

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 230**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/04** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2006 E 06761982 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1891198**

54 Título: **Dispositivo dosificador**

30 Prioridad:

**15.06.2005 DE 102005027660**

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

**05.03.2013**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**KESSLER, ARND;  
HARDACKER, INGO y  
BERARDO, FEDERICA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 397 230 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**

Dispositivo dosificador

La presente invención se refiere al sector de los dispositivos dosificadores de sustancias activas en el lavado o en la limpieza, y la presente invención se refiere en particular a los dispositivos dosificadores para la dosificación simultánea de diferentes sustancias activas en el lavado o en la limpieza.

5 En el método de lavado o limpieza se emplean en general además de sustancias activas en el lavado o la limpieza, como por ejemplo materia estructural, jabones o tensoactivos, aditivos y sustancias auxiliares. Entre las sustancias auxiliares más utilizadas se encuentran además de las sustancias aromáticas los inhibidores de la corrosión para la protección de la plata o del material de vidrio, los abrillantadores o los activadores del blanqueo para lavavajillas así como los medios que facilitan el planchado, los blanqueantes ópticos o los antiestáticos en la limpieza a máquina de los tejidos.

10 Estos aditivos o sustancias auxiliares pueden presentarse como componentes integrales de los medios de lavado o detergentes empleados, pero también se pueden añadir a ellos en forma de detergentes especiales. Otra posibilidad para la dosificación de estas sustancias auxiliares son los dispositivos para la dosificación múltiple que se encuentran en el mercado. Se trata, por ejemplo, de dispositivos que aromatizan los lavavajillas. Estos desodorantes de lavavajillas tienen el cometido de eliminar o reducir los olores del lavavajillas, que aparecen debido al almacenamiento de vajilla sucia o bien los olores a lejía o sosa debidos al método de limpieza.

15 Estos desodorantes se pueden fabricar de forma distinta. Lo que el usuario desea es un artículo para eliminar el olor de los lavavajillas o bien de los lugares cerrados, que presente un aroma intenso y que no solo garantice la identificación del producto sino que al mismo tiempo de la impresión de una fuerza activa superior y que mientras dure garantice una liberación a ser posible fiable de una cantidad constante de aroma. Estos desodorantes deberían ejercer su efecto independientemente de los factores externos como la humedad del aire, la temperatura o la alcalinidad. A nivel técnico, se han descrito una serie de desodorantes diferentes para lavavajillas.

20 En WO 02/09779 A1 (Procter & Gamble) se habla de un sistema que desprende un aroma conforme a una especie o género. Este sistema emisor de un aroma ya conocido se encuentra en un recipiente en el cual se recogen una multitud de pequeñas partículas cargadas con sustancias aromática. El recipiente consta de múltiples orificios, cuyo tamaño es tal que las partículas pequeñas no pueden salir por los orificios. Por otro lado, los orificios tienen tales dimensiones que es posible la emisión hacia el exterior de sustancias aromáticas de las partículas del espacio receptor del recipiente.

También se conocen a nivel técnico los desodorantes para su uso en secadoras de ropa.

25 Así la patente americana US 6.235.705 (Bath & Body Works Inc.) describe un producto para aromatizar secadoras de ropa, que consta de perlas sintéticas que contienen un aroma recogidas en una bolsita de malla. La aromatización de las perlas tiene lugar durante su fabricación a elevada temperatura.

30 La EP 0 287 132 describe un producto, que comprende un sustrato insoluble en agua, permeable al agua, que está revestido de un polímero que presenta suciedad y tiene una bolsa, que contiene una composición detergente soluble en agua.

35 La EP 0 145 438 describe un sustrato insoluble en agua, que contiene distintos aglomerados, que se adhieren a la superficie del sustrato.

40 La presente invención tenía el cometido de preparar dispositivos dosificadores para sustancias activas en la limpieza y el lavado, que fueran adecuadas para la liberación simultánea de distintos principios activos y se caracterizaran por un mejor perfil de liberación de estas sustancias frente a los dispositivos dosificadores convencionales. En particular deberían alargar la liberación de principio activo y al mismo tiempo se debería conseguir una liberación uniforme de principio activo.

45 Para resolver este cometido se disponía de un dispositivo dosificador con dos composiciones diferentes de principio activo, de las cuales al menos una presenta un material soporte insoluble en agua.

50 Un primer objetivo de la presente invención es por tanto un dispositivo dosificador para dispensar sustancias activas en un procedimiento de lavado, que comprenda un recipiente y

- a) Una primera composición de principio activo que se encuentre en este recipiente, que al menos contenga un material soporte y al menos un principio activo; así como
- b) Una segunda composición de principio activo que se encuentre en este recipiente, que asimismo con-

tenga al menos un material soporte y al menos un principio activo, donde al menos una de las sustancias elegidas entre los materiales soporte y/o los principios activos sea diferente de la primera composición de principio activo,

5 en la que el material soporte sea insoluble en agua en al menos una composición de principio activo, uno de los materiales soporte sea un material polimérico, que contenga al menos un 10% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, y al menos uno de los principios activos proceda del grupo de colorantes, captadores del aroma, inhibidores de la corrosión en el vidrio, protectores de plata, catalizadores en el blanqueo, polímeros activos en el lavado o tensoactivos.

10 El dispositivo dosificador conforme a la invención es adecuado para dosificar una multitud de sustancias activas en el lavado. En particular este dispositivo dosificador es adecuado para la fabricación y dosificación por separado de diferentes composiciones de principio activo. En una configuración preferida el dispositivo dosificador conforme a la invención es especialmente adecuado para la dosificación o el dispensado múltiple de estas composiciones de principio activo.

15 En una configuración preferida el dispositivo dosificador conforme a la invención es adecuado para una dosificación múltiple de los principios activos contenidos en el mismo. En otras palabras, el dispositivo dosificador conforme a la invención va liberando durante un espacio de tiempo mientras transcurre el proceso de lavado. En una configuración preferida el dispositivo dosificador conforme a la invención es adecuado para dosificar una o varias sustancias activas en 10 hasta 100, preferiblemente 20 hasta 90 y en particular 30 hasta 80 procesos de lavado de un lavavajillas, de una lavadora o de una secadora de ropa.

20 Dicha liberación de sustancias activas se puede efectuar de manera que los principios activos empleados influyan en todo el proceso y también en la elección del material soporte. Otra posibilidad podría ser el retardar la liberación de las sustancias activas o bien ampliarla en el tiempo en base a la configuración espacial del recipiente.

25 En una configuración preferida la pared que limita hacia fuera el recipiente tiene una multitud de aberturas. Estas aberturas facilitan por un lado la salida de las sustancias activas volátiles, como por ejemplo, las sustancias aromatizantes descritas a continuación, y por otro lado la salida de baños acuosos, siempre que los dispositivos dosificadores conforme a la invención entren en contacto durante su utilización en el procedimiento de lavado con los baños de detergente.

30 Los dispositivos dosificadores que se caracterizan por que el recipiente al menos presenta dos cámaras o cubetas receptoras, que están llenas de una composición de principio activo, que es diferente en su contenido, son los preferidos conforme a la invención.

35 En otra configuración preferida el dispositivo dosificador presenta un dispositivo de fijación.

40 Los dispositivos dosificadores conforme a la invención pueden comprender naturalmente incluso más de dos preparados de principio activo. Los dispositivos dosificadores con tres, cuatro, cinco o más preparados de principio activo, que se diferencian unos de otros, son los preferidos conforme a la invención.

45 Además del recipiente anteriormente descrito, los dispositivos dosificadores conforme a la invención comprenden uno o varios materiales soporte, de los cuales al menos uno es insoluble en agua. Los materiales textiles o los polímeros son los preferidos como materiales soporte insolubles en agua. De acuerdo con la invención se prefiere un dispositivo dosificador que se caracteriza por que el recipiente se ha fabricado a base de un material insoluble en agua, preferiblemente un material textil o bien un polímero o una mezcla polimérica.

