

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 922**

51 Int. Cl.:

B05B 11/00 (2006.01)

B65D 81/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2007 E 07723139 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2032268**

54 Título: **Dispositivo expendedor para dispensar una pluralidad de formulaciones diferentes**

30 Prioridad:

23.06.2006 DE 102006029345

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

04.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRÜCKNER, ERIK

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 399 922 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 expendedor para dispensar una pluralidad de formulaciones diferentes

5 La invención se refiere a un dispositivo expendedor para dispensar de modo esencialmente simultáneo una pluralidad de formulaciones distintas entre sí, con una conexión a una fijación separable de los cartuchos de porciones, que en especial contienen aditivos.

Estado de la técnica

10 Desde hace mucho tiempo existe la demanda de individualizar los productos de modo específico para los clientes o de aceptar hasta un cierto punto las individualizaciones que puedan exigir los clientes. Un medio especialmente apropiado para la individualización de un producto consiste en el envase, ya que el envase constituye el punto de contacto directo entre el consumidor y el producto.

15 Por consiguiente es deseable asociar directamente al envase de un producto medios de individualización o de funcionalización ulterior de dicho producto.

20 En especial en el sector del perfumado de productos, por ejemplo productos de limpieza, detergentes y similares, sigue siendo habitual formular (confeccionar) la unidad de venta en su conjunto con un determinado perfume. Pero el usuario desea a menudo que para diversos campos de aplicación los productos de limpieza desprendan olores diferentes. Sería deseable por ejemplo que un producto de limpieza para el sector sanitario emitiera un aroma más intenso que para el sector de la vivienda en general, en cuyas estancias los aromas intensos se suelen considerar más bien molestos. Hasta el presente ha sido, pues, necesario emplear una pluralidad de productos de limpieza especiales con sus perfumes correspondientes, a pesar de que las formulaciones de los productos de limpieza fueran las mismas o muy parecidas.

25 Precisamente en el caso de formulaciones de limpieza muy agresivas existe además el problema de que los componentes de limpieza agresivos descomponen (destruyen) los aromas u otras sustancias activas existentes en las formulaciones, de modo que reducen su estabilidad al almacenaje.

30 Para solucionar el problema de la poca estabilidad al almacenaje se han propuesto entre otras cosas envases de varios compartimentos (cámaras), en los que se almacenan separadas físicamente (en el espacio) las composiciones que no son compatibles entre sí, que solamente se mezclan en el momento de la aplicación.

35 Para la aplicación conveniente de las formulaciones de limpieza de este tipo, en especial sobre grandes superficies y/o en forma de espuma, se conocen entre otros el dispositivo expendedor en forma de bomba de disparador (trigger pump).

40 Es conocido por ejemplo por las patentes US-6036057 ó US-5857591 un dispositivo expendedor para la pulverización simultánea de dos formulaciones distintas entre sí. En este documento se describe una bomba de disparador, que acarrea al mismo tiempo formulaciones procedentes de compartimentos separados de un frasco, en tal caso la emisión (entrega) al medio ambiente puede realizarse por dos sistemas de tuberías separados físicamente entre sí, de modo que la mezcla de ambas formulaciones tenga lugar después de la emisión (expulsión) de las mismas.

45 El inconveniente de esta solución consiste en que se emplea un frasco multicompartimentado de geometría compleja. La bomba de disparador descrita en la patente US-5857591 tiene además el inconveniente de que no pueden elegirse las formulaciones que tienen que dosificarse simultáneamente entre sí. Solamente pueden pulverizarse las formulaciones existentes en los dos compartimentos en una proporción determinada de mezcla entre sí.

50 Por la patente US-5152431 se conoce un dispositivo expendedor, que puede acarrear una formulación determinada desde un recipiente de varios compartimentos. En la patente US-5152431 se describe una bomba de disparador, que está dispuesta de modo giratorio sobre el cierre de un frasco de varios compartimentos. De una placa adaptadora salen tubos buzos (tubos ascendentes) que penetran en cada uno de los compartimentos, que contienen las distintas composiciones. Girando la bomba de disparador puede elegirse y acoplarse desde la aspiración un tubo de alimentación, que está unido con la bomba, con un tubo buzo a través de la placa adaptadora. De este modo es posible pulverizar a elección una formulación determinada existente en uno de los compartimentos.

55 El inconveniente de esta solución, conocida por la patente US-5152431, consiste en que la fabricación de los frascos (botellas) de varios compartimentos es relativamente complicada y económicamente cara. Por otro lado, con la solución propuesta solamente se puede dosificar en cada caso una formulación determinada.

60 Es, pues, deseable que el usuario de tales frascos expendedores pueda elegir libremente las formulaciones que tendrán que mezclarse entre sí, ya que de este modo podrá conferir un perfume determinado al producto acarreado o bien podrá agregarle otras sustancias en calidad de aditivos.

65

Cometido de la invención

5 Es, pues, cometido de la invención desarrollar un dispositivo expendedor, que permita superar los inconvenientes del estado de la técnica y de un modo conveniente para el usuario permita el acarreo simultáneo por lo menos de dos composiciones distintas, de dichas composiciones el usuario podrá elegir una que forma parte de un conjunto de posibilidades. Otro cometido de la invención consiste en diseñar el dispositivo expendedor de modo que pueda utilizarse sin tener que realizar modificaciones de diseño en los frascos de un solo compartimento.

10 Este cometido se lleva a la práctica según la invención con un dispositivo expendedor que tenga las características que se definen en la reivindicación 1.

15 Con la separación física realizable según la invención de determinadas sustancias activas (fragancias, enzimas, agentes blanqueantes, etc.) de una formulación y su inserción en porciones en el dispositivo expendedor se puede formular (confeccionar) de modo sencillo el producto que se halla en el envase.

