies no saturadas, ácido 9c-hexadecenoico (ácido palmitoleínico), ácido 6c-octadecenoico (ácido petroselínico), ácido 6t-octadecenoico (ácido petroselaidínico), ácido 9c-octadecenoico (ácido oléico), ácido 9t-octadecenoico (ácido elaidínico), ácido 9c,12c-octadecadieno (ácido linólico), ácido 9t,12t-octadecadieno (ácido linolaidínico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatreino (ácido linolénico). Por motivos económicos, se prefiere no utilizar especies puras, sino mezclas técnicas de los ácidos individuales, que se pueden obtener en la lipólisis. Dichas mezclas son, por ejemplo, ácido graso de aceite de coco (aprox. 6 % en peso de C8, 6 % en peso de C10, 48 % en peso de C12, 18 % en peso de C14, 10 % en peso de C16, 2 % en peso de C18, 8 % en peso de C18, 1 % en peso de C18), ácido graso de aceite de palmisto (aprox. 4 % en peso de C8, 5 % en peso de C10, 50 % en peso de C12, 15 % en peso de C14, 7 % en peso de C16, 2 % en peso de C18, 15 % en peso de C18, 1 % en peso de C18"), ácido graso de cebo (aprox. 3 % en peso de C14, 26 % en peso de C16, 2 % en peso de C16, 2 % en peso de C17, 17 % en peso de C18, 44 % en peso de C18', 3 % en peso de C18", 1 % en peso de C18'''), ácido graso de cebo endurecido (aprox. 2 % en peso de C14, 28 % en peso de C16, 2 % en peso de

C17, 63 % en peso de C18, 1 % en peso de C18'), ácido oleico técnico (aprox. 1 % en peso de C12, 3 % en peso de C14, 5 % en peso de C16, 6 % en peso de C16', 1% en peso de C17, 2% en peso de C18, 70% en peso de C18', 10% en peso de C18", 0,5% en peso de C18'''), ácido palmitínico/esteárico técnico (aprox. 1 % en peso de C12, 2 % en peso de C14, 45 % en peso de C16, 2 % en peso de C17, 47 % en peso de C18, 1 % en peso de C18') y ácido graso de aceite de porotos de soja (aprox. 2 % en peso de C14, 15 % en peso de C16, 5 % en peso de C18, 25 % en peso de C18', 45 % en peso de C18", 7 % en peso de C18''').

Los semiésteres de ácido sulfúrico de alcoholes de cadena larga también son tensioactivos aniónicos en forma ácida y pueden utilizarse en el marco de la presente invención. Sus sales de metales alcalinos, especialmente, las sales de sodio, los sulfatos de alcoholes grasos, se pueden obtener, a escala industrial, a partir de alcoholes grasos convertidos en ácidos alquilosulfúricos, con ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, ácido amidosulfónico o trióxido de azufre, y que luego son neutralizados. Los alcoholes grasos se obtienen, a su vez, de los ácidos grasos o las mezclas de ácidos grasos correspondientes, a través de la hidrogenación a alta presión de éster metílico de ácidos grasos. El proceso industrial más significativo en lo que respecta a la cantidad, para la obtención de ácidos alquilosulfúricos grasos es la sulfuración de alcoholes con mezclas de SO_3 /aire en reactores especiales de cascada, de gravedad o de haz tubular.

Otra clase de ácidos tensioactivos aniónicos que se puede utilizar acorde a la invención son los ácidos alquilétersulfúricos, cuyas sales se caracterizan, en comparación con los alquilsulfatos, por la elevada solubilidad en agua y baja sensibilidad a la dureza del agua (solubilidad de las sales de Ca). Los ácidos alquilétersulfúricos se sintetizan, como los ácidos alquilosulfúricos, a partir de alcoholes grasos que son convertidos, con óxido de etileno, en los correspondientes etoxilados de alcohol graso. En lugar de óxido de etileno también puede utilizarse óxido de propileno. La posterior sulfonación, con trióxido gaseoso de azufre en el reactor de sulfonación rápida, tiene un rendimiento de más del 98 % de los correspondientes ácidos alquilétersulfúricos.

También los ácidos alcanosulfónico de ácidos olefina sulfónicos pueden utilizarse en el marco de la presente invención como tensioactivos aniónicos. Los ácidos alcanosulfónicos pueden contener el grupo de ácidos sulfónicos en un enlace terminal (ácidos alcanosulfónicos primarios) o a lo largo de la cadena de C (ácidos alcanosulfónicos secundarios), asimismo, solamente los ácidos alcanosulfónicos secundarios son importantes comercialmente. Éstos se obtienen por sulfocloración o sulfoxidación de hidrocarburos lineales. En el caso de la sulfocloración según Reed, se convierten las n-parafinas con dióxido de azufre y cloro, bajo radiación con luz UV en los correspondientes sulfocloruros que en la hidrólisis con alcalinos producen, directamente, los alcanosulfonatos, en la conversión con agua, los ácidos alcanosulfónicos. Dado que en la sulfocloración se pueden producir di y polisulfocloruros así como hidrocarburos de cloro como productos secundarios de la reacción radical, la reacción usualmente sólo se lleva a cabo hasta grados de conversión de un 30 % y luego se interrumpe.

Otro proceso para la obtención de ácidos alcanosulfónicos es la sulfoxidación, en la cual las n-parafinas son convertidas, bajo radiación de luz UV, con dióxido de azufre y oxígeno. En el caso de esta reacción radical se obtienen sucesivos radicales de alquilosulfonilo que continúan la reacción con oxígeno y se convierten en radicales alquilopersulfonilo. La reacción con parafinas no convertidas produce un radical alquilo y el ácido alquilopersulfónico, que se descompone en un radical alquilperoxisulfonilo y un radical hidroxilo. La reacción de ambos radicales con parafina no convertida produce ácidos alquilosulfónicos o agua, que reacciona con ácido alquilopersulfónico y dióxido de azufre para convertirse en ácido sulfúrico. Para mantener lo más elevado posible el rendimiento de ambos productos finales, ácido alcanosulfónico y ácido sulfúrico, y reprimir las reacciones secundarias, esta reacción usualmente sólo se lleva a cabo hasta alcanzar grados de conversión de 1% y luego se interrumpe.

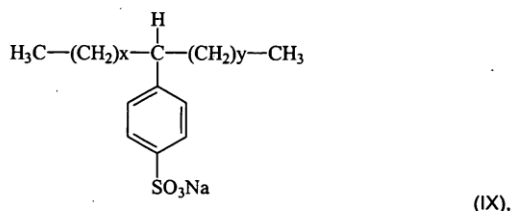
Los sulfonatos de olefinas se obtienen en la técnica a través de la reacción de α -olefinas con trióxido de azufre. En este caso se forman iones bipolares intermedios que se ciclizan formando las denominadas sultononas. En condiciones adecuadas (hidrólisis alcalina o ácida) dichas sultononas reaccionan y forman ácidos hidroxilalcansulfónicos o ácidos alquenosulfónicos, ambos también pueden ser utilizados como ácidos tensioactivos aniónicos.

Los alquilobencenosulfonatos como tensioactivos de alta potencia son conocidos desde los años treinta del siglo pasado. En ese entonces se obtenían alquilobencenos a través de la monocloración de fracciones de Kogasin y posterior alquilación de Friedel-Crafts, dichos alquilobencenos eran sulfonados con óleum y neutralizados con sosa cáustica. Para la obtención de alquilobencenosulfonatos, a comienzos de los años cincuenta y se tetramerizó propileno en α -dodeceno de cadena ramificada y el producto se convirtió, a través de una reacción de Friedel-Crafts, utilizando tricloruro de aluminio o fluoruro de hidrógeno, en tetrapropilbenzol, que luego se sulfonizaba y neutralizaba. Esta posibilidad económica de obtener tetrapropilbenzolsulfonatos (TPS) significó la irrupción de esta clase de tensioactivos que a continuación desplazó los jabones como tensioactivo principal en detergentes.

Debido a la falta de biodegradabilidad biológica del TPS, existía la necesidad de crear nuevos alquilobencenosulfonatos caracterizados por un comportamiento ecológico mejorado. Dichos requisitos son cumplidos por los alquilobenzosulfonatos lineales, que en la actualidad son los alquilobenzosulfonatos fabricados casi exclusivamente, identificados con las abreviaturas ABS o LAS.

Los alquilbenzosulfonatos lineales se obtienen a partir de alquilbencenos lineales, que se obtienen, a su vez, de olefinas lineales. Para ello, a escala industrial, se separan fracciones de petróleo con cribas moleculares, hasta obtener las n-parafinas de la pureza deseada y se deshidrogenan hasta obtener las n-olefinas, asimismo, se obtienen tanto α -olefinas como así también i-olefinas. Las olefinas obtenidas se convierten, entonces, en presencia de catalizadores ácidos con benceno, en los alquilbencenos, asimismo, la elección del catalizador Friedel-Crafts influye en la distribución de los isómeros de los alquilbencenos lineales obtenidos: Al utilizar tricloruro de aluminio, la proporción de isómeros de 2-fenilo en la mezcla con los 3-, 4-, 5- y demás isómeros se encuentra en, aproximadamente, 30 % en peso, si, por el contrario, se utiliza fluoruro de hidrógeno como catalizador, la proporción de isómero de 2-fenilo, se puede reducir a 20 %. Finalmente, la sulfonación de los alquilbencenos lineales se logra eDie Sulfonierung la actualidad, a escala industrial, con óleum, ácido sulfúrico o trióxido gaseoso de azufre, asimismo, éste último es el más importante. Para la sulfonación se utilizan reactores especiales de película o de haz tubular, con, como producto, un ácido alquilbenzosulfónico (ABSS) al 97 % en peso, que se puede utilizar en el marco de la presente invención como ácido tensioactivo aniónico.

A través de la selección del neutralizador se pueden obtener, a partir del ABSS, las sales más diversas, es decir, alquilbenzosulfonatos. Por motivos económicos se prefiere, en este caso, obtener y utilizar sales de metales alcalinos y, entre ellas, preferentemente, las sales de sodio de ABSS. Éstas se pueden describir mediante la fórmula general IX:



en la cual la suma de x e y usualmente se encuentra entre 5 y 13. Acorde a la invención, se prefieren, como tensioactivo aniónico en forma ácida, los ácidos alquilbenzosulfónicos C₈₋₁₆, preferentemente, C₉₋₁₃. En el marco de la presente invención se prefiere, además, utilizar los ácidos alquilbencenosulfónicos C₈₋₁₆, preferentemente, C₉₋₁₃, derivados de los alquilbencenos, que presentan una proporción de tetralina inferior a 5 % en peso, en relación al alquilbenceno. Se prefiere, además, utilizar los ácidos alquilbencenosulfónicos cuyos alquilbencenos se obtienen según el procedimiento HF, de modo que los ácidos alquilbencenosulfónicos C₈₋₁₆, preferentemente, C₉₋₁₃, presenten una proporción de isómero de 2-fenilo inferior a 22 % en peso, en relación al ácido alquilbencenosulfónico.