50 De acuerdo con la invención, uno de los materiales soporte es al menos un material soporte polimérico, que contiene al menos un 10% en peso, preferiblemente al menos un 30% en peso, en particular al menos un 70% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, preferiblemente se ha fabricado íntegramente a base de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

55 El copolímero de etileno/acetato de vinilo es la denominación para los copolímeros de etileno y acetato de vinilo. La fabricación de este polímero se lleva a cabo básicamente en un procedimiento comparable a la fabricación del polietileno con una densidad baja (LDPE; low density polyethylene). Con un porcentaje creciente de acetato de vinilo se interrumpe la cristalinidad del polietileno y de este modo se reducen los puntos de fusión y reblandecimiento o bien la dureza de los productos resultantes. El acetato de vinilo hace que el copolímero sea polar y mejora con ello su adherencia a los sustratos polares.

60 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo anteriormente descritos se encuentran disponibles en el mercado con las denominaciones comerciales de Elvax® (Dupont). En el ámbito de la presente invención son especialmente

apropiados los alcoholes de polivinilo como por ejemplo, Elvax® 265, Elvax® 240, Elvax® 205, Elvax® 200 y Elvax® 360.

Algunos copolímeros especialmente adecuados y sus propiedades físicas se deducen de la tabla siguiente:

5

Nombre del producto	% en peso de acetato de vinilo (respecto al peso total)	Temperatura 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
Elvax® 200 W	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 ámbito de la presente invención se prefieren en particular los dispositivos dosificadores, en los cuales se emplea el copolímero de etileno-acetato de vinilo como material soporte polimérico y este copolímero contiene un 5 hasta un 50% en peso de acetato de vinilo, preferiblemente un 10 hasta un 40% en peso de acetato de vinilo y en particular un 20 hasta un 30% en peso de acetato de vinilo, respecto al peso total del copolímero.

10

Como otros polímeros, en particular polímeros insolubles en agua, se emplean preferiblemente los polímeros sintéticos. Los dispositivos dosificadores conforme a la invención que se caracterizan por que en al menos uno de los materiales soporte se trata de una sustancia del grupo que comprende polietileno de baja o elevada densidad (LDPE, HDPE) o mezclas de los mismos, polipropileno, copolímeros de polietileno/polipropileno, copolímeros en bloque de poliéter/poliamida, copolímeros en bloque de estireno/butadieno, copolímeros en bloque de estireno/isopreno, copolímeros de estireno/etileno/butileno, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, éster de poliéter, poliisobuteno, poliisopreno, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliacrilonitrilos, metacrilato de polimetilo, poliuretano, alcoholes de polivinilo.

15

20

El polietileno (PE) es una denominación que equivale a los polímeros pertenecientes a las poliolefinas con agrupaciones del tipo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  como unidad básica característica de la cadena polimérica.

25

El polipropileno (PP) es la denominación empleada para los polímeros termoplásticos del propileno con la fórmula general  $-(\text{CH}_2\text{-CH}[\text{CH}_3])_n-$ .

30

El poliéter es una denominación global para los polímeros dentro del campo de la química macromolecular, cuyas unidades de repetición orgánicas se mantienen unidas mediante funcionalidades etéreas (C-O-C). Conforme a esta definición una multitud de polímeros de estructura muy diferente pertenecen al grupo de los poliéteres, por ejemplo, los polialquilenglicoles (polietilenglicoles, polipropilenglicoles y la poliepiclorhidrina) como los polímeros de 1,2-epóxidos, las resinas epoxídicas, los politetrahidrofuranos (politetrametilenglicoles), polioxetanos, éteres de polifenileno (ver éter de poliario) o bien las polietercetonas. Los polímeros con grupos éter laterales no pertenecen al grupo de los poliéteres. Se trata, por ejemplo, del éter de celulosa, éter de almidón y el polímero de éter de vinilo.

35

El grupo de los poliéteres comprende también poliéteres funcionales, es decir compuestos con una estructura de poliéter, que en sus cadenas laterales cuelgan otros grupos funcionales como los grupos carboxi-, epoxi, alilo o amino, entre otros. Se utilizan ampliamente los copolímeros de bloque de poliéteres y poliamidas (las llamadas polieteramidas o poliéter-amida en bloque, PEBA).

40

Como poliamidas (PA) se conocen aquellos polímeros cuyos elementos estructurales básicos están unidos mediante enlaces amida (-NH-CO-). Los poliamidas de origen natural son los péptidos, polipéptidos y proteínas (por ejemplo: albúminas, lanas, sedas). Las poliamidas sintéticas son los polímeros termoplásticos que forman cadenas exceptuando algunos casos.

45

Además de las homopoliamidas han adquirido importancia algunas co-poliamidas. Es habitual en estas un dato cuantitativo y cualitativo de la composición, por ejemplo, PA 66/6 (80:20) para poliamidas fabricadas a partir de 1,6-hexanodiamina, ácido adipínico y  $\epsilon$ -caprolactama en una proporción molar de 80:80:20.

50

Debido a sus propiedades particulares las poliamidas que contienen exclusivamente radicales aromáticos (por ejemplo, aquellas a partir de p-fenilendiamina y ácido tereftálico) se reúnen bajo la denominación genérica de aramida o

poliamida (por ejemplo: Nomex®).

Los tipos de poliamida empleados con mayor frecuencia (PA 6 y PA 66) constan de cadenas no ramificadas con masas molares medias de 15000 hasta 50000 g/mol. Son parcialmente cristalinos en un estado sólido y tienen un grado de cristalización del 30-60%. Una excepción lo constituyen las poliamidas a base de subunidades con cadenas laterales o bien co-poliámidas a base de componentes muy distintos, que además son amorfos. Contrariamente a las poliamidas que en general son parcialmente cristalinas se trata de compuestos transparentes como el vidrio. La temperatura de reblandecimiento de las homo-poliámidas más utilizadas se sitúa entre 200 y 260°C (PA 6: 215-220°C, PA 66: 255-260°C)

El concepto de poliéster equivale a los polímeros cuyas subunidades estructurales están unidas mediante enlaces CO-O-. Según su estructura química los mencionados homopolíesteres se pueden subdividir en dos grupos, los tipos de ácidos hidroxicarboxílicos (poliéster AB) y los tipos dihidroxi-dicarboxílicos (poliésteres AA-BB). Los primeros se fabrican a base de únicamente un solo monómero mediante, por ejemplo, la policondensación de un ácido w-hidroxicarboxílico 1 o bien mediante la polimerización de la abertura del anillo del ester cíclico (lactona) 2.

Los poliésteres ramificados y reticulados se obtienen en la policondensación de alcoholes tri- o polivalentes con ácidos carboxílicos polifuncionales. Entre los poliésteres se encuentran también los policarbonatos (poliéster de ácido carbónico).

Los poliésteres tipo AB (I) son los ácidos poliglicólicos, los ácidos polilácticos, polihidroxibutíricos (poli(3-hidroxibutírico), poli(ε-caprolactona) y los ácidos polihidroxibenzoicos.

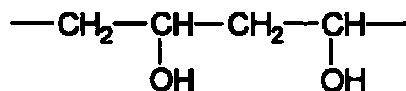
Los poliésteres tipo AA-BB (II) alifáticos puros son policondensados de dioles alifáticos y de ácidos dicarboxílicos, que entre otros se emplean como productos con grupos hidroxí terminales (como polidíoles) para la fabricación de poliuretanos de poliéster (por ejemplo, adipato de politetrametileno). En cuanto a la cantidad los poliésteres del tipo AA-BB tienen una importancia técnica enorme. Constan de dioles alifáticos y de ácidos dicarboxílicos aromáticos, y en particular de tereftalatos de polialquileno, con el tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT) y tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno) (PCDT) como el representante más importante. Este tipo de poliésteres puede variar considerablemente en sus propiedades y adaptarse a distintos campos de aplicación mediante el uso de otros ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido isoftálico) o por el empleo de mezclas de dioles en la policondensación.

Los poliésteres aromáticos puros son los poliarilatos como el ácido poli(4-hidroxibenzoico). Adicionalmente a los poliésteres saturados mencionados hasta el momento se pueden fabricar también poliésteres insaturados a base de ácidos dicarboxílicos insaturados, que tienen una gran importancia o significado técnico como resinas de poliéster, en especial como resinas de poliéster insaturadas (resinas UP).