20 Por consiguiente, una ventaja importante del dispositivo expendedor de la invención consiste en que gracias a la utilización de cartuchos de porciones el usuario dispone de la posibilidad de elegir por sí mismo entre un amplio abanico de opciones de formulación (confección) de un producto a partir de los componentes existentes en el envase. Gracias a la estandarización de los cartuchos de porciones y su conexión al dispositivo expendedor pueden mantenerse los costes de fabricación en un nivel bajo, si se comparan con las soluciones propuestas por el estado de la técnica.

25 Además, el dispositivo expendedor de la invención puede trabajar con solo un medio de acarreo para dispensar dos formulaciones distintas entre sí existentes en los cartuchos de porciones y en el envase, con lo cual puede mantenerse en un nivel bajo el coste de diseño y, por tanto, el coste de producción.

30 Por lo demás, con los cartuchos de porciones se asegura que, cuando se rellene el dispositivo expendedor, no habrá ningún contacto físico entre el usuario y la formulación existente dentro del cartucho.

Conexión (toma)

35 El dispositivo expendedor de la invención comprende una conexión, a la que pueden acoplarse de modo separable los cartuchos de porciones que contienen formulaciones de sustancias activas.

En una forma preferida de ejecución del dispositivo expendedor un cartucho de porción puede acoplarse exactamente a la conexión. Según otra forma de ejecución de la invención cabe pensar en diseñar la conexión de manera que por lo menos dos cartuchos de porciones estén acoplados al mismo tiempo a la conexión.

40 Agente (medio) de acarreo

En el sentido de esta solicitud, existe en el dispositivo un agente de acarreo (medio de transporte), que está acoplado con el elemento de accionamiento y es apropiado para dispensar al medio ambiente una formulación existente en el envase.

45 El agente de acarreo puede configurarse en especial en forma de bomba. La bomba puede tener un accionamiento mecánico o eléctrico.

50 La bomba puede elegirse entre el grupo formado por las bombas volumétricas (de desplazamiento), los transportadores helicoidales (tornillo de Arquímedes), las bombas de fuelle, las bombas de émbolo, las bombas de émbolo rotatorio, las bombas de engranajes, las bombas de membrana, las bombas de corredera giratoria, las bombas peristálticas, las bombas de correas dentadas, las bombas de husillo excéntrico, las bombas helicoidales, las bombas hidráulicas, las bombas centrífugas, las bombas axiales, las bombas diagonales, las bombas de espumación y las bombas radiales.

55 En una forma preferida de ejecución de la invención, el agente de acarreo puede configurarse también en forma de envase de aerosol a presión, en tal caso el agente de acarreo como tal puede estar formado por el propelente a presión existente dentro del envase del aerosol.

60 En otra forma de ejecución, el agente de acarreo está configurado en forma de recipiente deformable con preferencia en sentido elástico, en tal caso el acarreo de la formulación del envase se realiza mediante el necesario aumento de presión en el interior del envase mediante la compresión (aplastamiento) brusco de las paredes de dicho envase. En este caso, el agente de acarreo y el medio de accionamiento están configurados en forma de dispositivo, a saber, de recipiente aplastable.

65

Envase

Un envase en el sentido de esta solicitud es un dispositivo destinado a envolver una formulación de tal manera que dicha formulación sea idónea para la expedición, el almacenado y/o la venta.

5 El envase tiene normalmente un fondo y una superficie de encamisado, que configuran en volumen, en el que puede alojarse una formulación. El envase tiene por lo general una abertura para la salida de la formulación, dicha abertura puede cerrarse con un tapón o agente de cierre. El agente de cierre y el dispositivo expendedor puede configurarse con preferencia como un solo componente, por ejemplo en forma de un aro tapón provisto de una rosca interior, que encaja sobre el dispositivo expendedor.

10 Un envase puede elegirse en especial entre el grupo formado por los frascos (botellas), recipientes, botes (latas), cajas, bolsas, etc.

15 Para la utilización en dispositivos expendedores de disparador o en dispositivos expendedores, que para dispensar el producto requieren el desplazamiento vertical del agente de accionamiento, es ventajoso, por ejemplo con vistas a la estabilidad mecánica de un sistema de envase de este tipo, configurar el envase en especial en forma de recipiente de forma y volumen estables.

20 En una forma preferida de ejecución de la invención, el envase se configura de forma aplastable. El envase puede diseñarse en especial en forma elástica, de manera que después de un aplastamiento pueda volver a recuperar la forma original que tenía antes del aplastamiento. Gracias al diseño aplastable del envase es posible ejercer una compresión suficiente sobre la formulación que se halla en su interior, como resultado de dicha compresión la formulación del envase sale al exterior. De este modo, el envase puede desempeñar en especial la función de medio de accionamiento y de agente de acarreo.

25 En otra forma de ejecución de la invención, el envase se diseña en forma de envase de aerosol. Para ello, un bote o una botella adopta la forma básica resistente a la presión del recipiente del aerosol, cuyo contenido líquido, pastoso o pulverulento está sometido a la presión ejercida por el propelente y en el momento de accionar la válvula del aerosol sale despedido al exterior en forma de neblina o de espuma.

30 El envase tiene una capacidad de 100 ml a 5.000 ml, con preferencia de 125 ml a 2.000ml, con preferencia especial de 150ml a 1.500 ml, con preferencia muy especial de 175ml a 1.250 ml.

35 Medio de accionamiento

En el sentido de esta solicitud se entiende por medio de accionamiento un dispositivo, que está acoplado directa o indirectamente con el agente de acarreo de modo que cuando el usuario actúa sobre dicho medio de accionamiento se produzca la salida de una formulación del envase.