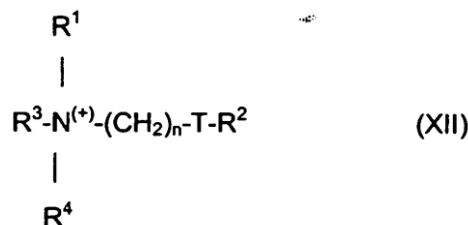
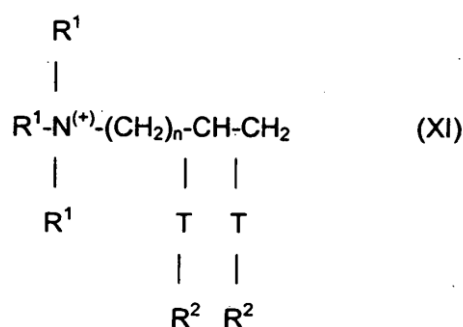
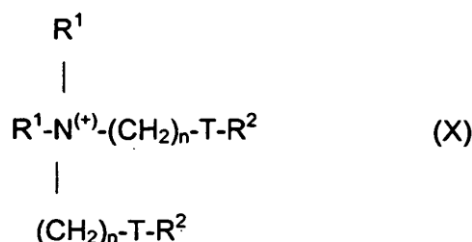
Los tensioactivos aniónicos mencionados en su forma ácida pueden ser utilizados solos o mezclados entre sí. Pero también es posible, y preferido, que antes de la adición sobre el o los materiales portantes, al tensioactivo aniónico en forma ácida le sean agregados otros componentes de detergentes, preferentemente, ácidos, en cantidades de 0,1 a 40 % en peso, preferentemente, de 1 a 15 % en peso y, especialmente, de 2 a 10 % en peso, siempre en relación al peso de la mezcla.

Naturalmente, también es posible utilizar los tensioactivos aniónicos parcial o totalmente neutralizados. Dichas sales pueden hallarse entonces como solución, suspensión o emulsión en el líquido de granulación, pero también como componente de sustancia sólida del lecho de sustancia sólida. Como cationes de dichos tensioactivos aniónicos son adecuados, además de los metales alcalinos (en este caso, especialmente, las sales según la reivindicación y las sales de K) los iones de amonio así como los iones de mono, di o trietanolalconio. En lugar de la mono, di o trietanolaminas también pueden cuaternizarse y hallarse presentes como cationes los representantes análogos de la mono, di o trietanolamina o aquellos de la alcanolamina de alcoholes mayores.

También los tensioactivos catiónicos se pueden utilizar ventajosamente como sustancia activa. El tensioactivo catiónico puede, a su vez, ser agregado directamente al mezclador en la forma en que es recibido, o ser aplicado sobre el soporte sólido, en forma de un preparado líquido a pastoso de tensioactivos catiónicos. Dichas formas de preparaciones de tensioactivos catiónicos se pueden obtener, por ejemplo, mezclando tensioactivos catiónicos usuales en el mercado con sustancias auxiliares, como tensioactivos no iónicos, polietilenglicoles o polioles. También pueden ser utilizados los alcoholes más bajos, como el etanol y el isopropanol, en cuyo caso la cantidad de dichos alcoholes más bajos en la forma líquida de preparaciones de tensioactivos catiónicos se debe hallar por debajo del 10 % en peso, por los motivos mencionados.

Como tensioactivos catiónicos se pueden utilizar, acorde a la invención, todas las sustancias usuales, asimismo, son preferidos los tensioactivos catiónicos con efecto ablandante de textiles.

Los medios acordes a la invención pueden contener, como sustancias activas catiónicas con acción ablandante de textiles, uno o múltiples agentes ablandantes de textiles de las fórmulas X, XI o XII:



5

en donde cada grupo R^1 es seleccionado independientemente entre sí entre los grupos alquilo, alquenoilo o hidroxialquilo C_{1-6} ; cada grupo R^2 está, independientemente entre sí, seleccionado entre grupos alquilo o alquenoilo C_{8-28} ; $R^3 = R^1$ o $(CH_2)_n-TR_2$; $R^4 = R^1$ o R^2 o $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-CO-$ o $-CO-O-$ y n es un número entero de 0 a 5.

10 En modos de ejecución preferidos de la presente invención, los medios contienen, adicionalmente, tensioactivo(s) NIO (NIO es no iónico(s)) como sustancia activa.

Como tensioactivos no iónicos se implementan, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente, etoxilados, sobre todo, primarios, con, preferentemente 8 a 18 átomos de carbono y en promedio, 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el radical de alcohol puede ser lineal o, preferentemente, metilramificado en la posición 2 o puede contener radicales lineales y metilramificados en la mezcla, como usualmente están presentes en radicales oxoalcoholes. Sin embargo, se prefieren especialmente los etoxilados de alcohol con radicales lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de sebo u oleílico, y se prefiere, en promedio, 2 a 8 EO por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos podemos mencionar, por ejemplo, alcoholes C_{12-14} con 3 EO o 4 EO, alcoholes C_{9-11} con 7 EO, alcoholes C_{13-15} con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes C_{12-18} con 3 EO, 5 EO o 7 EO y sus mezclas, como mezclas de alcoholes C_{12-14} con 3 EO y alcoholes C_{12-18} con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores medios estadísticos que, para un producto especial, puede ser un número entero o una fracción. Los etoxilados de alcohol preferidos presentan una distribución acotada de los homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). De modo adicional a estos tensioactivos no iónicos, también pueden utilizarse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de ello son alcoholes de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

25

Además, como otros tensioactivos no iónicos, pueden utilizarse también glicósidos de alquilo de la fórmula general $RO(G)_x$, en la cual R representa un radical primario lineal o metilramificado, especialmente, metilramificado en la posición 2, alifático, con 8 a 22, preferentemente, 12 a 18 átomos de C, y G es el símbolo que representa a una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de C, preferentemente, glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es una cifra arbitraria entre 1 y 10; preferentemente, x se encuentra entre 1,2 y 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos preferentemente utilizados que se utilizan, o bien como tensioactivo no iónico solo o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son alquilésteres de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente, etoxilados, o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente, metilésteres de ácidos grasos.

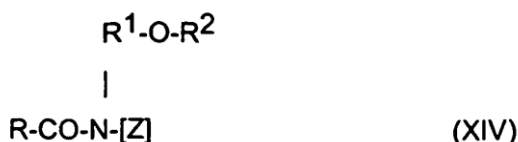
También pueden ser adecuados los tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo, N-alquilo de coco-N,N-dimetilaminóxido y N-alquilo de cebo-N,N-dihidroxi-etilaminóxido, y la amida de alanol de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos, preferentemente, no es mayor que la de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente, no asciende a más de la mitad de ellos.

Otros tensioactivos adecuados son las polihidroxi-amidas de ácidos grasos de la fórmula XIII,



en la cual RCO representa un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 , hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z], un radical polihidroxi-alquilo lineal o de cadena ramificada con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilos. En el caso de las polihidroxi-amidas de ácidos grasos, se trata de sustancias conocidas que usualmente se pueden obtener a través de la aminización de un azúcar reductor con amoníaco, una alquiloamina o una alcanoamina y la posterior acilización con un ácido graso, un alquiléster de un ácido graso o un cloruro de un ácido graso.

Al grupo de las polihidroxi-amidas de ácidos grasos también pertenecen los compuestos de la fórmula XIV,



en la cual R representa un radical alquilo o alquenoilo lineal o de cadena ramificada con 7 a 12 átomos de carbono, R^1 representa un radical alquilo o un radical arilo lineal, de cadena ramificada, o cíclico, con 2 a 8 átomos de carbono, y R^2 representa un radical alquilo o un radical arilo o un radical oxi-alquilo lineal, de cadena ramificada o cíclico con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose radicales alquilo C_{1-4} o radicales fenilo, y [Z] representa un radical polihidroxi-alquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este radical.

[Z] se obtiene preferentemente a través de la aminización reductiva de un azúcar reducido, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos de N-alcoxi o N-ariloxi pueden ser luego transformados en las polihidroxi-amidas de ácidos grasos deseadas, a través de la conversión con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

Para muchas utilizaciones es especialmente preferido que la proporción del o de los tensioactivos aniónicos respecto del o de los tensioactivos NIO sea de entre 10:1 y 1:10, preferentemente, entre 7,5:1 y 1:5 y, especialmente, entre 5:1 y 1:2. a su vez, se prefieren los recipientes acordes a la invención que contienen los tensioactivos, preferentemente, tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, en cantidades de 5 a 80 % en peso, preferentemente, en cantidades de 7,5 a 70 % en peso, de modo especialmente preferido, de 10 a 60 % en peso, y, especialmente, de 12,5 a 50 % en peso, en cada caso, en relación con el peso de las sustancias sólidas contenidas.

Como ya hemos mencionado, la implementación de tensioactivos en detergentes para lavavajillas preferentemente se limita a la implementación de tensioactivos no iónicos en cantidades reducidas. Los medios acordes a la invención para el lavado en lavavajillas contienen, por tanto, preferentemente, sólo determinados tensioactivos no iónicos, descritos a continuación. En los detergentes para lavavajillas usualmente sólo se utilizan como tensioactivos los tensioactivos no iónicos de baja espuma. Los representantes del conjunto de los tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, por el contrario, son de menor importancia. Como tensioactivos no iónicos se implementan, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente, etoxilados, sobre todo, alcoholes primarios con, preferentemente 8 a 18 átomos de C y, en promedio, 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el radical de alcohol puede ser lineal o preferentemente metilramificado en la posición 2, o puede contener radicales lineales y metilramificados en la mezcla, como usualmente están presentes en radicales oxoalcoholes. Sin embargo, se prefieren especialmente los etoxilados de alcohol con radicales lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de alcohol de coco, de palma, de sebo u oleílico, y se prefiere, en promedio, 2 a 8 EO por mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos podemos mencionar, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y sus mezclas, como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO o 4 EO, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y sus mezclas, como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores medios estadísticos que, para un producto especial, puede ser un número entero o una fracción. Los etoxilados de alcohol preferidos presentan una distribución acotada de los homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). De modo adicional a estos tensioactivos no iónicos, también pueden utilizarse alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de ello son alcoholes de grasa de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

Sobre todo en los detergentes para lavavajillas se prefiere que contengan un tensioactivo no iónico, con un punto de fusión por encima de la temperatura ambiente, preferentemente, un tensioactivo no iónico, con un punto de fusión por encima de 20 °C. Los tensioactivos no iónicos preferidos para utilizar presentan un punto de fusión por encima de los 25 °C, tensioactivos no iónicos especialmente preferidos para el uso presentan un punto de fusión de entre 25 y 60 °C, especialmente, entre 26,6 y 43,3 °C.