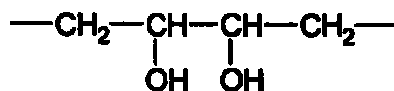
Los poliuretanos (PUR) se definen como aquellos polímeros en cuyas macromoléculas se acoplan las unidades repetitivas por medio de grupos de uretano -NH-CO-O-. Los poliuretanos se obtienen en general mediante poliadiación de alcoholes bi o polivalentes.

Según la elección y el cociente estequiométrico de las sustancias de partida se forman poliuretanos con propiedades mecánicas muy diferentes, que se emplean como componentes de materiales adhesivos y lacas (resinas de poliuretano), como ionómeros, como material termoplástico para piezas de almacén, rollos, gomas, cilindros y como elastómeros en forma fibrosa más o menos duros (elastofibras, Kurzz. PUE para estas fibras de Elastan o Spandex) o bien como caucho de poliéter o poliéster de uretano (EU o bien AU).

El alcohol de polivinilo (PVAL, en ocasiones también PVOH) es pues la denominación de los polímeros de fórmula general



que contienen en pequeñas proporciones (aprox. 2%) unidades estructurales del tipo



Los alcoholes de polivinilo convencionales se comercializan como polvo o granulado blanco-amarillento con grados de polimerización del orden de aprox. 100 hasta 2500 (masas molares de aprox. 4000 hasta 100.000 g/mol). Los alcoholes de polivinilo se caracterizan por un grado de polimerización del polímero de partida, un grado de hidrólisis, un índice de saponificación o una viscosidad de la solución determinadas.

5

Los alcoholes de polivinilo son solubles en agua y en disolventes orgánicos poco polares (formamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo) dependiendo del grado de hidrólisis. No son atacados por los hidrocarburos (clorados), por los ésteres, grasas y aceites. Los alcoholes de polivinilo se clasifican como inofensivos desde el punto de vista toxicológico y son al menos parcialmente disgregables desde el punto de vista biológico. Mediante el posterior tratamiento con aldehídos (acetalización), mediante la formación de complejos con sales de Ni o de Cu o bien mediante el tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax disminuye la solubilidad en agua. Los revestimientos a base de alcohol de polivinilo son impenetrables para gases como el oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, pero pueden ser atravesados por el vapor de agua.

10

15

Preferiblemente se emplean como materiales soporte los alcoholes de polivinilo de un margen determinado de peso molecular, de manera que es preferible que el recipiente soluble en agua o dispersable en agua comprenda un alcohol de polivinilo, cuyo peso molecular se encuentre entre 10.000 y 100.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferiblemente entre 11.000 y 90.000  $\text{g mol}^{-1}$ , en particular entre 12.000 y 80.000  $\text{g mol}^{-1}$  y sobre todo entre 13.000 y 70.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

20

En otra configuración preferida, una de las composiciones de principio activo del dispositivo dosificador contiene al menos un polímero de poliéter-éster-amida (polímero de PEEA) de fórmula general  $\text{HO} [\text{C}(\text{O})\text{-PA-C}(\text{O})\text{-O-PE-O}]_n \text{H}$ . Los dispositivos dosificadores conforme a la invención se caracterizan porque al menos una de las composiciones de principio activo contiene un polímero de poliéter-éster-amida (polímero PEEA), de fórmula general  $\text{HO} [\text{C}(\text{O})\text{-PA-C}(\text{O})\text{-O-PE-O}]_n \text{H}$ , donde PA equivale a un grupo poliamida, PE a un grupo poliéter y n a una cifra entera.

25

Los polímeros PEEAs correspondientes se obtienen, por ejemplo, por copolimerización de la poliamida de un ácido dicarboxílico, que lleva un grupo ácido terminal y presenta una masa molar media entre 300 y 15000, con un polialquilenglicol alifático lineal o ramificado, que lleva un grupo hidroxilo terminal y tiene una masa molar media entre 200 y 6000. La copolimerización se lleva a cabo preferiblemente en una masa fundida a unas temperaturas entre 100 y 400°C.

30

Los polímeros PEEA correspondientes se obtienen en el comercio bajo el nombre de Pebax®. Mientras que básicamente los polímeros PEEA mencionados son adecuados como componentes de los compuestos de principio activo que se dosifican conforme a la invención, se prefieren aquellos compuestos de principio activo que pueden ser absorbidos al menos 2,3 veces, preferiblemente 5 veces su peso en sustancias aromáticas. Los polímeros PEEA adecuados son por ejemplo el Pebax® 2533, Pebax® 3533 o Pebax® 4033.

35

En otra configuración preferida se trata de un gel que contiene un principio activo en al menos una de las composiciones de principio activo. Se prefieren especialmente los geles que comprenden

40

- a) Un 70 hasta 98% en peso de al menos un principio activo, preferiblemente una sustancia aromatizante y
- b) Un 2 hasta un 30% en peso de un polímero de poliéter-éster-amida (polímero PEEA) de fórmula general  $\text{HO} [\text{C}(\text{O})\text{-PA-C}(\text{O})\text{-O-PE-O}]_n \text{H}$ , donde PA equivale a un grupo poliamida, PE equivale a un grupo poliéter y n es un número entero.

45

En otra configuración preferida el dispositivo dosificador comprende carbón activo como material soporte. Por carbón activo se entiende el polvo o granulado negro, ligero, seco, inodoro e insípido, a base de cristallitos de grafito y de carbono amorfo con una estructura porosa y superficies interiores muy grandes (preferiblemente entre 500-1500  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Se diferencia entre carbón activo en polvo, carbón activo en grano y por ejemplo carbón activo de forma cilíndrica. El carbón activo puede contener hasta un 25% en peso de proporción mineral. El carbón activo puede actuar como captador del aroma en una configuración especialmente preferida y por lo tanto es al mismo tiempo un material soporte y un principio activo.

50

Otros materiales soporte adecuados son las ciclodextrinas.

55

Alternativamente o bien para complementar los materiales soporte antes mencionados se emplean preferiblemente materiales soporte inorgánicos. En particular se prefieren los dispositivos dosificadores que se caracterizan por que al menos uno de los materiales soporte es un material soporte inorgánico, preferiblemente un silicato, fosfato o borato.

60

Los silicatos, fosfatos o boratos se encuentran preferiblemente en forma de un vidrio, en particular en forma de un vidrio soluble en agua. Los materiales soporte inorgánicos especialmente preferidos son, por ejemplo, las zeolitas, preferiblemente la zeolita modificada ácida.

Los materiales soporte mencionados se pueden emplear solos o en combinación con otros materiales soporte.

5 En el ámbito de la presente invención se prefieren los materiales soporte termoplásticos o los materiales soporte que se deforman plásticamente bajo la acción o el efecto de las temperaturas ambiente. Por deformación plástica de los materiales soporte en el transcurso de una o varias aplicaciones se entiende una modificación de la superficie del material soporte, en particular una modificación de las dimensiones de la superficie del material soporte, que actúa preferiblemente sobre el perfil de liberación y la cinética de liberación de las sustancias activas en el lavado o la limpieza contenidas en las composiciones de principio activo. Los dispositivos dosificadores se caracterizan por que al menos un material soporte polimérico presenta un punto de fusión o de reblandecimiento entre 40 y 125°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, en particular entre 70 y 90°C, y en especial entre 75 y 80°C.

15 Los dispositivos dosificadores conforme a la invención son especialmente adecuados para la dosificación múltiple de los principios activos comprendidos en los mismos. Para garantizar dicha dosificación durante muchos procesos de lavado se ha demostrado que se deben emplear exclusivamente materiales soporte, insolubles en agua. Los materiales soporte simplifican además la fabricación de dispositivos dosificadores conforme a la invención. Los dispositivos preferidos se caracterizan por que todos los materiales soporte empleados son insolubles en agua.

20 Las composiciones de principios activos pueden ocupar básicamente todos los estados de agregación y/o formas espaciales realizables dependiendo de las propiedades químicas y físicas de los materiales soporte.

En una primera configuración preferida se prefiere que al menos una de las composiciones de principios activos sea un gel.

25 En otra configuración preferida se prefiere que al menos una de las composiciones de principios activos sea una sustancia sólida. Se prefieren en particular el empleo de bloques que comprendan un conjunto de composiciones de principios activos. Alternativamente las composiciones se pueden presentar en forma de partículas, de manera que estas partículas tengan un diámetro medio de 0,5 a 20 mm, preferiblemente de 1 hasta 10 mm y en particular de 3 hasta 6 mm.