40 El medio de accionamiento puede configurarse en especial en forma de palanca o balancín, por ejemplo en forma de un disparador (gatillo), cuyo accionamiento se realiza normalmente gracias a un movimiento fundamentalmente horizontal del extremo libre de la palanca.

45 También es posible configurar el medio de accionamiento como dispensador de bomba, que tiene habitualmente una cinética vertical de movimiento y accionamiento.

50 En otra forma preferida de ejecución de la invención, el envase tiene una configuración aplastable. Gracias al diseño aplastable del envase es posible ejercer una presión suficiente sobre la formulación que se halla en su interior, como resultado de dicha presión la formulación del envase sale al exterior. De este modo, el envase puede desempeñar en especial la función de medio de accionamiento y de agente de acarreo.

55 Estos medios de accionamiento, descritos en la introducción, son ya de sobras conocidos por el estado de la técnica, de modo que no es necesario describirlos ahora con más detalle.

Alojamiento

60 En el sentido de esta solicitud se entiende por alojamiento un dispositivo que puede albergar una pluralidad de cartuchos de porciones.

65 El alojamiento puede abarcar en especial varios cartuchos de porciones con formulaciones distintas entre sí y capacidades distintas.

El alojamiento tiene capacidad para albergar entre 2 y 20 cartuchos de porciones, con preferencia entre 2 y 15 cartuchos de porciones, con preferencia especial entre 2 y 10 cartuchos de porciones, con preferencia muy especial

entre 2 y 6 cartuchos de porciones.

En una forma especialmente preferida de ejecución de la invención, el alojamiento puede configurarse en forma de tambor de tipo revólver con múltiples compartimentos dispuestos concéntricamente alrededor del eje giratorio del tambor para alojar en cada caso un cartucho de porción. Los cartuchos de porciones pueden estar unidos al tambor de alojamiento en forma fija o separable.

Es especialmente ventajoso configurar el tambor de alojamiento de tal manera y disponerlo en forma giratoria en el dispositivo expendedor de modo que los cartuchos de porciones colocados en el tambor de alojamiento puedan acoplarse a la conexión del dispositivo expendedor por giro de dicho tambor de alojamiento.

El tambor de alojamiento puede tener una formulación previa (confección previa), formada por cartuchos de porciones cuyas formulaciones de aditivos estén destinadas p.ej. a una finalidad concreta. Sin embargo, también es posible que el usuario llene el tambor de alojamiento con cartuchos acordes con la situación de uso que más le convenga.

En otra forma posible de ejecución, el alojamiento puede configurarse en forma de cargador provisto de un compartimento de cartuchos para alojar varios cartuchos de porciones. Los cartuchos de porciones se colocan fundamentalmente precisamente uno sobre otro o bien uno al lado del otro.

También es posible configurar el alojamiento en forma de envase blíster, en tal caso las cavidades del blíster forman los cartuchos de porciones y la tira del blíster constituye el alojamiento propiamente dicho.

Para controlar visualmente el nivel de llenado de los cartuchos de porciones o el correspondiente grado de llenado de un compartimento de cartuchos, el alojamiento puede comprender también una mirilla, o bien puede haberse fabricado de un material por lo menos parcialmente transparente.

Cartuchos de porciones

En el sentido de esta solicitud, un cartucho de porción es un envase configurado para acoplarse a la conexión (toma) del dispositivo expendedor y contiene por lo menos una formulación de aditivo, que es distinta de la formulación existente en el envase.

Las unidades de producto aditivas, divididas en porciones, envasadas individualmente en un cartucho de porción se fijan de forma separable a la conexión (toma) del dispositivo expendedor mediante una unión de forma, de fuerza o de material. Los tipos especialmente preferidos de unión son las uniones de resorte "snap in", atornilladas, enchufadas o de presión y también las uniones pegadas.

El usuario podrá acoplar en cada caso individualmente los cartuchos de porciones a la conexión. Es especialmente conveniente disponer los cartuchos de porciones, que el mismo usuario puede acoplar, en el dispositivo expendedor o en el envase de modo que dicho usuario los pueda quitar, en especial que los pueda quitar de forma individual. Por ejemplo pueden preverse alojamientos en el dispositivo expendedor o en envase, en los que puedan fijarse de forma separable los cartuchos de porciones de modo que el usuario que quiera emplear un determinado cartucho de porción pueda sacarlo del alojamiento del dispositivo expendedor o del frasco (botella) y acoplarlo a la conexión (toma).

Para impedir que el usuario pueda cambiar (reemplazar, reponer) manualmente los cartuchos de porciones individuales en la conexión pueden disponerse varios cartuchos de porciones en un alojamiento, a continuación el acoplamiento del cartucho de porción en la conexión (toma) se realiza por un movimiento relativo del alojamiento con respecto a la conexión, de modo que para cambiar un cartucho de porción, este ya no tenga que quitarse del dispositivo expendedor.

Para controlar visualmente el nivel de llenado, el alojamiento puede comprender también una mirilla, o bien puede haberse fabricado de un material por lo menos parcialmente transparente.

Para que durante la utilización de un cartucho de porción en un alojamiento o durante el acoplamiento de un cartucho de porción en la conexión, las fuerzas aplicadas sobre el cartucho de porción no provoquen la deformación de dicho cartucho de porción, que aumente la presión sobre formulación existente dentro del cartucho de modo que la formulación salga fortuitamente del cartucho de porción, dicho cartucho de porción se fabricará con preferencia con un material estable de forma o estable de volumen.

Un cartucho de porción puede tener una capacidad, que permita almacenar una dosis única de la formulación que contiene el aditivo. Es decir que presionando el elemento de accionamiento se dosifica (se añade) prácticamente la totalidad del contenido del cartucho de porción a la formulación expendida fuera del envase.