Los tensioactivos no iónicos adecuados, que poseen un punto de fusión o de ablandamiento dentro del margen de temperatura mencionado son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos de baja espuma que pueden ser sólidos o muy viscosos a temperatura ambiente. Si se utilizan tensioactivos NIO muy viscosos a temperatura ambiente, se prefiere que éstos presenten una viscosidad superior a los 20 Pas, preferentemente superior a los 35 Pas y preferido sobre todo, superior a los 40 Pas. También se prefieren los tensioactivos nio, que presentan una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

Los tensioactivos NIO sólidos a temperatura ambiente preferidos para aplicar provienen de los grupos de los tensioactivos NIO alcoxilados, especialmente, los alcoholes primarios etoxilados y las mezclas de estos tensioactivos estructuralmente complejos como tensioactivos polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Este tipo de tensioactivos NIO (PO/EO/PO) se caracterizan, además, por su buen control de espuma.

En un modo de ejecución preferido de la presente invención, el tensioactivo no iónico con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente es un tensioactivo NIO etoxilado que se obtuvo a partir de la reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol con 6 a 20 átomos C con, preferentemente, al menos 12 mol, de modo especialmente preferido, al menos 15 mol, preferido sobre todo, al menos 20 mol de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

Un tensioactivo NIO especialmente preferido para aplicar, sólido a temperatura ambiente, se obtiene de un alcohol graso de cadena linear con 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), preferentemente un alcohol C₁₈ y al menos 12 mol, preferentemente, al menos 15 mol y, preferido sobre todo, al menos 20 mol de óxido de etileno. Entre estos se prefieren especialmente los denominados "narrow range ethoxylates" (ver más arriba).

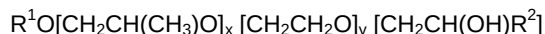
Preferentemente, el tensioactivo NIO sólido a temperatura ambiente posee, adicionalmente, unidades de óxido de propileno en la molécula. Preferentemente, tales unidades de PO conforman el 25 % en peso, de modo especialmente preferido, hasta el 20 % en peso y preferentemente, sobre todo, hasta el 15 % en peso de la masa molar total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcoholes o alquilfenoles etoxilados que, adicionalmente, presentan unidades de copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxipropileno. La parte de alcohol o alquilfenol de estas moléculas de tensioactivos conforman, preferentemente, más del 30 % en peso, de modo especialmente preferido, más del 50 % en peso y preferentemente, sobre todo, más del 70 % en peso de la masa molar total de estos tensioactivos no iónicos.

Otros tensioactivos NIO para utilizar de modo especialmente preferido, con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente, contienen 40 a 70 % de una mezcla de polímeros en bloque de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, el 75 % en peso de un copolímero en bloque inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 mol de óxido de etileno y 44 mol de óxido de propileno y 25 % en peso de un copolímero

en bloque de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por mol de trimetilolpropano.

Tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con especial preferencia se pueden adquirir, por ejemplo, con la denominación comercial Poly Tergent® SLF-18 de la empresa Olin Chemicals.

- 5 Otro tensioactivo preferido se define con la fórmula



en la cual R^1 representa un radical hidrocarburo alifático lineal o de cadena ramificada con 4 a 18 átomos de carbono o sus mezclas, R^2 representa un radical hidrocarburo lineal o de cadena ramificada con 2 a 26 átomos de carbono o sus mezclas, y "x" representa valores entre 0,5 y 1,5 e "y", un valor de, al menos, 15.

- 10 Otros tensioactivos NIO preferidos para utilizar son los tensioactivos NIO poli(oxialquilados) de grupo final cerrado, de la fórmula



- 15 En la cual R^1 y R^2 representan radicales hidrocarburo lineales o de cadena ramificada, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 1 a 30 átomos de carbono, R^3 representa H o un radical metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metilo-2-butilo, "x" representa valores entre 1 y 30, "k" y "j", valores entre 1 y 12, preferentemente, entre 1 y 5. Si el valor $x \geq 2$, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente. R^1 y R^2 representan, preferentemente, radicales hidrocarburo lineales o de cadena ramificada, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con 6 a 22 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente, asimismo, radicales con 8 a 18 átomos C. Para el radical R^3 se prefieren, sobre todo, H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Valores especialmente preferidos para "x" se hallan en el área de 1 a 20, especialmente, de 6 a 15.

- 20 Como descrito anteriormente, cada R^3 en la fórmula anterior puede ser diferente, en el caso de que $x \geq 2$. De esta manera, puede variar la unidad de óxido de alquileo entre corchetes. Si x por ejemplo representa 3, el radical R^3 puede ser elegido para formar unidades de óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden estar unidos en cualquier orden, por ejemplo, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). En este caso, el valor 3 para "x" fue seleccionado a manera de ejemplo, y también puede ser mayor, asimismo, la amplitud de variación se incrementa al aumentar los valores de "x" y, por ejemplo, comprender una gran cantidad de grupos (EO), combinados con una reducida cantidad de grupos (PO), o al revés.

- 25 Los alcoholes poli(oxialquilados) de grupo final cerrado preferidos, sobre todo, de la fórmula anterior, presentan los siguientes valores $k = 1$ y $j = 1$, de modo que la fórmula anterior se puede simplificar a

- 30 $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x CH_2CH(OH)CH_2OR^2$

En la última fórmula mencionada, R^1 , R^2 y R^3 están definidos anteriormente, y x representa cifras del 1 al 30, preferentemente, de 1 a 20, y especialmente de 6 a 18. Especialmente preferidos son los tensioactivos en los que los radicales R^1 y R^2 presentan 9 a 14 átomos de C, R^3 representa a H y x adopta valores de 6 a 15.

Enzimas

- 35 Para aumentar la potencia de lavado o de limpieza, los medios acordes a la invención pueden contener enzimas, asimismo, en principio se pueden utilizar todas las enzimas establecidas a estos fines en el estado actual de la técnica. Entre ellas se encuentran, especialmente, las proteasas, amilasas, lipasas, hemicelulasas, celulasas, n u óxidoreductasas, así como, preferentemente, sus mezclas. Dichas enzimas son, en principio, de origen natural; partiendo de las moléculas naturales, para su uso en detergentes se cuenta con variantes mejoradas que se utilizan de manera correspondientemente preferida. Los medios acordes a la invención contienen enzimas, preferentemente,
- 40 en cantidades totales de 1×10^{-6} a 5 por ciento en peso en relación a la proteína activa. La concentración de proteínas puede ser determinada mediante métodos conocidos, por ejemplo, el procedimiento BCA

(ácido bicinonínico; ácido 2,2'-bicinonil-4,4'-dicarboxílico) o el procedimiento Biuret.

- 45 Entre las proteasas se prefieren aquellas del tipo subtilisina. Ejemplos de ello son la subtilisina BPN' y Cadsberg, la proteasa PB92, la subtilisina 147 y 309, la proteasa alcalina de bacillus lentus, subtilisina DY y las enzimas asignables a las subtilasas, pero ya no a las subtilisinas en el sentido más estricto, como la termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7. La subtilisina Carlsberg se puede obtener en forma perfeccionada con la denominación comercial Alcalase® de la empresa Novozymes A/S, Bagsværd, Dinamarca. Las subtilisinas 147 y 309 se

comercializan bajo la denominación comercial Esperase®, o Savinase® de la empresa Novozymes. De las proteasas de bacillus lentus DSM 5483 se desprenden las variantes con la denominación BLAP®.

Otras proteasas útiles son, por ejemplo, las enzimas comercializadas bajo la denominación comercial Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® y Ovozymes®, de Novozymes, bajo la denominación comercial Purafect®, Purafect® OxP y Properase® de Genencor, bajo la denominación comercial Protosol® de Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, bajo la denominación comercial Wuxi® de Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, bajo la denominación comercial Proleather® y Protease P® de Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, y bajo la denominación Proteinasa K-16 de KaoCorp., Tokyo, Japón.

Ejemplos de amilasas que se pueden utilizar, acorde a la invención, son amilasas de bacillus licheniformis, de, por ejemplo, amyloliquefaciens o de b. stearothermophilus así como sus perfeccionamientos para la implementación en detergentes. La enzima de b. licheniformis es comercializada por Novozymes bajo la denominación Termamyl® y por Genencor bajo la denominación Purastar®ST. Productos perfeccionados de dicha α -amilasa son comercializados por la empresa Novozymes bajo la denominación comercial Duramyl® y Termamyl®ultra, por Genencor, bajo la denominación comercial Purastar®OxAm y por Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, como Keistase®. La α -amilasa de b. amyloliquefaciens es comercializada por la empresa Novozymes bajo la denominación BAN®, y las variantes derivadas de la α -amilasa de b. stearothermophilus, bajo la denominación BSG® y Novamyl®, también por Novozymes.

Además, debemos destacar, para estos fines, la α -amilasa de bacillus sp A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) de b. agaradherens (DSM 9948); también se pueden utilizar productos de fusión de las moléculas mencionadas.

Además, son adecuados los perfeccionamientos de la α -amilasa que se pueden obtener bajo la denominación comercial Fungamyl® de Novozymes de aspergillus niger y a. oryzae. Otro producto comercial es, por ejemplo la Amylase-LT®.

Los medios acordes a la invención pueden contener lipasas o cutinasas, especialmente, debido a sus actividades de disociación de triglicéridos, pero también para obtener in situ precursores adecuados de perácidos. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, aquellos obtenibles originalmente a partir de humicola lanuginosa (thermomyces lanuginosus), o lipasas perfeccionadas, especialmente, aquellas con el intercambio aminoácido D96L. Son comercializados, por ejemplo, por Novozymes bajo la denominación comercial Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® y Lipex®. Además, se pueden utilizar, por ejemplo, cutinasas, aisladas originalmente de fusarium solani pisi y humicola insolens. También son lipasas utilizables las comercializadas por Amano bajo las denominaciones Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, Bacillis sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase MAP® y Lipase AML®. La empresa Genencor ofrece, por ejemplo, lipasas o cutinasas cuyas enzimas iniciales fueron aisladas originalmente de pseudomonas mendocina y fusarium solanii. Como otros productos comerciales importantes cabe mencionar las preparaciones comercializadas originalmente por Gist-Brocades, M1 Lipase® y Lipomax® y las enzimas comercializadas por Meito Sangyo KK, Japón, bajo la denominación Lipase MY-30®, Lipase OF® y Lipase PL®, además, el producto Lumafast® de Genencor.