30 En otra configuración preferida el dispositivo dosificador conforme a la invención comprende al menos dos composiciones de principios activos, de las cuales una es un material soporte insoluble en agua en forma de partículas, de manera que este material soporte se presenta dispersado en un preparado de principio activo en forma de gel.

35 Se prefieren en particular los dispositivos dosificadores conforme a la invención que al menos comprenden una composición de principio activo coloreada. Mediante la coloración de al menos una de las composiciones de principio activo se puede conseguir una diferenciación óptica de estas composiciones y se aclara la múltiple utilización de estas composiciones tan distintas de forma simple. Además los colorantes son adecuados como indicador, en particular como indicador de uso para las composiciones de principio activo coloreadas.

40 Los colorantes preferidos que son fácilmente seleccionados por el experto, poseen una estabilidad al almacenamiento muy elevada y una insensibilidad frente al resto de sustancias de los medios y frente a la luz así como no presentan ninguna sustantividad a destacar frente a los sustratos que van a ser tratados con los medios que poseen colorantes como, por ejemplo, los tejidos, vidrio, vajilla de cerámica o plástico, con el fin de colorearlos.

45 En la elección del colorante se debe tener en cuenta que el colorante posea una estabilidad al almacenamiento prolongada y una insensibilidad frente a la luz, además no una gran afinidad frente al vidrio, cerámica o plástico. Al mismo tiempo al elegir el colorante hay que considerar que el colorante presenta distintas estabilidades frente a la oxidación. En general sirve la teoría de que los colorantes insolubles en agua son más estables frente a la oxidación que los colorantes solubles en agua. Dependiendo de la solubilidad y por tanto también de la sensibilidad a la oxidación varía la concentración del medio colorante en los detergentes. En el caso de colorantes solubles en agua se eligen normalmente concentraciones de colorante del orden de unos  $10^{-2}$  hasta  $10^{-3}$  % en peso. En el caso de colorantes a base de pigmentos poco solubles en agua, especialmente preferidos por su brillo, la concentración adecuada del colorante en el detergente suele ser de  $10^{-3}$  hasta  $10^{-4}$  %.

55 Se prefieren los colorantes que pueden ser alterados por oxidación en un proceso de lavado, así como las mezclas de los mismos con colorantes azules adecuados, los llamados tonos azules. Se ha demostrado que es preferible el uso de colorantes que sean solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Por ejemplo son adecuados los colorantes aniónicos, como los colorantes nitrosos aniónicos.

60 Los dispositivos dosificadores conforme a la invención comprenden además uno o varios principios activos. Se trata de principios activos, activos en el lavado. Los dispositivos dosificadores conforme a la invención se caracterizan porque al menos uno de estos principios activos se elige del grupo de captadores de aroma, colorantes, inhibidores

de la corrosión del vidrio, medios protectores de la plata, catalizadores del blanqueo, polímeros activos en el lavado o tensoactivos.

5 Como aceites o esencias de perfumes o sustancias aromáticas se pueden emplear en el ámbito de la presente invención algunas sustancias odoríferas, por ejemplo, los productos sintéticos a modo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Sin embargo, se prefieren las mezclas de distintas sustancias odoríferas, que conjuntamente produzcan una nota odorífera determinada. Dichas esencias pueden contener también mezclas de sustancias odoríferas, como las que se obtienen de fuentes vegetales, por ejemplo, aceite de pino, esencia cítrica, de jazmín, de Patchouly, de rosas o aceite de Ylang-Ylang.

10 Para poder ser perceptible la sustancia odorífera debe ser volátil, por lo que además de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura de la composición química también tiene un papel importante la masa molar. Así la mayoría de sustancias odoríferas poseen masas molares de hasta 200 Dalton, mientras que las masas molares de 300 Dalton y valores superiores son realmente una excepción. Con motivo de la distinta volatilidad de las sustancias odoríferas varía el olor de una de las distintas sustancias odoríferas del perfume o de la sustancia aromática durante el proceso de evaporación, por lo que el olor se subdivide en "nota alta" (top note), "nota media o corporal" (middle note o body) y "nota base" (end note o dry out). Puesto que la apreciación del olor en gran medida se basa en la intensidad del mismo, la nota alta de un perfume o de una sustancia aromatizante no solo está compuesta por compuestos muy volátiles, mientras que la nota base en su mayor parte consta de sustancias odoríferas adherentes, es decir poco volátiles. En la composición del perfume sustancias odoríferas fácilmente volátiles pueden estar unidas a determinados fijadores, para evitar con ello una evaporación rápida. En la clasificación siguiente de sustancias odoríferas en sustancias "fácilmente volátiles" o "adherentes" no se dice nada sobre la impresión odorífera o sobre si la correspondiente sustancia odorífera se ha percibido como nota alta o nota media.

25 Las sustancias aromáticas pueden incorporarse directamente pero a veces es preferible que las sustancias aromáticas se apliquen como soporte, de manera que se consigue que el aroma se mantenga gracias a una liberación más lenta del mismo. Se prefiere como material soporte la ciclodextrina de manera que los complejos perfumados de ciclodextrina pueden ser revestidos de otras sustancias auxiliares.

30 Como captadores de aroma se conocen los ricenolatos, en particular el ricenolato de zinc. Se prefieren los carbones activos y/o las ciclodextrinas y/o la zeolita, en particular la zeolita modificada ácida.

35 Los inhibidores de la corrosión del vidrio impiden la aparición de turbidez, ralladuras y burbujas pero también el irrisado de la superficie del vidrio de los vidrios que se limpian mecánicamente. Los inhibidores preferidos proceden del grupo de las sales de magnesio, zinc y/o de los complejos de magnesio y/o zinc.

40 El espectro de sales de zinc preferidas conforme a la invención, preferiblemente ácidos orgánicos, en particular ácidos carboxílicos orgánicos, va de sales que no son solubles en agua o bien lo son difícilmente, es decir la solubilidad es inferior a 100 mg/l, preferiblemente inferior a 10 mg/l, en particular inferior a 0,01 mg/l, hasta aquellas sales, que alcanzan una solubilidad superior a 100 mg/l, preferiblemente por encima de los 500 mg/l, en particular por encima de 1 g/l y especialmente por encima de 5 g/l (todas las solubilidades a una temperatura del agua de 20°C). En el primer grupo de sales de zinc encontramos, por ejemplo, el citrato de zinc, el oleato de zinc y el estearato de zinc, y el formiato de zinc, acetato de zinc, lactato de zinc y gluconato de zinc pertenecen al grupo de sales de zinc solubles.

45 Se prefiere en particular que el inhibidor de la corrosión del vidrio sea al menos una sal de zinc de un ácido carboxílico orgánico, en especial una sal de zinc del grupo del estearato de zinc, oleato de zinc, gluconato de zinc, acetato de zinc, lactato de zinc y/o citrato de zinc. También se prefieren el ricinoleato de zinc y el oxalato de zinc.

50 En el ámbito de la presente invención el contenido de sal de zinc en el detergente es preferiblemente entre un 0,1 y un 5% en peso, preferiblemente entre un 0,2 y un 4% en peso y en particular entre un 0,4 y un 3% en peso, o bien el contenido de zinc en forma oxidada (calculado como  $Zn^{2+}$ ) se sitúa entre 0,01 y 1% en peso, preferiblemente entre un 0,02 y un 0,5% en peso, y en particular entre un 0,04 y un 0,2% en peso, respecto al peso total del medio que contiene inhibidor de la corrosión del vidrio.

55 Como medio protector de la plata se emplean las conocidas sustancias del estado de la técnica. En general se pueden seleccionar sobre todo medios protectores de la plata del grupo de los triazoles, benzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles y sales o complejos de metales de transición. Es preferible emplear benzotriazoles y/o alquilaminotriazoles. Según la invención se prefiere el empleo de 3-amino-5-alquil-1,2,4-triazoles o sus sales tolerables fisiológicamente, de manera que estas sustancias se emplean preferiblemente en una concentración del 0,001 hasta el 10% en peso, a poder ser del 0,0025 hasta el 2% en peso, en particular del 0,01 hasta el 0,04% en peso. Los ácidos preferidos para la formación de sales son el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido carbónico, ácido sulfuroso, ácidos carboxílicos orgánicos como el ácido acético, glicólico, cítrico, succínico. Son especialmente



eficaces los 5-pentil-, 5-heptil-, 5-nonil-, 5-undecil-, 5-isononil-, 5-versatic-10-alkuil-3-amino-1,2,4-triazoles así como las mezclas de estas sustancias.