Sin embargo, cabe pensar también que el cartucho de porción tenga una capacidad que permita una dosificación múltiple de la formulación que contiene el aditivo, en tal caso presionando el elemento de accionamiento solamente se añade una parte del contenido del cartucho de porción a la formulación expendida fuera del envase.

5 Para evitar que el usuario tenga que abrir manualmente el cartucho de porción antes del uso o para prever dispositivos costosos de abertura en el dispositivo expendedor, según otra forma de ejecución de la invención el cartucho de porción podrá comprender un cierre, configurado de tal manera, que por la presión negativa generada en la conexión por accionamiento del agente de acarreo o generada por el caudal de la tubería de aspiración o de la tubería de presión, salga por lo menos una parte de la formulación del cartucho de porción. Para ello, el cierre podrá configurarse por ejemplo en forma de membrana o de válvula de silicona. Además, el cierre podrá configurarse de manera que se evite el vertido al exterior gracias a la tensión superficial o a la viscosidad de la formulación.

10 Un cartucho de porción tiene una capacidad de 1 ml a 200 ml, con preferencia de 2 ml a 100 ml, con preferencia especial de 2,5 ml a 50 ml, con preferencia muy especial de 3 ml a 25 ml.

15 Los cartuchos de porciones guardan con respecto al envase una relación volumétrica comprendida entre 1:5000 y 1:20, con preferencia entre 1:2500 y 1:25, con preferencia especial entre 1:1750 y 1:50.

20 Un cartucho de porción acoplado a la conexión (toma) del dispositivo expendedor puede estar unido directamente con el agente de acarreo, de este modo es posible ajustar exactamente las condiciones de presión y realizar una dosificación exacta de la formulación desde el cartucho de porción. Además, las formulaciones existentes en el cartucho de porción y en el envase se mezclan directamente dentro o después del agente de acarreo, con lo cual se reduce el riesgo de posible efectos molestos, debidos a la reacción de ambas formulaciones, por ejemplo en forma de sedimentos o de gelificación, que podrían provocar el taponamiento de las tuberías de alimentación.

25 Para realizar una adaptación más sencilla de la conexión (toma) a los cartuchos de porciones sin cambios de diseño del agente de acarreo ya existente sería también imaginable configurar un cartucho de porción indirectamente, es decir, a través de una tubería de alimentación ya existente en el agente de acarreo. La liberación de la formulación contenida en el cartucho de porción se realiza entonces por ejemplo mediante el efecto Venturi, que genera por el caudal de un fluido en el interior de la tubería de alimentación que lleva al agente de acarreo genera un vacío (presión negativa) en la conexión del cartucho de porción.

30 El cartucho de porción puede contener una formulación, que junto con la formulación existente en el envase forme una emulsión o una suspensión. Por ejemplo, el cartucho de porción puede contener por ejemplo un sólido en forma de polvo, dicho polvo puede actuar por ejemplo abrasivo.

35 El contenido de los cartuchos de porciones puede estar formado por uno o varios productos o aditivos iguales o diferentes, por ejemplo fragancias, sustancias limpiadoras, colorantes, enzimas, sustancias higroscópicas y similares.

40 Cabe imaginar disponer por ejemplo sustancias que tengan diferentes fragancias en cartuchos de porciones separados, para conseguir diferentes tipos de perfumes en el contenido del envase. Por ejemplo, de este modo cuando se emplea un líquido de limpieza de color neutro se le puede agregar en cada dosificación de producto del envase una fragancia procedente de un cartucho de porción. De este modo se evita por un lado la adaptación olfatométrica a un aroma determinado, por otro lado puede elegirse una fragancia en función de las exigencias de un recinto especial de utilización (baño, comedor, cocina). Para ello ya no se requiere el uso de varias sustancias limpiadoras, cada una de ellas perfumada de modo especial, lo cual es deseable además desde el punto de vista medioambiental y de preservación de recursos naturales.

45 Por lo demás es ventajoso prever la presencia de soluciones ácidas o básicas en los cartuchos de porciones, de este modo en especial, en el caso de existir en el envase una solución esencialmente neutra, se puede ajustar el pH de la formulación mezclada resultante. En el caso de utilización del dispositivo expendedor de la invención para la limpieza los depósitos calcáreos de las superficies del baño, cabe pensar por ejemplo en ajustar el pH a un valor bajo, mientras que por ejemplo en el caso de disolver los depósitos grasos se deberá elegir un cartucho de porción apropiado para ajustar el pH a un valor elevado.

50 Formulación

60 Una formulación en el sentido de esta solicitud es una sustancia o mezcla de sustancias líquida, pastosa, en forma de gel o pulverulenta, apta para el acarreo.

La formulación puede estar presentes en forma de solución, mezcla, emulsión o suspensión de varias sustancias.

65 Aditivo

En el sentido de esta solicitud se entiende por aditivo una sustancia o mezcla de sustancias, que es apropiada para el mezclado con el producto contenido en el envase, con el fin de alcanzar o de influir en una propiedad del producto, en especial para mejorar, para obtener, para destacar, para reducir, para acelerar o para ralentizar un proceso temporal, para iniciar, para inhibir o para catalizar una reacción. Se puede entender también como aditivo una sustancia o una mezcla de sustancias apropiada para alcanzar o para incluir en una propiedad del recipiente, en especial en la emisión de fragancias y/o de sustancias activas, en la adsorción o absorción sobre o en el recipiente.