Sobre todo, si están pensados para el tratamiento de textiles, los medios acordes a la invención pueden contener celulasa, según la finalidad, como enzimas puras, como preparaciones a base de enzimas o en forma de mezclas, en las que los componentes individuales se complementan de manera ventajosa en cuanto a sus diferentes aspectos de rendimiento. Entre estos aspectos de rendimiento se encuentran, especialmente, las contribuciones al rendimiento de lavado primario, al rendimiento de lavado secundario del medio (efecto de antired deposición o inhibidor de engrasamiento) y avivado (efecto en el tejido), hasta un efecto "stonewashed"(desgastado).

Una preparación de celulasa rica en endoglucanasa (EG) proveniente de hongos, o sus perfeccionamientos, son ofrecidos por Novozymes bajo la denominación comercial Celluzyme®. Los productos de la empresa Novozymes, Endolase® y Carezyme® se basan en 50 kD-EG, o 43 kD-EG de h. insolens DSM 1800. Otros posibles productos comerciales de esta empresa son Cellusoft® y Renozyme®. También se puede utilizar la celulasa 20 kD-EG de melanocarpus, comercializada por AB Enzymes, de Finlandia, bajo la denominación comercial Ecostone® y Biotouch®. Otros productos comerciales de AB Enzymes son Econase® y Ecopulp®. Otra celulasa adecuada de bacillus sp CBS 670.93 se puede adquirir en Genencor bajo la denominación comercial Puradax®. Otros productos comerciales de la empresa Genencor son "Genencor detergent cellulase L" y IndiAge®Neutra.

Los medios acordes a la invención pueden contener otras enzimas reunidas bajo el término hemicelulasa. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, manasas, xantanlinasas, pectinliasas (=pectinasas), pectinesterasas, pectatliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanastas y β -glucanasas. Las manasas adecuadas son comercializadas, por ejemplo, con la denominación Gamanase® y Pektinex AR® de Novozymes, con la denominación Rohapec® B1L de AB Enzymes y con la denominación Pyrolase® de Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. Las β -glucanasas obtenidas a partir de b. subtilis se puede adquirir bajo la denominación Cereflo®, de Novozymes.

- Para incrementar el efecto de blanqueamiento, los detergentes acordes a la invención pueden contener oxidoreductasas, por ejemplo, oxidasas, oxigenasas, catalasas, peroxidasas, como halo, cloro, bromo, lignina, glucosa o manganoso-peroxidasas, dioxigenasas o lacasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Como productos comerciales adecuados debemos mencionar Denilite® 1 y 2 de Novozymes. De manera ventajosa, se agregan, adicionalmente, compuestos preferentemente orgánicos, de modo especialmente preferido, aromáticos, que interactúan con las enzimas, para incrementar la actividad de las oxireductasas correspondientes (potenciadores) o para garantizar el flujo de electrones (mediadores) en el caso de potenciales redox muy diferentes entre las enzimas y la suciedad.
- Las enzimas utilizadas en los medios acordes a la invención provienen originalmente, o bien de microorganismos, por ejemplo, del género de bacillus, streptomyces, humicola, o pseudomonas, y/o son producidos por procedimientos biotécnicos en sí conocidos a través de microorganismos adecuados, por ejemplo, a través de huéspedes de expresión transgénicos del género bacillus u hongos filamentosos.
- La purificación de las enzimas correspondientes se lleva a cabo ventajosamente a través de procedimientos establecidos, por ejemplo, por precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, acción de químicos, desodorización o combinaciones adecuadas de estos pasos.
- A los medios acordes a la invención se le pueden agregar las enzimas en cualquier forma establecida en el estado actual de la técnica. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, las preparaciones sólidas obtenidas por granulación, extrusión o liofilización o, especialmente, en el caso de medios líquidos o en gel, soluciones de las enzimas, de manera ventajosa, lo más concentradas posible, con poco agua y/o mezcladas con estabilizadores.
- De modo alternativo, tanto para el suministro sólo como así también para el líquido, las enzimas pueden estar encapsuladas, por ejemplo, a través de desecado por pulverización o extrusión de la solución de enzimas junto con un polímero, preferentemente, natural o en forma de cápsulas, por ejemplo, aquellos en los que las enzimas están incorporadas como en un gel solidificado o en aquellos del tipo núcleo-envoltura, en donde el núcleo enzimático está revestido de una capa protectora impermeable al agua, al aire y a los químicos. En las sucesivas capas pueden aplicarse adicionalmente otras sustancias activas, por ejemplo, estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueadores o colorantes. Dichas cápsulas se aplican acorde a métodos en sí conocidos, por ejemplo, a través de la granulación por agitación o laminación o en procesos de lecho fluido. De manera ventajosa, dichos granulados son pobres en polvo, por ejemplo, gracias a la aplicación de formadores de películas poliméricos, y presentan una estabilidad de almacenamiento gracias al revestimiento.
- Además, es posible elaborar dos o más enzimas en forma conjunta, de modo que un único granulado comprenda múltiples actividades enzimáticas.
- Una proteína y/o enzima presente en el medio acorde a la invención puede ser protegida, especialmente durante el almacenamiento, contra daños como, por ejemplo inactivación, desnaturalización o descomposición, por ejemplo, a través de influencias físicas, oxidación o disociación proteolítica. En el caso de la obtención microbiana de la proteína y/o la enzimas se prefiere especialmente una inhibición de la proteólisis, especialmente, si los medios también contienen proteasas. A este fin, los medios acordes a la invención pueden contener estabilizadores; la preparación de tales medios es un modo de ejecución preferido de la presente invención.
- Un grupo de estabilizadores son los inhibidores reversibles de la proteasa. A menudo se utilizan hidrocloreto de benzamidina, bórax, ácidos bóricos, ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos, sobre todo, los derivados con grupos aromáticos, por ejemplo, ácidos fenilborónicos orto, meta o para-sustituidos, o sus sales o ésteres. Además, son adecuados los aldehídos péptidos, es decir, oligopéptidos con término C reducido. Como inhibidores péptidos de la proteasa podemos mencionar, entre otros, ovomucoide y leupeptina; una opción adicional es la formación de proteínas de fusión de proteasas e inhibidores de péptidos.
- Otros estabilizadores de enzimas son los aminoalcoholes, como mono, di, trietanol y tripropanolamina y sus mezclas, ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, como ácido succínico, y otros ácidos dicarboxílicos o sales de los ácidos mencionados. También se pueden utilizar como estabilizadores los amidoalcoxilados de ácidos grasos de grupo terminal cerrado.
- Alcoholes bajos alifáticos, pero, sobre todo, polioles, por ejemplo, glicerina, etilenglicol, propilenglicol o sorbita, son otros estabilizadores de enzimas de uso frecuente. Además, también el fosfato de di-glicerina protege contra la desnaturalización por influencias físicas. Del mismo modo se utilizan sales de calcio, por ejemplo, acetato de calcio o formiato de calcio, así como sales de magnesio.
- Los oligómeros de poliamida, o los compuestos oligómeros, como lignina, copolímeros de vinilo solubles en agua o, como éter de celulosa, polímero acrílico y/o poliamidas, estabilizan la preparación de enzima, entre otros, contra influencias físicas u oscilaciones en el valor del pH. Los polímeros que contienen N-óxido de poliamina actúan al

mismo tiempo como estabilizadores de enzimas y como inhibidores del traspaso de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polialquilenos C_8 - C_{18} lineales. Acorde a ello, los alquilpoliglicosidos pueden provocar la estabilización e inclusive, incrementar el rendimiento de los componentes enzimáticos del medio acorde a la invención. Los compuestos reticulados que contienen N cumplen una doble función como agentes soil-release y como estabilizadores de enzimas.

Los reductores y antioxidantes, como sulfito de sodio o azúcar reductora, incrementan la estabilidad de las enzimas ante la descomposición oxidativa.

Preferentemente, se utilizan combinaciones de estabilizadores, por ejemplo, de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductivas y ácido succínico, u otros ácidos dicarboxílicos, o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o poliaminocompuestos y con sales reductivas. El efecto de estabilizadores de aldehídos de péptidos puede ser incrementado por la combinación con ácido bórico y/o derivados del ácido bórico y polioles y a través de la utilización adicional de cationes bivalentes, por ejemplo, iones de calcio.

En el marco de la presente invención es especialmente preferido el uso de formulaciones líquidas de enzimas. En este caso, se prefieren los medios acordes a la invención que contienen enzimas y/o preparaciones de enzimas adicionales, preferentemente, preparaciones sólidas y/o líquidas y/o preparaciones de amilasas, en cantidades de 1 a 5 % en peso, preferentemente, de 1,5 a 4,5 y, especialmente, de 2 a 4 % en peso, respectivamente, en relación a todo el medio.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas pueden utilizarse una gran cantidad de sales diferentes. Los cationes preferidos son los metales alcalinos y metales alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de la fabricación, en los granulados acordes a la invención se prefiere la utilización de NaCl o $MgCl_2$.

A continuación detalla la invención, a partir de las siguientes figuras. Los empaques blíster representados en las figuras 1 a 4 no forman parte de la invención.

Figura 1: vista en perspectiva de un recipiente con empaque blíster dispuesto en la abertura del recipiente

Figura 2a: empaque blíster para la disposición en una abertura de recipiente con una gran cantidad de porciones reducidas

Figura 2b: empaque blíster para la disposición en una abertura de recipiente, con porciones mayores

Figura 2c: empaque blíster para la disposición en una abertura de recipiente con porciones que se pueden extraer por segmentos

Figura 2d: empaque blíster para la disposición en una abertura del recipiente, con líneas de pliegue

Figura 2e: empaque blíster para la disposición en una abertura del recipiente en estado plegado,

Figura 3a: corte transversal del empaque blíster

Figura 3b: corte transversal del empaque blíster con una membrana permeable y una sellada

Figura 4a: empaque blíster con cierre de encastre

Figura 5a: Vista en planta del elemento de alojamiento para porciones de aditivos, de forma estable

Figura 5b: corte transversal del elemento de alojamiento para porciones de aditivos, de forma estable.