5 En las fórmulas de los detergentes se pueden hallar con frecuencia medios que contienen cloro activo, que reducen claramente la corrosión de la superficie de plata. En los detergentes sin cloro se emplean en particular compuestos activos en las reacciones de oxidación y reducción que contienen oxígeno, nitrógeno, así como fenoles bi y trivalentes, por ejemplo, hidroquinona, benzocatequina, hidroxiquinona, ácido gálico, pirogalol o derivados de este tipo de compuestos. También son frecuentes los compuestos inorgánicos tipo sales y complejos, como las sales de metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Se prefieren las sales de metales de transición, que se eligen del grupo de y/o complejos de sales de manganeso y/o cobalto, en particular de complejos de cobalto(amina), de cobalto (acetato), de cobalto (carbonilo), de cloruro de cobalto o de manganeso y de sulfato de manganeso. Asimismo se pueden emplear compuestos de zinc para evitar la corrosión en el material que se debe lavar.

15 En lugar de o además de los medios protectores de la plata anteriormente descritos, como por ejemplo los benzotriazoles, se pueden emplear sustancias activas redox. Estas sustancias son sustancias activas redox inorgánicas procedentes del grupo de las sales y/o complejos de manganeso, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, donde los metales se presentan preferiblemente en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI.

20 Las sales metálicas o complejos metálicos empleados deben ser al menos parcialmente solubles en agua. Los contraindicados para la formación de sales comprenden todos los habituales aniones inorgánicos con una, dos o tres cargas negativas, por ejemplo, óxido, sulfato, nitrato, fluoruro pero también aniones orgánicos como el estearato.

25 Las sales metálicas especialmente preferidas y/o los complejos metálicos se eligen del grupo  $MnSO_4$ , Mn(II)-citrato, Mn(II)-estearato, Mn(II)-acetilacetato, Mn(II)-(1-hidroxietano-1.1-difosfonato),  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CO_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$  así como sus mezclas, de manera que se emplean preferiblemente las sales metálicas y/o los complejos metálicos del grupo del  $MnSO_4$ , Mn(II)-cittrato, Mn(II)-estearato, Mn(II)-acetilacetato, Mn(II)-(1-hidroxietano-1.1-difosfonato),  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $VO_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $K_2TiF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $CO_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_3$ .

30 Las sustancias activas redox inorgánicas, en particular las sales o complejos metálicos, se recubren preferiblemente, es decir en su totalidad con un material hermético al agua pero fácilmente soluble a las temperaturas de lavado para evitar su disgregación o bien oxidación prematura durante el almacenamiento. Los materiales de revestimiento preferidos que se aplican siguiendo los métodos conocidos, como el procedimiento de revestimiento de la masa fundida según Sandwisk de la industria alimentaria, son las parafinas, microceras, ceras de origen natural como la cera de Carnauba, cera de Candela, cera de abeja, alcoholes que se funden a alta temperatura como el hexadecanol, los jabones o los ácidos grasos.

40 Las sales y/o complejos metálicos mencionados se encuentran en los detergentes, preferiblemente en una cantidad del 0,05 hasta el 6% en peso, preferiblemente del 0,2 hasta el 2,5% en peso, respecto a todo el medio.

45 En el caso de catalizadores de blanqueo se trata de sales o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, como por ejemplo, complejos de sales de Mn, Fe, Co, Ru o Mo o bien complejos de carbonilo. También se emplean complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos que contienen N así como complejos de amina de Co, Fe, Cu y Ru.

50 Los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, en particular con átomos centrales como Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru se eligen preferiblemente del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, en particular de los complejos de cobalto (amina), de cobalto (acetato), de cobalto (carbonilo), de cloruro de cobalto o de manganeso y de sulfato de manganeso.

55 Para combatir los microorganismos se pueden emplear principios activos antimicrobianos. Aquí se distingue según el espectro antimicrobiano y el mecanismo de acción entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas. Las sustancias importantes de estos grupos son, por ejemplo, el cloruro de benzalconio, sulfonato de alquilario, halógenofenoles y acetato de mercurio fenólico.

En el grupo de polímeros se tienen en cuenta los polímeros activos en el lavado como los polímeros que actúan como endurecedores. En general además de los polímeros no iónicos propios de los detergentes se emplean polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros.

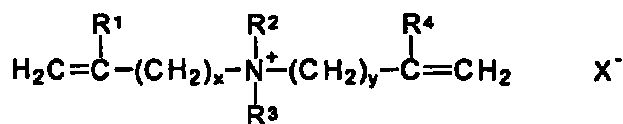
60 "Polímeros catiónicos" en el sentido de la presente invención son polímeros que tienen una carga positiva en la molécula polimérica. Esta se puede hacer factible por ejemplo a través de los grupos de alquilamonio presentes en la cadena polimérica o bien a través de otros grupos con carga positiva. Los polímeros catiónicos especialmente preferidos proceden de los grupos cuaternarios de derivados de celulosa, de los polisiloxanos con grupos cuaternarios,

de los derivados catiónicos de Guar, de las sales poliméricas de dimetildialilamonio y de sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico, de los copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternarios de dialquilaminoacrilato y metacrilato, copolímeros de vinilpirrolidona-cloruro de metoimidazolínio, alcoholes de polivinilo cuaternario o bien los polímeros que se conocen conforme a la nomenclatura INCI como Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 y Polyquaternium 27.

“Polímeros anfóteros” en el sentido de la presente invención son aquellos que presentan además de un grupo de carga positiva en la cadena polimérica, grupos de carga negativa o unidades monoméricas. Puede tratarse de grupos como el ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácidos fosfónico.

Los detergentes preferidos, en particular los detergentes para lavavajillas automáticas, se caracterizan por que contienen un polímero a), que presenta unidades monoméricas de fórmula  $R^1R^2C=CR^3R^4$ , en el cual cada radical se elige independientemente uno de otro entre el hidrógeno, un grupo hidroxil derivatizado, grupos alquilo ramificados o lineales  $C_{1-30}$ , arilo, grupos alquilo ramificados o lineales  $C_{1-30}$ , que sustituyen el arilo, grupos alquilo polialcoxilados, grupos orgánicos de varios átomos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva en la zona del pH de 2 a 11, o bien sales de los mismos, con la condición de que al menos un radical  $R^1, R^2, R^3, R^4$  es un grupo orgánico de varios átomos distintos con al menos una carga positiva sin nitrógeno cargado, al menos un átomo N cuaternario o al menos un grupo amino con una carga positiva.

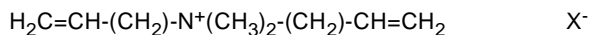
En el ámbito de la presente invención los polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen un compuesto de la fórmula general



en el que  $R^1$  y  $R^4$ , independientemente uno de otro, equivalen a un H o a un radical hidrocarbonado lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono;  $R^2$  y  $R^3$  independientemente uno de otro equivalen a un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo, en los cuales el radical alquilo es línea o ramificado y presenta entre 1 y 6 átomos de carbono, donde se prefiere que se trate de un grupo metilo; x e y independientemente uno de otro son cifras enteras entre 1 y 3,  $X^-$  representa un contraión, preferiblemente un contraión del grupo del cloruro, bromuro, ioduro, sulfato, hidrógenosulfato, metosulfato, laurilsulfato, dodecilbenzolsulfonato, p-toluolsulfonato (tosilato), cumolsulfonato, silolsulfonato, fosfato, citrato, formiato, acetato o sus mezclas.

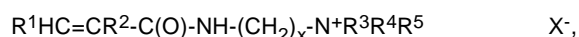
Los radicales preferidos  $R^1$  y  $R^4$  en la fórmula mencionada se eligen entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_3$ ,  $-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ , y  $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ .

Se prefieren en particular los polímeros que presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada, en la que  $R^1$  y  $R^4$ , equivalen a un H,  $R^2$  y  $R^3$  a un metilo y x e y son respectivamente 1. La unidad monomérica correspondiente de la fórmula



Se conoce como DADMAC (cloruro de dialildimetilamonio) en los casos de  $X^-$  = cloruro.

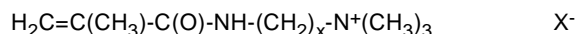
Otros polímeros catiónicos o anfóteros especialmente preferidos contienen una unidad monomérica de fórmula general



en la que  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$  independientemente uno de otro equivalen a un radical alquilo o hidroxialquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 1 hasta 6 átomos de carbono, donde preferiblemente el radical alquilo se elige entre  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)-CH_3$ ,  $-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ ,  $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ ,  $-CH(OH)-CH_2-CH_3$ , y  $-(CH_2-CH_2-O)_nH$ . y x equivale a una cifra entera de 1 a 6.

Se prefieren en particular los polímeros que en el ámbito de la presente invención presentan una unidad monomérica catiónica de la fórmula general mencionada, en la que  $R^1$  es H y  $R^2, R^3, R^4$  y  $R^5$  equivalen a un metilo y x es 3.

Las unidades monoméricas correspondientes de la fórmula



5 se conocen como MAPTAC (cloruro de metilacrilamidopropil-trimetilamonio) en el caso de que X<sup>-</sup> = cloruro.

Según la invención se emplean preferiblemente aquellos polímeros que contienen sales de dialildimetilamonio y/o sales de acrilamidopropiltrimetilamonio como unidades monoméricas.

10 Los polímeros anfóteros anteriormente mencionados presentan no solo grupos catiónicos sino que también grupos aniónicos o unidades monoméricas. Este tipo de unidades monoméricas aniónicas proceden por ejemplo de grupos de carboxilatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de fosfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados, de sulfatos lineales o ramificados, saturados o insaturados o de sulfonatos lineales o ramificados, saturados o insaturados. Las unidades monoméricas preferidas son el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el ácido (di-  
15 metil)acrílico, el ácido (etil)acrílico, el ácido cianoacrílico, el acetato de vinilo, el acetato de alilo, el ácido crotonico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido cinámico y sus derivados, los ácidos alilsulfónicos, como por ejemplo, el ácido aliloxibenzolsulfónico y el ácido metalilsulfónico o los ácidos alilfosfónicos.

20 Los polímeros anfóteros especialmente preferidos proceden del grupo de los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metilmetacrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido acrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metacrílico/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ácido metil-  
25 me/ácido alquilaminoalquil(met)acrílico, los copolímeros de alquilacrilamida/ alquilmetacrilato/ alquilaminoetilmetacrilato/alquilmetacrilato, así como los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, los ácidos carboxílicos insaturados derivados catiónicamente y si se diera el caso otros monómeros iónicos o no ionógenos.

Los polímeros zwitteriónicos especialmente empleados proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido acrílico, así como de sus sales alcalinas y de amonio, de los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio/ácido metacrílico así como de sus sales alcalinas y de amonio y de los copolímeros de metacroiletilbetaina/metacrilato. Se prefieren además los polímeros anfóteros, que junto a uno o varios monómeros aniónicos comprenden el cloruro de metacrilamido-trialquilamonio y el cloruro de dimetil(dialil)amonio como monómeros catiónicos.

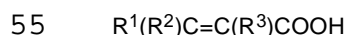
35 Los polímeros anfóteros preferidos proceden del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido metacrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidoalquiltrialquilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-(met)acrílico así como de sus sales de amonio y sales alcalinas.

40 Se prefieren en particular los polímeros anfóteros preferidos del grupo de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico, de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido acrílico y de los copolímeros de cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio/cloruro de dimetil(dialil)amonio/ácido alquil-(met)acrílico así como de sus sales de amonio y sales alcalinas.

45 Los polímeros eficaces como endurecedores son, por ejemplo, los polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico.

50 Como polímeros que contienen grupos de ácido sulfónico se prefieren los copolímeros de ácidos carboxílicos insaturados, los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico y si se diera el caso otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

En el ámbito de la presente invención se prefieren como monómeros los ácidos carboxílicos insaturados de fórmula

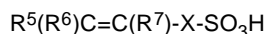


60 donde R<sup>1</sup> hasta R<sup>3</sup> son independientemente uno de otro los grupos -H, -CH<sub>3</sub>, un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alquenilo de cadena lineal o ramificada, insaturado una o varias veces, con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radicales alquilo o alquenilo sustituidos por los grupos -NH<sub>2</sub>, -OH o bien -COOH o bien equivale a -COOH o -COOR<sup>4</sup>, donde R<sup>4</sup> es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono.

Entre los ácidos carboxílicos insaturados que se pueden describir mediante la fórmula indicada, se prefieren en

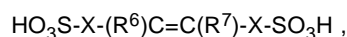
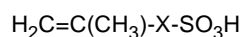
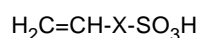
particular el ácido acrílico ( $R^1=R^2=R^3=H$ ), el ácido metacrílico ( $R^1=R^2=H$ ;  $R^3=CH_3$ ), y/o el ácido maleico ( $R^1=COOH$ ;  $R^2=R^3=H$ ).

En el caso de monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico se prefieren los de la fórmula



donde  $R^5$  hasta  $R^7$  son independientemente uno de otro los grupos  $-H$ ,  $-CH_3$ , un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena lineal o ramificada, insaturado una o varias veces, con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radicales alquilo o alqueno sustituidos por los grupos  $-NH_2$ ,  $-OH$  o bien  $-COOH$  o bien equivale a  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , donde  $R^4$  es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono y  $X$  equivale a un grupo espaciador opcional, que se elige de  $-(CH_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k=1$  hasta 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Entre estos monómeros se prefieren los de las fórmulas



En las cuales  $R^6$  y  $R^7$  independientemente uno de otro se eligen entre  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  y  $X$  equivale a un grupo espaciador opcional, que se elige de los  $-(CH_2)_n$  con  $n=0$  hasta 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k=1$  hasta 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico especialmente preferidos son pues el ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, 2-acrilamido-2-propanosulfónico, 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, alilsulfónico, metalilsulfónico, aliloxibenzolsulfónico, metaliloxibenzolsulfónico, 2-hidroxi-(3-(2-propenilo)propanosulfónico, 2-metil-2-propenilsulfónico, estiroilsulfónico, vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como las sales solubles en agua de los ácidos mencionados.

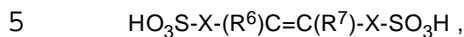
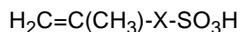
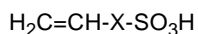
Como otros monómeros ionógenos o no ionógenos se tienen en cuenta en particular los compuestos etilénicamente insaturados. El contenido de los polímeros empleados en estos monómeros ionógenos o no ionógenos es preferiblemente inferior al 20% en peso, respecto al polímero. Los polímeros que se van a emplear preferiblemente constan únicamente de monómeros de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  y monómeros de fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$ .

Resumiendo se trata de copolímeros de

- i) Ácidos carboxílicos insaturados de fórmula  $R^1(R^2)C=C(R^3)COOH$  en la que  $R^1$  hasta  $R^3$  independientemente uno de otro equivalen a los grupos  $-H$ ,  $-CH_3$ , un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena lineal o ramificada, insaturado una o varias veces, con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radicales alquilo o alqueno sustituidos por los grupos  $-NH_2$ ,  $-OH$  o bien  $-COOH$  o bien equivale a  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , donde  $R^4$  es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono,
- ii) Monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico de la fórmula  $R^5(R^6)C=C(R^7)-X-SO_3H$  en la que  $R^5$  hasta  $R^7$  son independientemente uno de otro, los grupos  $-H$ ,  $-CH_3$ , un radical alquilo saturado ramificado o de cadena lineal con 2 hasta 12 átomos de carbono, un radical alqueno de cadena lineal o ramificada, insaturado una o varias veces, con 2 hasta 12 átomos de carbono, con radicales alquilo o alqueno sustituidos por los grupos  $-NH_2$ ,  $-OH$  o bien  $-COOH$  o bien equivale a  $-COOH$  o  $-COOR^4$ , donde  $R^4$  es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 12 átomos de carbono y  $X$  equivale a un grupo espaciador opcional, que se elige de  $-(CH_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  con  $k=1$  hasta 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  y  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .
- iii) Si fuera preciso se prefieren otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

Otros copolímeros especialmente preferidos constan de

- i) Uno o varios ácidos carboxílicos insaturados del grupo del ácido acrílico, metacrílico y/o maleico
- ii) Uno o varios de los monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico de las fórmulas:



donde  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  independientemente uno de otro se eligen entre  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  y X equivale a un grupo espaciador opcional, que se elige de los  $-(\text{CH}_2)_n$  con  $n=0$  hasta 4,  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_k-$  con  $k=1$  hasta 6,  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  y  $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

10

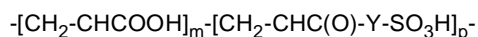
iii) Si fuera preciso se prefieren otros monómeros ionógenos o no ionógenos.