El aditivo puede abarcar por ejemplo una o varias sustancias del grupo de las fragancias, los blanqueantes, las sustancias limpiadoras, los disolventes, los tensioactivos, los colorantes, las enzimas, las sustancias higroscópicas, los agentes ignífugos, los reticulantes, los nivelantes, los humectantes, los dispersantes, los espumantes, los antiespumantes, los desaireantes, los agentes anticorrosivos, los biocidas, los descalcificadores del agua, los conservantes, los emulsionantes, los estabilizadores, las vitaminas, los minerales y similares.

Fragancias

En el contexto de la presente invención pueden emplearse como esencias de perfume o fragancias distintos compuestos aromáticos, p.ej. los productos sintéticos de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Los compuestos aromáticos de tipo éster son p.ej. el acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-tert-butilo, acetilacetato de linalilo, carbinilacetato de dimetilbencilo, acetato de feniletilo, benzoato de linalilo, formiato de bencilo, metilfenilglicinato de etilo, ciclohexilpropionato de alilo, propionato de estiralilo y salicilato de bencilo. Pertenecen al grupo de los éteres por ejemplo el éter de etilo y bencilo; pertenecen a los aldehídos p.ej. los alcanales lineales de 8 a 18 átomos de C, el citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, hidroxicitronelal, lialil y bourgeonal; pertenecen al grupo de las cetonas p.ej. las yononas, α -isometilyonona y metilcedrilcetona; pertenecen al grupo de los alcoholes el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol; pertenecen a los hidrocarburos fundamentalmente los terpenos, por ejemplo el limoneno y el pineno. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva. Tales esencias de perfume (aceites esenciales) pueden contener también mezclas de fragancias naturales, que pueden extraerse de fuentes vegetales, p.ej. esencia de pino, limón, jazmín, patchuli, rosa o ilang-ilang. Son también apropiadas las esencias de moscatel, salvia, manzanilla, clavel, melisa (toronjil), menta, hojas de canela, hojas de tilo, bayas de enebro, vetiver, olíbano, gálbano y láudano y también las esencias de azahar, de neroliol, de monda de naranja y de madera de sándalo.

La descripción general de los perfumes utilizables (ver párrafos anteriores) define en general los diferentes grupos de sustancias a las que pertenecen las fragancias. Para que sea perceptible, la fragancia tiene que ser volátil, en este sentido, aparte de la índole de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico, desempeña también un papel importante el peso molecular. En efecto, la mayoría de las fragancias tienen pesos moleculares de aprox. 200 daltones, mientras que los pesos moleculares de 300 daltones y superiores constituyen más bien una excepción. Debido a las diferentes volatilidades de las fragancias, el aroma de un perfume compuesto por una o varias fragancias varían durante la evaporación, es decir, cabe distinguir entre las sensaciones olfativas de tipo "nota dominante" ("top note"), la "nota central o cuerpo" ("middle note" o "body") y la "nota base" ("end note" o "dry out"). La percepción del olor depende en gran manera de la intensidad de dicho olor, la nota dominante de un perfume o fragancia no está formada solo por compuestos muy volátiles, mientras que la nota de base en su mayor parte está formada por fragancias menos volátiles, es decir, más persistentes. En el momento de componer un perfume se pueden anclar las fragancias más volátiles por ejemplo en determinados fijadores, con lo cual se impide que se evaporen con demasiada rapidez. Con la siguiente división de las fragancias en "muy volátiles" o "persistentes" no se afirma, pues, nada sobre la impresión olfativa ni sobre si la fragancia en cuestión se percibe como nota dominante o como nota central.

Con una selección adecuada de las fragancias o esencias de perfume mencionadas previamente se puede influir, pues, directamente en los olores de los productos de la invención, no solo inmediatamente después de abrir un producto recién salido de la fábrica, sino también en el olor o aroma de uso, por ejemplo cuando se emplea el producto en una máquina lavavajillas. Estas impresiones de olor pueden ser obviamente iguales, pero pueden ser también diferentes. Para la impresión olfativa final es ventajoso utilizar fragancias persistentes, mientras que para la aromatización del producto pueden utilizarse también fragancias más volátiles. Las fragancias persistentes que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención son por ejemplo los aceites etéreos, por ejemplo la esencia de raíces de angélica, de anís, de flores de árnica, de albahaca, de pimienta (bay), de bergamota, de flores de champaca, de abeto blanco (pinabete), de piña de abeto blanco, de elemí, de eucalipto, de hinojo, de hojas de abeto rojo, de gálbano, de geranio, de hierba de jengibre, de madera de guayacol, de bálsamo de gurjun, de inmortal (helicriso), de ho, de jengibre, lirio, cayeput, ácoro (cálamo aromático), manzanilla, alcanfor, canaga, cardamomo, casia, hojas de pino, bálsamo de copaiba, cilantro, menta rizada, comino (alcaravea), cumina, lavanda (espliego), limonero, limero dulce (lima), mandarina, melisa, semillas de abelmosco, mirra, clavel, neroli, niauli, olíbano, naranja, orégano, palmarrosa, patchuli, bálsamo de Perú, petitgrain, pimienta, menta piperita, pimiento de Jamaica, pino, rosa, romero, madera de sándalo, apio, espliego, anís estrellado, trementina, tuya, tomillo, verbena, vetiver, bayas de enebro, ajeno (absintio), wintergreen (pirola), ilang-ilang, hisopo, canela, hojas de canela, citronela, limón, ciprés. Pero en el contexto de la presente invención pueden utilizarse también como fragancias o mezclas de fragancias