La figura 1 muestra un modo de ejecución en el cual un empaque blíster (3) está fijado al recipiente (1), calzado sobre el cilindro de cierre y de vertido del recipiente (1). En el cilindro de cierre y de vertido está dispuesto un cierre (2) que presenta un resalto circular (2a).

En la figura 2a está representada una vista en detalle del modo de ejecución del empaque blíster.

El empaque blíster (3) presenta una abertura (4) que se puede calzar en el cilindro de vertido (2) del recipiente (1). En otro modo de ejecución, no representado, también es posible que el empaque blíster (3) sea fijado con la abertura (4) sobre el cierre (2) del recipiente (1).

La abertura (4) del empaque blíster (3) puede estar cerrada totalmente o sólo en parte, asimismo, la abertura (4) está configurada de modo tal que impide que el empaque blíster se desprenda, al menos, fácilmente, del recipiente.

Desde el cuello (7) se extienden uno o múltiples elementos blíster (5a, 5b), que cuentan, cada uno, con una gran cantidad de cavidades (6), usualmente, distribuidos en la superficie (5a, 5b) del empaque blíster (3).

- 5 El cuello (7) está configurado de modo tal que el cierre (2) ejerza, en su posición de cierre, una fuerza de apriete sobre el cuello (7) que actúa esencialmente perpendicular al nivel del blíster. La abertura (4) del empaque blíster es, a su vez, menor que el resalto (2a) del cierre (2); de modo que en el caso de que el recipiente esté cerrado, el empaque blíster no se desprenda del recipiente (1), sino que permanezca sujeto al recipiente (1) mediante el resalto (2a) del cierre (2). El resalto (2a) del cierre (2) se debe seleccionar de modo que pueda actuar, al menos
10 parcialmente, sobre superficie que rodea la abertura (4) del empaque blíster (1).

En un modo de ejecución, el empaque blíster (1) cuenta con una abertura circular (4) y, dispuestas radialmente respecto de la abertura, dos elementos planos (5a, 5b). El empaque blíster (3) está configurado de modo tal que ambos lados (5a, 5b) del empaque blíster (3) se pueden elevar, respectivamente, en sus extremos distales.

- 15 El empaque blíster (1) puede estar sujeto al recipiente, por ejemplo, a través de una unión por adhesión. En ese caso, la unión por adhesión sólo se extiende sobre una superficie parcial del empaque blíster (1), de modo tal que el resto de la superficie se pueda levantar del recipiente para poder extraer por presión una porción de producto del empaque blíster (1).

- 20 La figura 2b muestra otro modo de ejecución en el cual las cavidades (6) del empaque blíster (3) se extienden, esencialmente, cubriendo toda la superficie de los elementos blíster (5a, 5b) dispuestos en el cuello (7). Dichas cavidades (6) son especialmente adecuadas para alojar porciones mayores de producto, por ejemplo, las necesarias para una aromatización prolongada del entorno del empaque blíster (3).

La figura 2c muestra otro modo de ejecución de un empaque blíster (3) para la fijación en un cilindro de vertido de un recipiente (1). El empaque blíster (3) cuenta con cavidades (6) que pueden ser separadas individualmente del empaque blíster (3) mediante perforaciones (8) que rodean dichas cavidades (6) .

- 25 En lugar de una perforación (8), también pueden ser utilizados otros elementos que el especialista considere adecuados, para separar una porción del empaque blíster (3).

También es posible disponer la perforación (8) sólo en la película que sella las cavidades (6), de modo que se haga posible una apertura por segmentos del empaque blíster (3), retirando el segmento de película correspondiente.

- 30 La figura 2d muestra un empaque blíster (3), con una abertura (4) rodeada completa o parcialmente por un cuello (7). En el cuello (7) está dispuesto un puente (13) que cuenta con, al menos, una línea de plegado nominal (8).

Acorde a un modo de ejecución, el puente (13) presenta dos líneas de plegado nominales (9) separadas entre sí. La distancia (b) de ambas líneas de plegado nominales (9) se debe seleccionar de modo que corresponda, esencialmente, a la altura del cilindro de vertido (14).

- 35 La línea de plegado nominal (8) usualmente es un debilitamiento esencialmente lineal del material en el puente (13), realizado, por ejemplo, a través de la perforación, muescas en el material o compresión del material.

En el extremo del puente (13) más alejado del cuello (7) está dispuesto un elemento blíster que comprende una cavidad (11) rellena de producto y completamente rodeada por un reborde (10).

- 40 La figura 2e muestra el empaque blíster acorde a la figura 2d, encastrado sobre el cilindro de cierre (14) de un recipiente (1). El empaque blíster (3) está plegado en 90° a lo largo de cada una de sus líneas de plegado nominales (9) de modo tal que la cavidad rellena (11) está posicionada directamente sobre la abertura del cilindro de cierre.

La cavidad (11) del empaque blíster (3) está configurado de modo tal que se puede introducir casi completamente en la abertura del cilindro de cierre (14). Acorde a un modo de ejecución especialmente preferido, la cara superior del reborde (10) se encuentra, en un estado plegado, directamente sobre la pared del cilindro de cierre (14).

- 45 En otro modo de realización, el reborde (10) presenta, adicionalmente, medios que actúan junto con el cilindro de cierre que el empaque blíster (3) se asegure en el cilindro de cierre contra un desplazamiento lateral. Esto puede realizarse, por ejemplo, a través de una ranura circular con una configuración correspondiente o salientes en el reborde (10) del empaque blíster (3).

En otro modo de ejecución, también es posible que, a través de una selección adecuada de la distancia (b) de las líneas de plegado nominales (9) y el plegado del puente (13) a lo largo de las líneas de plegado nominales (9) se pueda posicionar la cavidad (11) en una abertura de configuración correspondiente o en la superficie del cierre (2), dispuesto en el cilindro de cierre (14).

5 La figura 3a muestra un corte transversal a través de una cavidad (6,11) representativa de un empaque blíster (3). En el modo de ejecución más sencillo, la cavidad (6) rellena con el producto (16) es moldeada mediante una película inferior (17) y cerrada con una película de sellado (15). El material de la película de sellado (15) se debe seleccionar de modo que determinadas sustancias del producto (16), especialmente, las fragancias, no sean liberadas al entorno.

10 La película inferior (17) consiste en un material lo suficientemente rígido para evitar una apertura involuntaria, pero que se abre aplicando una presión correspondiente, por ejemplo, mediante la presión con el pulgar o el rasgado de la película con la uña. A través de la presión sobre cavidad (6) del empaque blíster (3) se ejerce presión sobre el producto (16) que se halla en la cavidad (6), que de ese modo atraviesa finalmente la película de sellado (15).

15 La película de sellado también puede ser abierta en dirección de la cavidad, al menos, parcialmente mediante rasgado, punzonado, fricción, desprendimiento, a través del contacto con agua, mediante calor, especialmente, mediante calor de la piel humana, o con otras medidas adecuadas.

Acorde a otro modo de ejecución, el empaque blíster (3) también puede estar constituido de modo tal que la película (17) que cierra la cavidad (6), esté conformada de modo tan resistente que la película (17) que forma la cavidad (6) se abra a través de la presión ejercida y la película (15) que cierra la cavidad (6) permanezca inalterada.

20 La figura 3c muestra un modo de ejecución perfeccionado de un empaque blíster (3) que comprende, adicionalmente a la película de sellado (15) una membrana permeable (18). La membrana permeable (18) se encuentra entre la película (17) que forma la cavidad (6) y la película de sellado (15), asimismo, la película de sellado (15) está dispuesta en forma plana, preferentemente, mediante una unión por adhesión, sobre la membrana permeable (18).

25 El material y las características de la membrana permeable (18) deben ser seleccionados de modo que, al menos, una sustancia del producto (16) se pueda liberar de la cavidad (6) al entorno, a través de dicha membrana permeable (18). En el caso más sencillo, la membrana permeable (18) es una rejilla adecuada para la retención de determinadas sustancias sólidas en la cavidad.

30 El material y las características de la membrana permeable (18) deben ser seleccionados de modo que, al menos, una sustancia del producto (16) se pueda liberar de la cavidad (6) al entorno, a través de dicha membrana permeable (18).

35 La membrana permeable (18) está adherida a la película (17) que conforma la cavidad (6), preferentemente, de modo tal que la membrana permeable (18) cierre las cavidades (6). Las fuerzas adhesivas entre la membrana permeable (18) y la película (17) que forma la cavidad (6) preferentemente son mayores que las fuerzas adhesivas entre la membrana permeable (18) y la película de sellado (15), de modo que al retirar la película de sellado (15), la membrana permeable (18) permanezca adherida al empaque blíster (3) y cierre las cavidades (6).

40 La figura 4a muestra otro modo de ejecución, en el cual, en el empaque blíster (3) está dispuesto un elemento de unión de encastre (19) que se puede unir con una correspondiente muesca (20) a la unidad de empaque (1,2,14), en arrastre de forma, preferentemente, separable. Es evidente que el empaque blíster (3) también puede presentar múltiples uniones por encastre (19, 20).

En un modo de ejecución especialmente preferido, el empaque blíster (3) también puede ser fijado a través de una unión de encastre correspondiente en el cierre (2) del recipiente (1).

45 Acorde a un modo de ejecución especialmente preferido, el empaque blíster está equipado, al menos parcialmente, con una capa adhesiva, recubierta con una película de sellado separable, por lo cual el empaque blíster (3) o las porciones individuales (6) del empaque blíster (3) se puedan fijar en la superficie.

Los productos (16) que se hallan en las cavidades (6) comprenden, especialmente, pero no de manera excluyente, una o múltiples sustancias seleccionadas del conjunto de las fragancias, sustancias de acción limpiadora, colorantes, espumantes, etc.

50 La figura 5a muestra una vista en planta de un elemento de alojamiento (3) acorde a la invención, de forma estable, para las porciones de aditivos (21). El elemento de alojamiento (3) presenta múltiples aberturas de recepción (22) para las porciones de aditivos (21). Una abertura de recepción (22) actúa junto con una porción de aditivos (21) de

modo tal que la porción de aditivos (21) esté fijada de modo separable en la abertura de recepción (22). Esto puede realizarse, por ejemplo, a través de un arrastre de forma, de materia o de fuerza entre la porción de aditivos (21) y la abertura de recepción (22). La fijación se debe configurar, en cada caso, de modo tal que la porción de aditivos (21) no pueda caer de la abertura de recepción (22) de manera indeseada, por ejemplo, durante el transporte o el almacenamiento.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la porción de aditivos (21) está fijada en una abertura de recepción (22) mediante un ajuste prensado separable. En otra variante preferida del modo de realización, la fijación entre la porción de aditivos (21) y la abertura de recepción (22) está garantizada mediante una unión de encastre.