Los copolímeros pueden contener los monómeros de los grupos i) y ii) así como si fuera preciso el iii) en diversas cantidades, de manera que se pueden combinar los representantes del grupo i) con los del grupo ii) y los del grupo iii). Los polímeros especialmente preferidos presentan determinadas unidades estructurales, que se describen a continuación.

15

Por ejemplo se prefieren los copolímeros que contienen las unidades estructurales de la fórmula

20

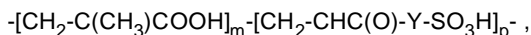


en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y equivale a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

25

Estos polímeros se fabrican por copolimerización del ácido acrílico con un derivado de ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico. Si se copolimeriza el derivado de ácido acrílico que contiene grupos de ácido sulfónico con ácido metacrílico, se obtiene otro polímero, que es asimismo preferido. Los copolímeros correspondientes contienen las unidades estructurales de la fórmula

30



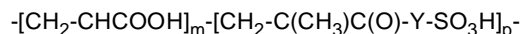
35

en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y equivale a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

40

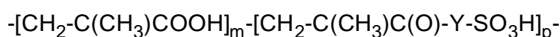
De un modo totalmente análogo se pueden copolimerizar el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico también con derivados de ácido metacrílico que contienen grupos de ácido sulfónico, de manera que se modifiquen las unidades estructurales en la molécula. Se trata de copolímeros que contienen la fórmula

45



en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y equivale a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , y asimismo se prefieren como copolímeros que contienen unidades estructurales de fórmula

50

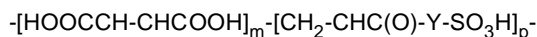


en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con  $n=0$  hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

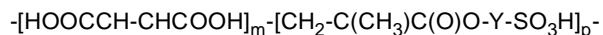
55

En lugar de ácido acrílico y/o metacrílico o bien como complemento a ellos se puede emplear también ácido maleico como monómero especialmente preferido del grupo i). De este modo se consiguen copolímeros preferidos conforme a la invención que contienen las unidades estructurales de la fórmula

60

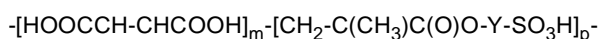
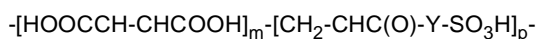
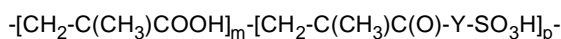
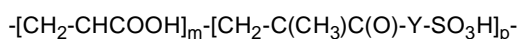
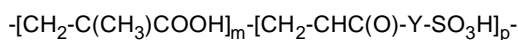


en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con n=0 hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ . De acuerdo con la invención se prefieren otros copolímeros que contienen las unidades estructurales de la fórmula



en la que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con n=0 hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

Resumiendo se prefieren aquellos copolímeros que contienen las unidades estructurales de las fórmulas



en las que m y p, respectivamente, equivalen a una cifra natural entera entre 1 y 2000 así como Y a un grupo espaciador, que se elige de los radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos, alifáticos, aromáticos con 1 hasta 24 átomos de carbono, donde se prefieren los grupos espaciadores en los que Y equivale a  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  con n=0 hasta 4, equivale a  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , equivale a  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  o bien a  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ .

En los polímeros pueden presentarse los grupos de ácido sulfónico parcial o totalmente en forma neutralizada, es decir, que el átomo de hidrógeno ácido del grupo del ácido sulfónico puede ser intercambiado en algunos o todos los grupos de ácido sulfónico por iones metálicos, preferiblemente por iones de metales alcalinos y en particular por iones de sodio. De acuerdo con la invención se prefiere el empleo de copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico parcial o totalmente neutralizados.

La distribución de los monómeros de los copolímeros empleados conforme a la invención es en el caso de copolímeros que únicamente contienen monómeros de los grupos i) y ii), preferiblemente del 5 hasta el 95% en peso de i) o ii), en particular del 50 hasta el 90% en peso de monómeros del grupo i) y del 10 hasta el 50% en peso de monómeros del grupo ii), respecto al polímero.

En el caso de terpolímeros se prefieren especialmente el 20 hasta el 85% de monómeros del grupo i), el 10 hasta el 60% en peso de monómeros del grupo ii) así como el 5 hasta el 30% de monómeros del grupo iii).

La masa molar de los sulfo-copolímeros empleados preferiblemente conforme a la invención puede variar para adaptar las propiedades de los polímeros a la finalidad deseada. Los detergentes preferidos se caracterizan por que los copolímeros presentan masas molares de 2000 hasta 200.000  $\text{g mol}^{-1}$ , preferiblemente de 4000 hasta 25.000  $\text{g mol}^{-1}$ , y en particular de 5000 hasta 15000  $\text{g mol}^{-1}$ .

Los dispositivos dosificadores conforme a la invención pueden contener tensoactivos como otro principio activo. Como tensoactivos son básicamente adecuados los tensoactivos conocidos por el experto procedentes de los grupos de tensoactivos no ionógenos, aniónicos, catiónicos o anfóteros, donde sin embargo se prefieren en particular los tensoactivos no iónicos.

En una variante preferida los tensoactivos pueden presentarse en una forma ligada químicamente al material soporte, en particular si se trata de tensoactivos no iónicos. En dicha configuración, el tensoactivo puede ser liberado en el transcurso del proceso de limpieza, por ejemplo, mediante la hidrólisis o descomposición oxidativa de un enlace químico.

Las sustancias activas pueden encontrarse en cualquier cantidad en los preparados de principios activos. Sin embargo se prefieren los dispositivos dosificadores en los cuales el porcentaje en peso de sustancia activa es de 1 hasta un 70% en peso, preferiblemente del 10 hasta el 60% en peso, en particular del 20 al 50% en peso, especialmente del 30 al 40% en peso, respecto al peso total de las composiciones de principio activo.

5

Los dispositivos dosificadores conforme a la invención comprenden al menos dos compuestos de principios activos que se diferencian respecto a al menos una de las sustancias contenidas.

10

En una primera configuración preferida ambas composiciones de principio activo se diferencian en su contenido en materiales soporte.

15

En una variante especialmente preferida de esta configuración preferida los dispositivos dosificadores conforme a la invención se diferencian únicamente en los materiales soporte contenidos y no en el resto de principios activos contenidos. Mediante el empleo de distintos materiales soporte para el mismo principio activo es posible modificar de un modo determinado el perfil de liberación de este principio activo y así, por ejemplo, prolongar la duración del dispositivo dosificador conforme a la invención.

20

En otra configuración especialmente preferida del dispositivo dosificador conforme a la invención se diferencian ambas composiciones de principio activo tanto en lo que se refiere a al menos uno de los materiales soporte contenidos como también en lo que respecta a al menos uno de los principios activos contenidos.

Los dispositivos dosificadores conforme a la invención se caracterizan por que al menos dos composiciones de principio activo presentan diferentes materiales soporte.