persistentes, es decir, como aromas, las fragancias sólidas o de punto de ebullición elevado, de origen natural o sintético. Pertenecen a estos compuestos las sustancias que se mencionan a continuación y las mezclas de las mismas: la ambretólida, α -amilcinamaldehído, anetol, anisaldehído, alcohol del anís, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, α -bromoestireno, n-decicaldehído, n-dodecicaldehído, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fencona, acetato de fenquilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, heptinocarboxilato de metilo, heptaldehído, éter de dimetilo de hidroquinona, hidroxicinamaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol, jazmona, alcanfor, carvacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metil-quinolina, metil- β -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de β -naftol, éter metílico de β -naftol, nerol, nitrobenzeno, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanólida, alcohol β -fenilético, dimetilacetal del fenilacetaldehído, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, escatol, terpineol, timeno, timol, γ -undelactona, vainilina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo. Pertenecen a las fragancias más volátiles en especial las fragancias de punto de ebullición más bajo, de origen natural o sintético, que pueden utilizarse a título individual o en forma de mezclas. Son ejemplos de fragancias muy volátiles los isotiocianatos de alquilo (esencias de alquil-mostaza), la butadiona, limoneno, linalool, acetato y propionato de linalilo, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal.

Las partículas de plástico se cargan con preferencia a una temperatura de 15 a 30°C, en especial de 20 a 25°C con la fragancia elegida. Para ello se añade a las partículas la cantidad correspondiente de la fragancia y se mezclan a fondo. En cualquier caso, la temperatura debería ser inferior a la temperatura de fusión o de descomposición del plástico y también inferior al punto de inflamación de la esencia de perfume. La fragancia se recoge en el material soporte polimérico o en los demás materiales soporte de perfume contenido en la partícula sobre todo por fuerzas de adhesión, difusión y/o capilaridad, dichas partículas pueden hincharse ligeramente en el curso de este proceso.

Otras sustancias activas

Tal como se ha mencionado previamente, los productos de la invención Mittel pueden contener otras sustancias activas además de los ingredientes necesarios para el efecto perfumante y desodorante. Entre los productos, destinados exclusivamente al efecto perfumante, cabe distinguir por tanto otros grupos de productos, que pueden contener otras sustancias preferidas aparte de los ingredientes de la invención ya mencionados previamente.

Colorantes

El primer grupo de estas sustancias preferidas que pueden utilizarse de modo opcional es el formado por los colorantes. Entre ellos son apropiados en general todos los colorantes que los expertos conocen que son adecuados para teñir plásticos o bien conocen que son solubles en esencias de perfume. Es preferido elegir el colorante en función de la fragancia empleada; por ejemplo, las partículas de fragancias cítricas tienen con preferencia un color amarillo, mientras que las partículas de aromas de manzana y de hierbas presentan con preferencia un color verde. Los colorantes preferidos poseen una gran estabilidad al almacenaje y son inertes con respecto a los demás ingredientes de los productos y con respecto a la luz. Si los productos de la invención se emplean en el ámbito de la limpieza de materiales textiles o de vajillas, entonces los colorantes empleados no deberán tener una sustantividad (solidez) acusada con respecto a las fibras textiles, al vidrio, a la vajilla de plástico o a la cerámica, ya que interesa que no colorean estos objetos.

Los colorantes y mezclas de colorantes apropiados son productos comerciales que las empresas tales como BASF AG de Ludwigshafen, Bayer AG de Leverkusen, Clariant GmbH, DyStar Textilfarben GmbH & Co. Deutschland KG, Les Colorants Wackherr SA y Ciba Specialty Chemicals suministran con diversos nombres comerciales. Entre los colorantes y mezclas de colorantes solubles en grasas apropiados cabe mencionar por ejemplo el 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 pueden estar presentes también otros colorantes.

En una forma preferida de ejecución, el colorante despliega una acción estética y además una función de indicador. De este modo se indica al consumidor el estado actual de uso del desodorante, de modo que aparte de la ausencia de impresión aromática, que puede basarse por ejemplo incluso en un efecto de familiarización o costumbre por parte del usuario, el consumidor percibe además una indicación fiable, cuando llega el momento de sustituir el desodorante por otro nuevo.

El efecto indicador puede lograrse de diversas maneras. Por un lado puede emplearse un colorante, que a lo largo del tiempo de utilización vaya migrando fuera de las partículas. Esto puede conseguirse por ejemplo mediante los ingredientes que forman el producto lavavajillas. Para ello tiene que emplearse un colorante, que se adhiera bien a

las partículas o que se difunda lentamente al salir de ellas, para asegurar que la decoloración no se termine demasiado temprano, a saber, cuando la fragancia todavía no se ha consumido. Por otro lado, el viraje del color puede provocarse también con una reacción química o con la descomposición térmica.

5 Ingredientes activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas

Otros ingredientes preferidos de los productos de la invención son las sustancias del tipo ingredientes activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes o inhibidores de la corrosión, gracias a las cuales se puede lograr un beneficio adicional, por ejemplo la desinfección o la protección anticorrosiva.

10 Para controlar (combatir) los microorganismos, los productos de la invención pueden contener ingredientes activos antimicrobianos. Según su espectro antimicrobiano y su mecanismo de acción cabe distinguir entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Las sustancias importantes de estos grupos son por ejemplo el cloruro de benzalconio, los arilsulfonatos de alquilo, los fenoles halogenados y el mercuriacetato de fenol.

15 Antioxidantes

Para evitar las alteraciones molestas de los productos de la invención o de los materiales textiles tratados con ellos, provocadas por el oxígeno y otros procesos oxidantes, dichos productos podrán contener antioxidantes. Pertenecen a este grupo de productos por ejemplo los fenoles sustituidos, las hidroquinonas, la pirocatequina, las aminas aromáticas, los sulfuros orgánicos, los polisulfuros, los ditiocarbamatos, los fosfitos y los fosfonatos.