Las aberturas de recepción (22) pueden estar realizadas, por ejemplo, como perforación pasante o como orificio ciego. También se puede considerar cualquier otra configuración de la abertura que el especialista considere que tenga el efecto equivalente, por ejemplo, aberturas con un corte transversal rectangular, triangular u ovalado.

La porción de aditivos (21) presenta un cierre que aísla herméticamente dicha porción de aditivos (21) del entorno. El cierre está configurado, de manera ventajosa, de modo tal que la porción de aditivos (21) se pueda cerrar hermética a líquidos respecto del entorno. El cierre está configurado, de modo especialmente preferido, de manera que la porción de aditivos (21) se pueda cerrar herméticamente contra la liberación de fragancias.

El cierre está dispuesto de modo separable en la porción de aditivos (21) unido por arrastre de fuerza, de forma o de materia. La porción de aditivos (21) puede cerrarse herméticamente del entorno, sobre todo, a través del cierre mediante un ajuste prensado, un cierre roscado, una unión de encastre o una adhesión.

En otro modo de ejecución, la porción de aditivos (21) se cierra con un tapón. El tapón consiste, preferentemente, en un material elástico y está configurado de modo que aísla la porción de aditivos (21), al menos, contra líquidos.

Asimismo, se puede considerar equipar la porción de aditivos (21) con aberturas selladas. Las aberturas pueden estar configuradas como perforaciones a través de la superficie de las paredes, de la base y/o superiores de la porción de aditivos (21). Sin embargo, también es posible considerar cualquier otra forma para las aberturas, como ranuras, rejillas, etc. El sellado de las aberturas está conformado de modo tal que dichas aberturas estén selladas contra líquidos. En un modo de ejecución especialmente preferido, el sellado es esencialmente hermético contra la emisión de fragancias del volumen de la porción al entorno. En el caso del sellado se puede tratar, en particular, de una película de plástico que está adherida a la superficie de la porción de aditivos, al menos parcialmente, preferentemente, de manera separable. También se puede considerar el sellado de las aberturas mediante un denominado forro, en cuyo caso se cubre con una película adecuada de plástico el recipiente de la porción.

En otro modo de ejecución, la porción de aditivos (21) está rellena de una sustancia no fluida. En este caso, la porción de aditivos puede estar constituida como un vaso, que cuenta con una cara frontal abierta. De modo alternativo, la porción de aditivos (21) también podría presentar aberturas en la superficie lateral.

“No fluidas” significa, en este contexto, que la sustancia que se halla en la porción de aditivos no puede salir hacia el exterior a través de las aberturas. Esto puede lograrse, por ejemplo, utilizando una sustancia sólida o un granulado de sustancia sólida, en ese caso, el granulado de sustancia sólida, por ejemplo, está medido de modo que no quepa a través de la abertura, o que la sustancia sólida esté sujeta al volumen de la porción.

Las porciones de aditivos pueden estar dispuestas en los elementos de alojamiento (3) en dos posiciones. En una primera posición de cierre, las aberturas de la porción de aditivos (21) están completamente cerradas por la superficie lateral o de base de la abertura de recepción (22).

Como se puede observar en la figura 5b, extrayendo una porción de aditivos (21) de la abertura de recepción (22), dicha porción de aditivos (21) puede ser dispuesta, en una segunda posición, en una abertura de recepción (3) del elemento de alojamiento (3), en la cual las aberturas de la porción de aditivos (21) se correspondan con el entorno y los componentes de la sustancia que se halla en la porción de aditivos (21) se puede liberar al entorno, preferentemente, en forma de difusión.

Adicionalmente, en este caso, la o las aberturas de la porción de aditivos (21) pueden estar recubiertas por una película de protección que, primero, impide una liberación difusiva del producto al entorno. La película de protección puede ser retirada, por ejemplo, por rasgado o por fricción, de modo que el producto aditivo sea liberado entonces al entorno.

El elemento de alojamiento (3) presenta una abertura (4) unida de modo separable a la abertura del recipiente en arrastre de fuerza, de forma o de materia. En un modo de realización preferido de la presente invención, el elemento de alojamiento (3) presenta una abertura (4) que se puede calzar sobre el cilindro de vertido del recipiente. La

abertura (4), en este caso, puede estar cerrada totalmente o sólo en parte, asimismo, la abertura (4) está configurada de modo tal que impide que el empaque blíster se desprenda, al menos, fácilmente, del recipiente. De modo alternativo, también es posible unir el elemento de alojamiento (3) en arrastre de forma, de fuerza o de materia con el cierre del recipiente.

REIVINDICACIONES

1. Unidad de empaque que comprende un recipiente (1) para alojar un producto, un cierre (2) así como una abertura (14) para extraer el producto del recipiente (1), que se puede cerrar con el cierre (2), en donde la unidad de empaque (1, 2, 14) presenta, al menos, un elemento de alojamiento (3) para múltiples porciones de aditivos (21) de, respectivamente, menos de 50 ml, asimismo, el aditivo (16) comprende, al menos, una sustancia del conjunto de fragancias, colorantes o tensioactivos, y el elemento de alojamiento (3) para porciones de aditivos (21) se puede fijar a la unidad de empaque (1, 2, 14) de manera separable, el elemento de alojamiento (3) es de forma esencialmente estable y comprende las aberturas de recepción (22), **caracterizada porque** las porciones de aditivos (21) están fijadas de manera separable por arrastre de forma, de materia y/o de fuerza, en las aberturas de recepción (22), y presentan, respectivamente, al menos una abertura, que actúan conjuntamente con las aberturas de recepción (22), de tal manera que la abertura de una porción de aditivo (21), fijada en la abertura de recepción (22), está cerrada.
2. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** el elemento de alojamiento (3) comprende un primer medio (4) para la fijación del elemento de alojamiento (3) a la unidad de empaque (1, 2), que actúa conjuntamente con un segundo medio, (2, 14) dispuesto en la unidad de empaque (1, 2, 14), de modo tal que el elemento de alojamiento (3) está fijado de manera separable, esencialmente, en arrastre de forma, de materia o de fuerza a la unidad de empaque (1, 2, 14).
3. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 2, **caracterizada porque** el primer elemento de fijación, dispuesto en el elemento de alojamiento (3), es una abertura (4) que actúa conjuntamente con el segundo medio, dispuesto en la unidad de empaque (1, 2, 14), para la fijación del elemento de alojamiento (3), de modo tal que la abertura (4) del elemento de alojamiento (3) puede ser embutida a través del segundo medio (2,14) dispuesto en la unidad de empaque (1, 2, 14).
4. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 2 o 3, **caracterizada porque** el primer y el segundo medio para la fijación del elemento de alojamiento (3), en la unidad de empaque (1, 2, 14), configuran una unión de encastre.
5. Unidad de empaque acorde a una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la mayoría de las porciones de aditivos están configuradas como empaques blíster.
6. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 5, **caracterizada porque** el empaque blíster (3) presenta una sección adhesiva con una capa adhesiva, recubierta con una película de sellado separable.
7. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** la, al menos única, abertura de las porciones de aditivos (21) puede ser cerrada con un elemento de cierre.
8. Unidad de empaque acorde a la reivindicación 1 o 7, **caracterizada porque**, al menos, una porción de aditivos (21) comprende una sustancia no fluida (16).
9. Unidad de empaque acorde a una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los productos (16) dispuestos en las porciones de aditivos (21) son tomados de, al menos, dos conjuntos, diferentes, en cuanto a su composición aromatizante, de tensioactivos y/o colorante.
10. Unidad de empaque acorde a una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque**, al menos, una parte del elemento de alojamiento (3) está adherida a la unidad de empaque (1, 2, 14).