Preparado de principio activo 1		Preparado de principio activo 2	
Material soporte	Principio activo	Material soporte	Principio activo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte orgánico	Captador del olor
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Soporte orgánico	Captador del olor
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Inhibidor de la corrosión del vidrio
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Catalizadores de oxidación
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Polímero sulfónico

25

Los diferentes preparados de principio activo de los dispositivos dosificadores conforme a la invención pueden encontrarse unos junto a otros, es decir en un contacto directo en el recipiente del dispositivo dosificador. En otra configuración preferida el dispositivo dosificador presenta al menos dos, preferiblemente tres o cuatro cámaras de recogida separadas unas de otras. Se prefieren aquellos dispositivos dosificadores conforme a la invención que al menos presentan dos cámaras de recogida separadas una de la otra, de las cuales al menos una cámara de recogida rodea al menos parcialmente otra cámara de recogida. Se prefieren en particular los dispositivos dosificadores que presentan una primera cámara de recogida en forma de un cuerpo hueco en forma de molde, de manera que dicho molde está cerrado mediante un elemento adecuado formando así otra cámara de recogida. Como elementos de cierre se emplean preferiblemente las tapas o los propios recipientes. La cámara de recogida en forma de molde está unida a la tapa o al otro recipiente preferiblemente por medio de una unión o encaje por fuerza elástica, adherente o de engranaje.

30

35

Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de oxidación
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Tensoactivo

Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromática 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Soporte inorgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromática 1	Vidrio soluble en agua	Polímero sulfónico

Otras configuraciones especialmente preferidas de los dispositivos dosificadores conforme a la invención con tres cámaras de recogida constituyen la tabla siguiente:

Cámara de recogida 1		Cámara de recogida 2		Cámara de recogida 3	
Material soporte	Principio activo	Material soporte	Principio activo	Material soporte	Principio activo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 2	Soporte orgánico o inorgánico	Captador del aroma
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 2	Soporte orgánico	Captador del aroma
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Inhibidor de la corrosión del vidrio	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo



Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Tensoactivo
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Catalizadores de la oxidación	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Tensoactivo	Polímero orgánico	Polímero sulfónico
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico	Polímero orgánico	Medio de desinfección
Polímero PEEA	Sustancia aromatizante 1	Polímero orgánico	Polímero sulfónico	Polímero orgánico	Medio desinfectante
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Soporte inorgánico	Polímero sulfónico	Soporte inorgánico	Medio desinfectante
Polímero orgánico	Sustancia aromatizante 1	Vidrio soluble en agua	Polímero sulfónico	Vidrio soluble en agua	Medio desinfectante

5 Los dispositivos dosificadores conforme a la invención son adecuados para la dosificación de principios activos en el lavado en los métodos de lavado o limpieza. El procedimiento de lavado en el cual se emplea un dispositivo dosificador para dosificar los principios activos es por lo tanto otro objetivo de la presente invención, de manera que se prefiere el empleo de dispositivos dosificadores conforme a la invención en los métodos de lavado a máquina.

10 Debido a la fabricación especial de principios activos en el lavado sobre materiales soporte con estructura determinada, los dispositivos dosificadores conforme a la invención son especialmente adecuados para dosificar los principios activos eficaces y activos en los procedimientos de lavado, en los cuales el dispositivo dosificador y las composiciones de principio activo se calientan a temperaturas entre 30 y 150°C. El procedimiento para dosificar los principios activos se caracteriza por que se calienta un dispositivo dosificador conforme a la invención a temperaturas entre 30 y 150°C, Los dispositivos dosificadores conforme a la invención se emplean preferiblemente en espacios cerrados de edificios, vehículos o aparatos técnicos. Un procedimiento conforme a la invención que se caracteriza porque la dosificación de principios activos se realiza preferiblemente en espacios interiores de edificios, vehículos o aparatos técnicos es el preferido.

15 Se prefieren en particular los dispositivos dosificadores conforme a la invención en espacios de humedad variable, es decir en zonas con una humedad ambiental fuertemente oscilante. Por "espacios o zonas de humedad variable" se entiende lugares interiores de máquinas lavavajillas, lavadoras o secadoras de ropa. Un procedimiento conforme a la invención que se caracteriza por que la dosificación de los principios activos se lleva a cabo preferiblemente en espacios interiores de lavadoras, secadoras de ropa o lavavajillas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo dosificador para dosificar principios activos en el procedimiento de lavado o limpieza, que comprende un recipiente y
- a) Una primera composición de principio activo que se encuentra en este recipiente, que al menos contiene un material soporte y al menos un principio activo; así como
- 10 b) Una segunda composición de principio activo que se encuentra en este recipiente, que asimismo contiene al menos un material soporte y al menos un principio activo pero que se diferencia en lo que se refiere a al menos una de sus sustancias elegidas de los materiales soporte y/o de los principios activos de la primera composición de principio activo,
- 15 de manera que el material soporte es insoluble en agua en al menos una composición de principio activo, se trata de un material polimérico en al menos uno de los materiales soporte, que contiene al menos un 10% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, y al menos una de las sustancias activas se elige del grupo de los captadores de aroma, inhibidores de la corrosión del vidrio, medios protectores de la plata, catalizadores del blanqueo, polímeros activos en el lavado o tensoactivos.
- 20 2. Dispositivo dosificador conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el recipiente es de un material insoluble en agua preferiblemente de un material textil o bien se ha fabricado a base de un polímero o mezcla de polímeros.
- 25 3. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por que el recipiente presenta al menos dos cámaras receptoras separadas una de otra, que se llenan respectivamente con al menos una composición de principio activo, de manera que estas composiciones de principio activo se diferencian en al menos una de las sustancias que contienen.
- 30 4. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza por que al menos dos composiciones de principio activo presentan materiales soporte distintos.
5. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se caracteriza por que todas las composiciones de principio activo tienen los mismos materiales soporte.
- 35 6. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza por que todos los materiales soporte empleados son insolubles en agua.
- 40 7. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se caracteriza por que el material soporte se presenta en forma de partículas en al menos una de las composiciones de principio activo, de manera que estas partículas presentan preferiblemente un diámetro medio de 0,5 hasta 20 mm, preferiblemente de 1 hasta 10 mm y en particular de 3 hasta 6 mm.
- 45 8. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se caracteriza por que en al menos uno de los materiales soporte se trata de un material polimérico del grupo que comprende polietileno de densidad baja o alta (LDPE, HDPE) o bien mezclas del mismo, polipropileno, copolímeros de polietileno/polipropileno, copolímeros en bloque de poliéter/poliamida, copolímeros en bloque de estireno/butadieno, copolímeros en bloque de estireno/isopreno, copolímeros de estireno/etileno/butileno, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, éster de poliéter, poliisobuteno, poliisopreno, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, poliamidas, policarbonatos, poliésteres, poliacrilonitrilos, metacrilato de polimetilo, poliuretano y alcoholes de polivinilo.
- 50 9. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8, que se caracteriza por que el material soporte polimérico contiene al menos un 30% en peso, preferiblemente al menos un 70% en peso de copolímero de etileno/acetato de vinilo, preferiblemente se ha fabricado en su totalidad a base de copolímero de etileno-acetato de vinilo.
- 55 10. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se caracteriza por que el copolímero de etileno/acetato de vinilo contiene un 5 hasta un 50% en peso de acetato de vinilo, preferiblemente un 10 hasta un 40% en peso de acetato de vinilo y en particular un 20 hasta un 30% en peso de acetato de vinilo, respecto al peso total del copolímero.
- 60 11. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 10, que se caracteriza por que al menos un material soporte polimérico tiene una temperatura de fusión o de reblandecimiento entre 40 y 125°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, en particular entre 70 y 90°C, y especialmente entre 75 y 80°C.

12. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se caracteriza por que al menos uno de los materiales soporte es un material soporte inorgánico, y se trata preferiblemente de un silicato, fosfato o borato.
- 5 13. Dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 12, que se caracteriza por que el porcentaje en peso de principios activos es del 1 hasta el 70%, preferiblemente del 10 al 60% en peso, en particular del 20 al 50% en peso, especialmente del 30 al 40% en peso, respecto al peso total de las composiciones de principio activo.
- 10 14. Procedimiento de lavado o limpieza en el cual se emplea un dispositivo dosificador conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 13 para dosificar principios activos.
- 15 15. Procedimiento conforme a la reivindicación 14, que se caracteriza por que el dispositivo dosificador se calienta a temperaturas entre 30 y 150°C.
- 15 16. Procedimiento conforme a la reivindicación 14, que se caracteriza por que la dosificación de principios activos tiene lugar en espacios interiores de edificios, vehículos o aparatos técnicos, preferiblemente en espacios interiores de lavadoras, secadoras de ropa o lavavajillas.