Si los productos de la invención se emplean en máquinas lavavajillas, entonces estos productos pueden contener inhibidores de corrosión que protejan los materiales lavados (la vajilla) o la máquina, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. Pueden utilizarse las sustancias ya conocidas por el estado de la técnica. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. Además, en las formulaciones de los productos de limpieza se incluyen a menudo agentes que contienen cloro activo, que evitan en gran manera la corrosión de la superficie de la plata. En los productos de limpieza sin cloro se emplean en especial compuestos redox activos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, por ejemplo los fenoles di- o trivalentes, p.ej. la hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol o los derivados de estos grupos de compuestos. A menudo se emplean también compuestos inorgánicos de tipo sal o de tipo complejo, por ejemplo las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Son preferidas en este contexto las sales de metales de transición, elegidas entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto y amonio, los complejos de (acetato de) cobalto, los complejos de cobalto-carbonilo, los cloruros de cobalto o de manganeso y el sulfato de manganeso. Pueden utilizarse igualmente los compuestos de cinc para evitar la corrosión de los objetos de la vajilla.

En lugar o además de los productos de protección de la plata descritos previamente, por ejemplo los benzotriazoles, pueden utilizarse sustancias activas redox. Estas sustancias son con preferencia compuestos inorgánicos activos redox elegidos entre el grupo de las sales y/o complejos de manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto y cerio, estando los metales con preferencia en un estado de oxidación II, III, IV, V o VI.

Las sales metálicas o los complejos metálicos empleados deberán ser por lo menos parcialmente solubles en agua. Los contraiones idóneos para la formación de las sales abarcan todos los aniones inorgánicos habituales que llevan una, dos o tres cargas negativas, p.ej. óxido, sulfato, nitrato, fluoruro, pero también los aniones orgánicos, p.ej. el estearato.

En el sentido de la invención, los complejos metálicos son compuestos formados por un átomo central y uno o varios ligandos y eventualmente además uno o varios de los aniones mencionados anteriormente. El átomo central es uno de los metales mencionados previamente en uno de los estados de oxidación mencionados antes. Los ligandos son moléculas neutras o aniones, provistos de uno o varios "dientes"; el término "ligando" en el sentido de la invención se define con mayor detalle p.ej. en el diccionario "Römpp Chemie Lexikon", editorial Georg Thieme, Stuttgart/Nueva York, 9ª edición, 1990, página 2507. Si en un complejo metálico, la carga del átomo central no se completa con la carga del o de los ligandos sumando cero, entonces, en función de si existe un exceso de carga catiónica o bien aniónica, será necesaria la presencia de uno o varios de los aniones antes mencionados o de uno o varios cationes, p.ej. iones sodio, potasio, amonio, para equilibrar la carga. Los secuestrantes (quelantes) apropiados son p.ej. el citrato, acetilacetato o 1-hidroxietano-1,1-difosfonato.

La definición de "estado de oxidación" familiar en química se encontrará p.ej. en "Römpp Chemie Lexikon", editorial Georg Thieme, Stuttgart/Nueva York, 9ª edición, 1990, página 3168.

65 Las sales y/o complejos metálicos especialmente preferidos se eligen entre el grupo del $MnSO_4$, 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 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ y sus mezclas, de modo que se emplean con preferencia especial las sales y/o complejos metálicos elegidos entre el grupo formado por el $MnSO_4$, 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 , $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$.

Estas sales o complejos metálicos son en general productos comerciales, que pueden utilizarse en los productos de la invención con el fin de proteger la plata contra la corrosión sin limpieza previa. Es adecuado p.ej. la mezcla de vanadio penta- y tetravalente (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4) ya conocida, que se produce durante la obtención del SO_3 (procedimiento de contacto), así como el sulfato de titanilo $TiOSO_4$, que se forma por dilución de una solución de $Ti(SO_4)_2$.

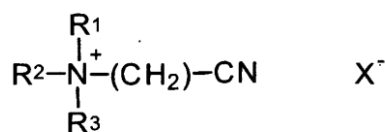
Las sales y/o complejos metálicos mencionados están presentes en los productos de la invención con preferencia en una cantidad del 0,05 al 6 % en peso, con preferencia 0,2 al 2,5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto sin el envase.

Blanqueantes

Además de las sustancias activas mencionadas previamente, los productos de la invención, en especial los productos destinados a máquinas lavavajillas, máquinas de lavado o secadoras de materiales textiles, pueden contener obviamente todas las sustancias activas habituales presentes los productos detergentes para materiales textiles o para vajillas o en los productos suavizantes de materiales textiles o abrillantadores de vajillas, siendo especialmente preferidas las sustancias elegidas entre el grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, polímeros, sustancias soporte (builder), tensioactivos, enzimas, electrolitos, tampones o sustancias para ajustar el pH, aromas, fragancias, colorantes, sustancias hidrotropicas, inhibidores de espumación, agentes antirredeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de encogido, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, sustancias activas antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, antistáticos, hidrofugantes e impregnantes, hinchantes y antideslizantes, disolventes no acuosas, suavizantes, hidrolizados proteicos, así como absorbentes UV. Estos productos de combinación son apropiados para aromatizar reiteradamente y también para el lavado o suavizado de los materiales textiles o de la vajilla, una o varias veces. Como ingredientes importantes de los detergentes o productos de limpieza podrán estar presentes en los productos de la invención los blanqueantes y los activadores de blanqueo, aparte de otros ingredientes. Entre los compuestos que actúan como blanqueantes, que entregan H_2O_2 al agua, tienen una importancia especial el perborato sódico tetrahidratado y el perborato sódico monohidratado. Otros blanqueantes utilizables son por ejemplo el percarbonato sódico, los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados y las sales perácido o los perácidos que liberan H_2O_2 , por ejemplo los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido diperazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Los artículos moldeados de productos de limpieza para máquinas lavavajillas pueden contener también blanqueantes pertenecientes al grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, por ejemplo el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los que cabe mencionar como ejemplos en especial a los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, por ejemplo los ácidos alquilperoxibenzoicos, también el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato magnésico, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, por ejemplo el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido ϵ -ftalimidoperoxiproico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxiproico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, por ejemplo el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