FIGURA 1

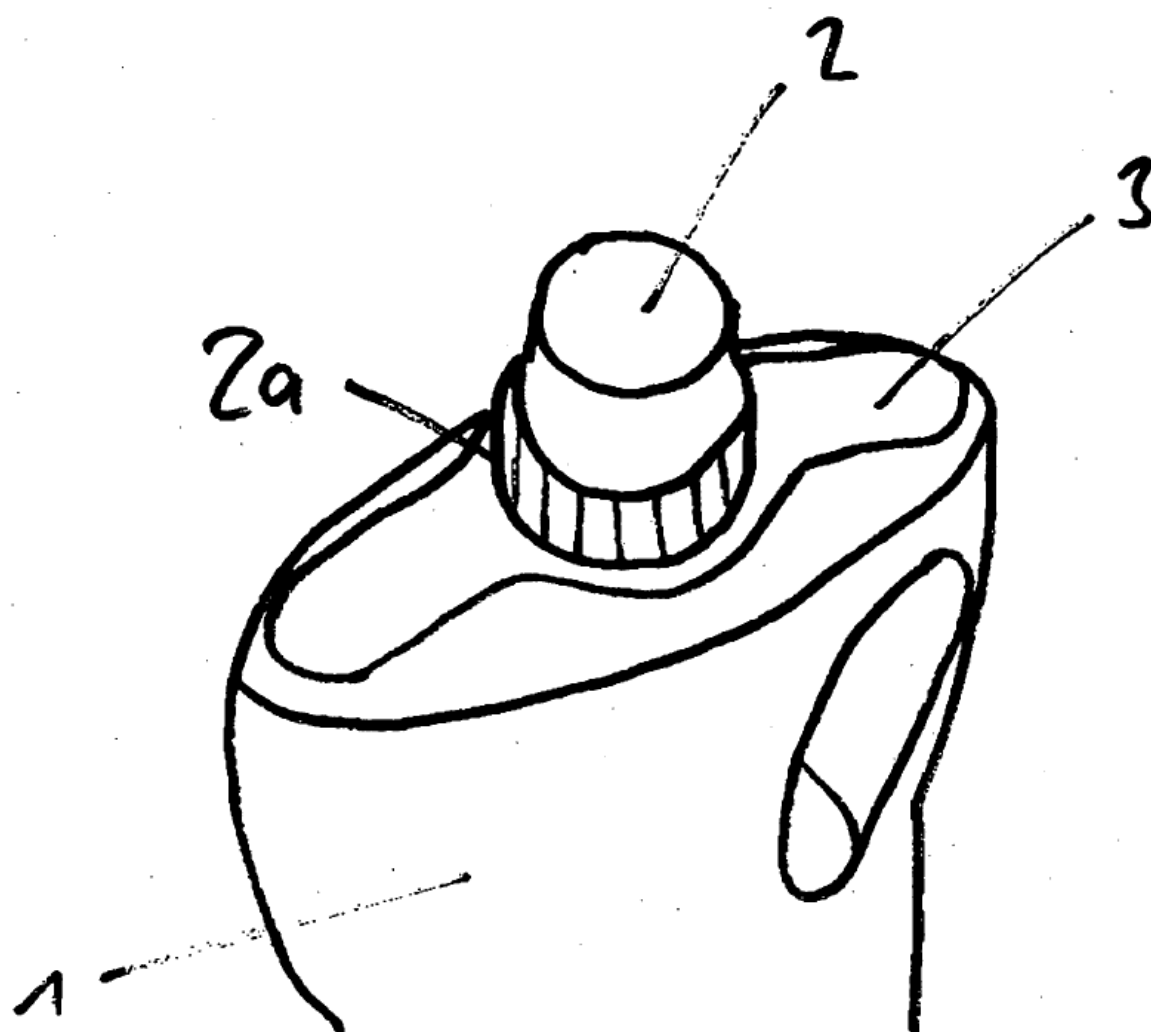


FIGURA 2 a

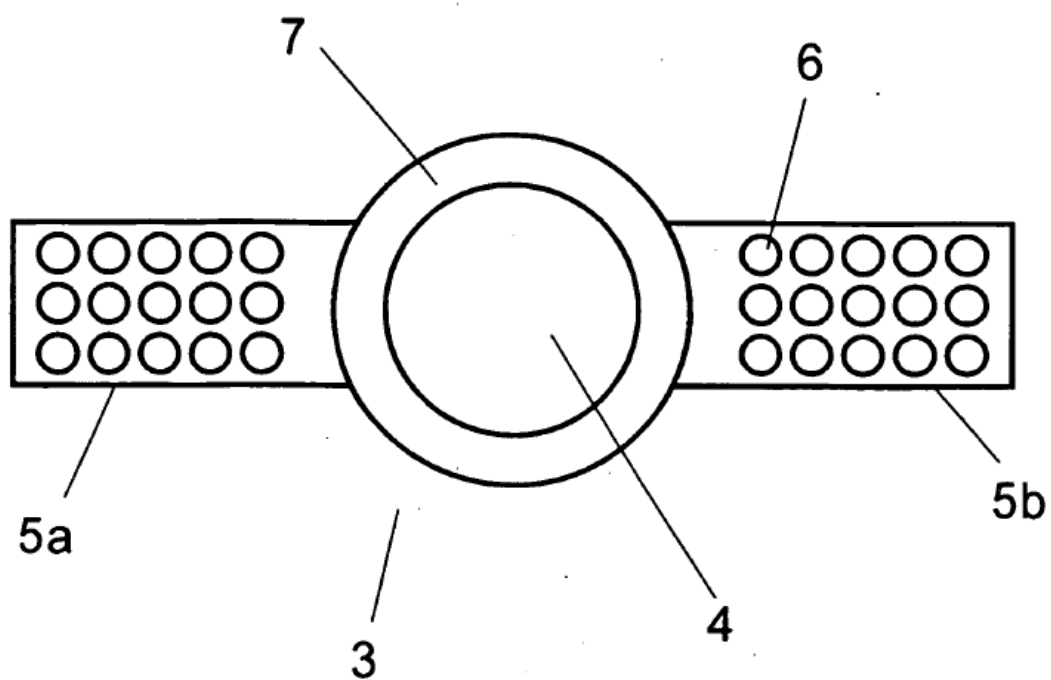
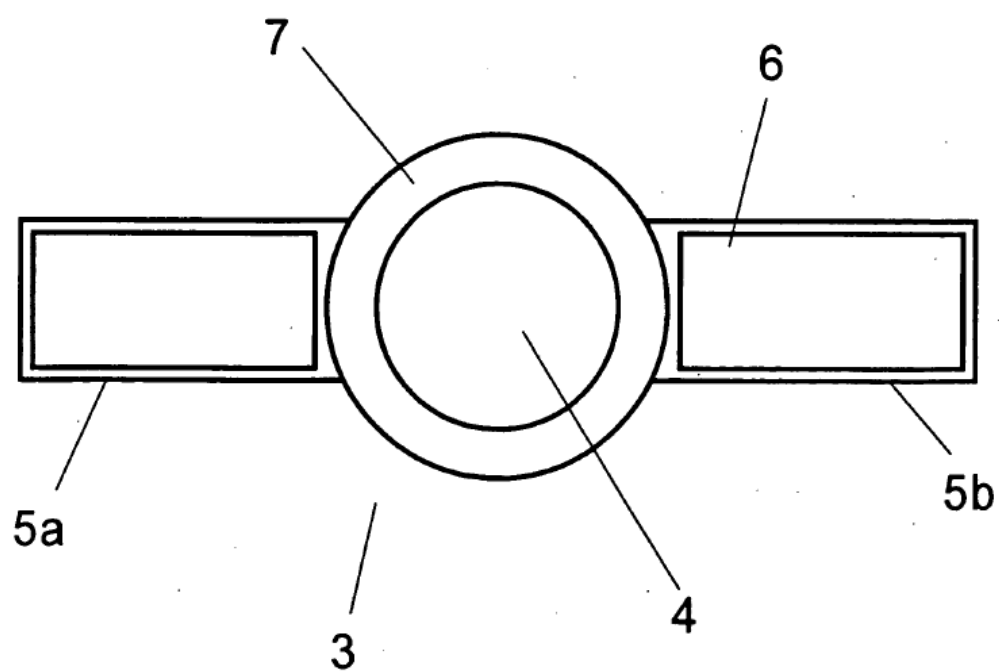


FIGURA 2 b



5

FIGURA 2 c

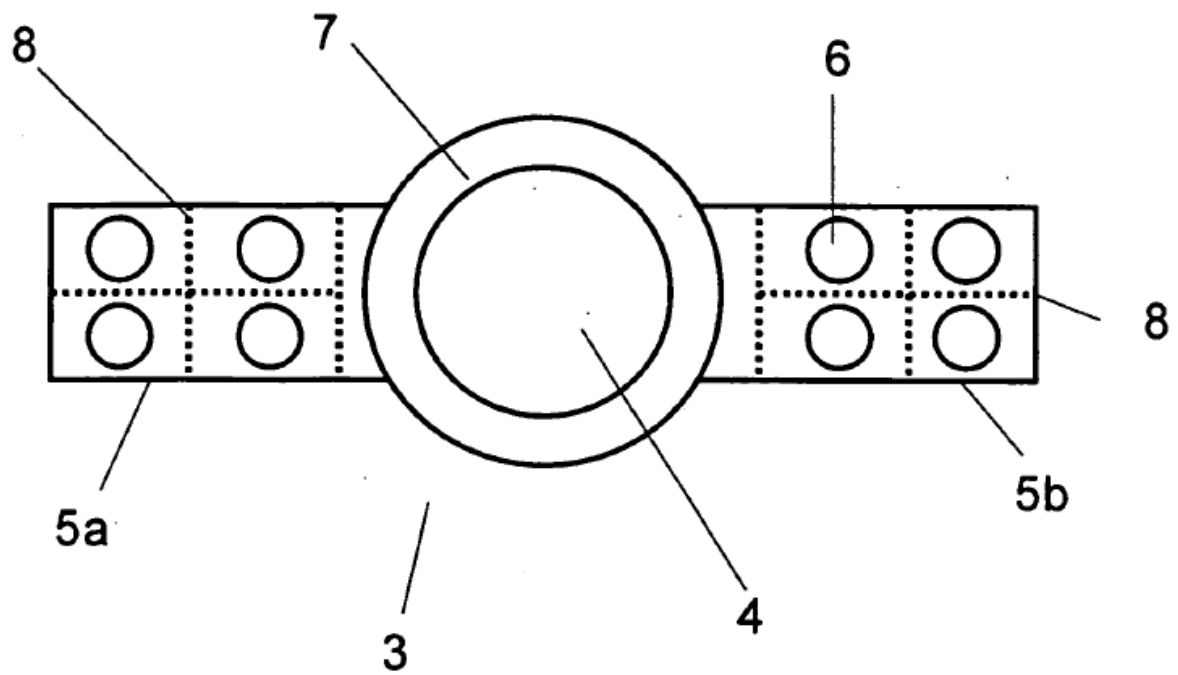


FIGURA 2 d

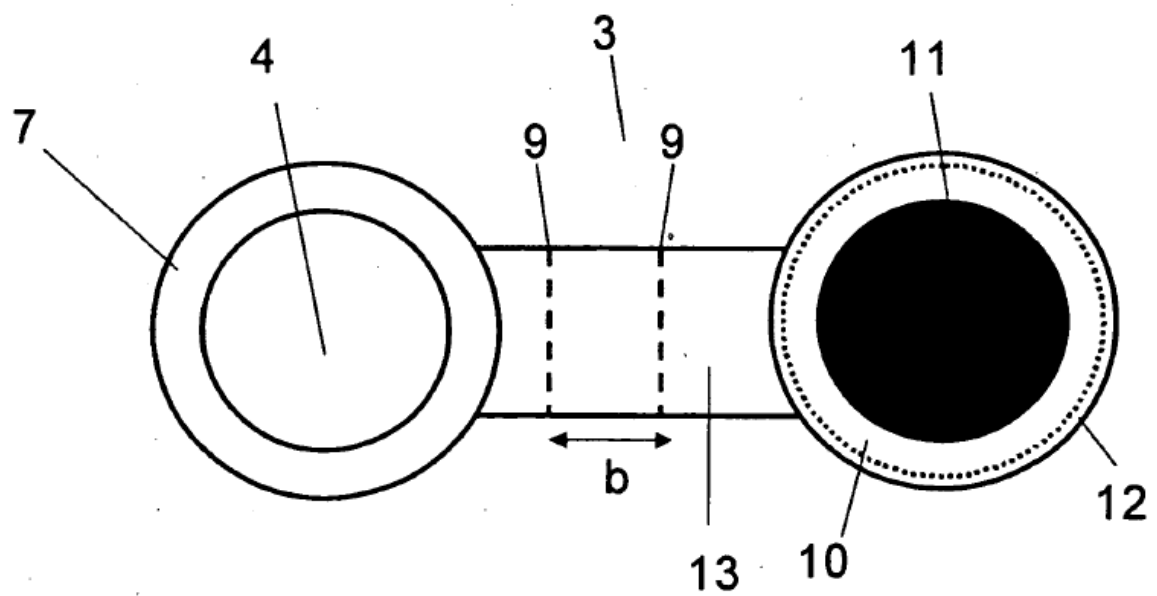


FIGURA 2 e

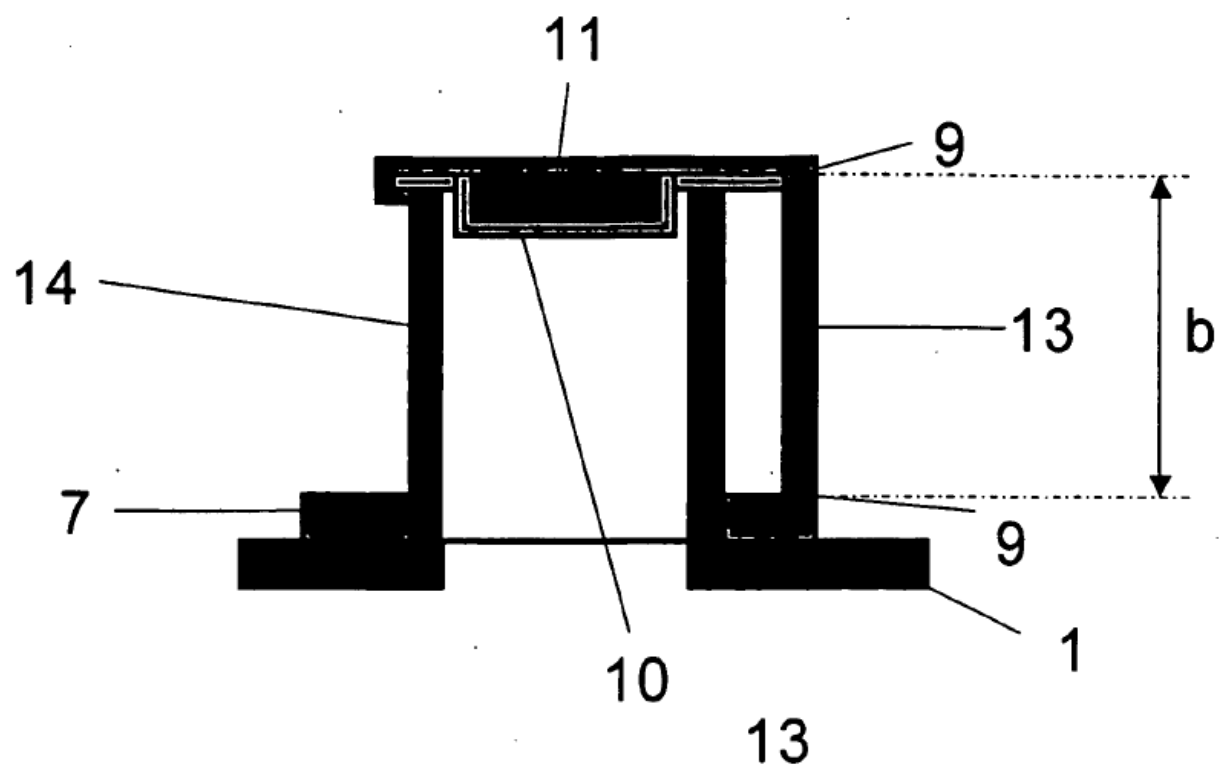


FIGURA 3 a

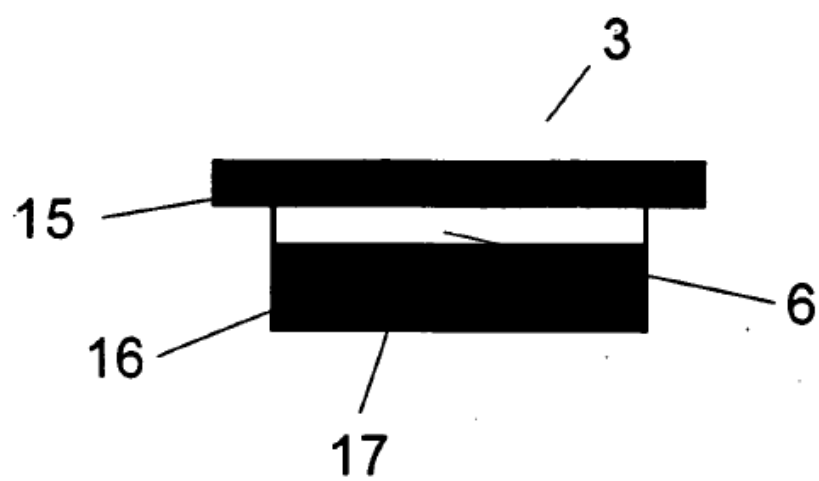


FIGURA 3 b

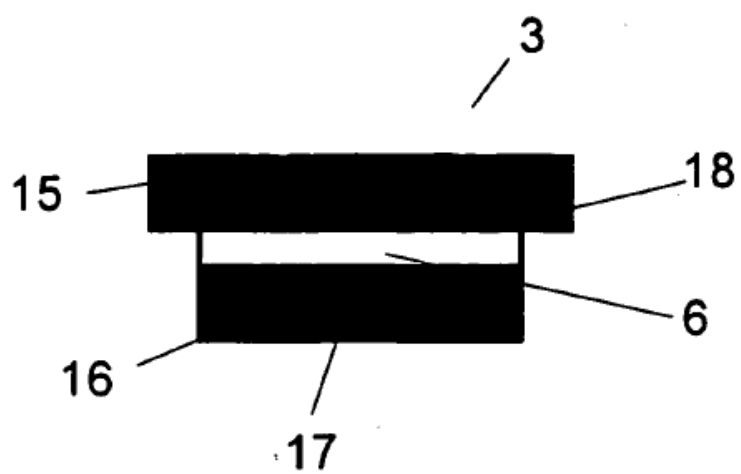


FIGURA 4 a

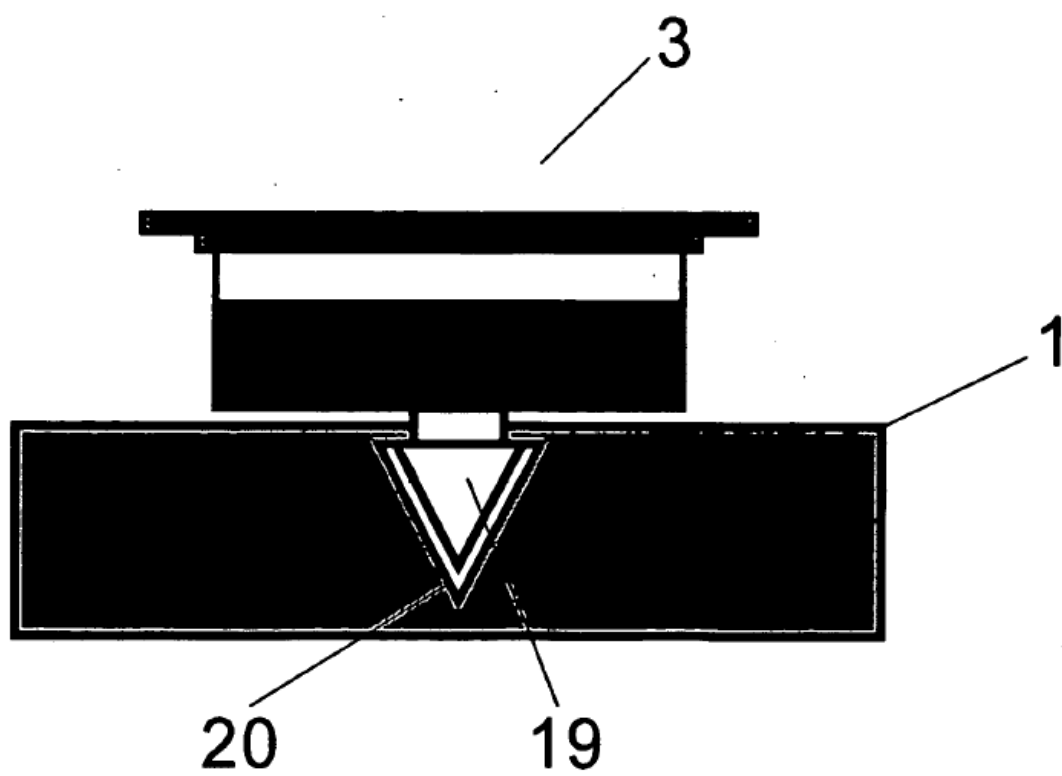


FIGURA 5 a

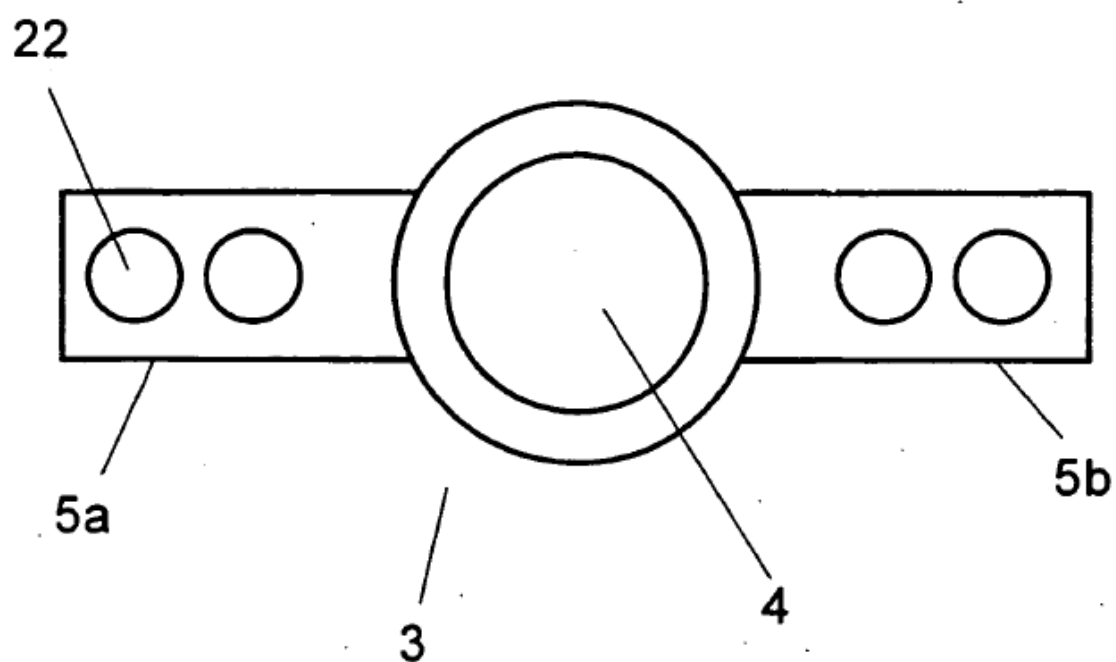


FIGURA 5 b