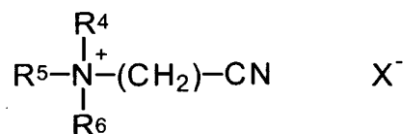
Si los productos de la invención se emplean en combinación con productos para máquinas lavavajillas, entonces estos podrán contener activadores de blanqueo para conseguir un mejor efecto blanqueante durante el lavado a temperaturas de 60°C e inferiores. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliáciladas, en especial la tetraacetiletilenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimididas, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Otros activadores de blanqueo que se emplean con preferencia en el contexto de la presente solicitud son los compuestos del grupo de los nitrilos catiónicos, en especial los nitrilos catiónicos de la fórmula



5 en la que R¹ significa -H, -CH₃, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄, un resto alquilo o alqueno C₂₋₂₄ sustituido por lo menos por un sustituyente del grupo -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -CN; un resto alquil- o alqueno-arilo que tiene un resto alquilo C₁₋₂₄, o un resto alquil- o alqueno-arilo sustituido por un resto alquilo C₁₋₂₄ y por lo menos otro sustituyente sobre el anillo aromático; R² y R³ con independencia entre sí se eligen 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 y -(CH₂CH₂-O)_nH en el que n es el número 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 y X es un anión.

10 Los productos especialmente preferidos de la invención contienen un nitrilo catiónico de la fórmula



15 en la que R⁴, R⁵ y R⁶ con independencia entre sí se eligen entre -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, además R⁴ puede ser también -H y X es un anión, pero se aplica con preferencia que R⁵ = R⁶ = -CH₃ y en especial R⁴ = R⁵ = R⁶ = -CH₃ y son especialmente preferidos los compuestos de las fórmulas (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH₂CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻, (CH₃CH(CH₃))₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ o (HO-CH₂-CH₂)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ siendo especialmente preferido a su vez entre el grupo de estas sustancias el nitrilo catiónico de la fórmula (CH₃)₃N⁽⁺⁾CH₂-CN X⁻ en la que X⁻ significa un anión elegido entre el grupo formado por el cloruro, bromuro, yoduro, hidrogenosulfato, metosulfato, p-toluenosulfonato (tosilato) y xilenosulfonato.

Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo complejos saleno o complejos carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Como catalizadores de blanqueo pueden utilizarse también complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru.

Tensioactivos

30 Los productos preferidos en el contexto de la presente solicitud contienen uno o varios tensioactivos de los grupos de los tensioactivos no iónicos, los aniónicos, los catiónicos y/o los anfóteros.

Como tensioactivos aniónicos en forma ácida se emplean con preferencia uno o varios compuestos del grupo de los ácidos carboxílicos, de los semiésteres de ácido sulfúrico y de los ácidos sulfónicos, con preferencia del grupo de los ácidos grasos, de los ácidos (alquilo graso)sulfónicos y de los ácidos alquilarilsulfónicos. Para desplegar propiedades tensioactivas suficientes, los compuestos mencionados deberán disponer de restos hidrocarburo de cadena suficientemente larga, es decir, deberán tener por lo menos 6 átomos de C en el resto alquilo o alqueno. Normalmente las distribuciones de cadenas C de los tensioactivos aniónicos se sitúa entre 6 y 40 átomos de carbono, con preferencia entre 8 y 30 y en especial entre 12 y 22.

Los ácidos carboxílicos, que en forma de sales de metales alcalinos se emplean como jabones en los detergentes y productos de limpieza, se obtienen en la industria en gran medida por hidrólisis de grasas y aceites nativos. La saponificación alcalina realizada en el último siglo permitía obtener directamente las sales alcalinas (jabones), pero actualmente la industria trabaja solamente con agua para realizar la descomposición de las grasas en glicerina y ácidos grasos libres. Los procedimientos empleados a escala industrial son por ejemplo la descomposición en autoclaves o la descomposición continua a alta presión. En el contexto de la presente invención, los ácidos carboxílicos que pueden emplearse como tensioactivos aniónicos en forma ácida son por ejemplo el ácido hexanoico (caproico), ácido heptanoico (enántico), ácido octanoico (caprílico), ácido nonanoico (pelargónico), ácido decanoico (cáprico), ácido undecanoico, etc. En el contexto de la presente invención es preferida la utilización de ácidos grasos como el ácido dodecanoico (láurico), ácido tetradecanoico (mirístico), ácido hexadecanoico (palmitico), ácido octadecanoico (esteárico), ácido eicosanoico (aráquico), ácido docosanoico (behénico), ácido tetracosanoico (lignocérico), ácido hexacosanoico (cerotínico), ácido triacotanoico (melísico) así como los compuestos insaturados como el ácido 9c-hexadecenoico (palmitoleico), ácido 6c-octadecenoico (petroselinico), ácido 6t-octadecenoico (petroselaídico), ácido 9c-octadecenoico (oleico), ácido 9t-octadecenoico (elaídico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (linolaídico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatrienoico (linolénico). Por razones de coste pueden utilizarse también directamente los productos grasos nativos (triglicéridos) o productos grasos nativos modificados

(grasas y aceites parcialmente hidrogenados). Por razones de costes es preferible no utilizar los compuestos puros, sino mezclas industriales de los distintos ácidos, tal como se obtienen en la descomposición industrial de las grasas. Estas mezclas son por ejemplo las formadas por los ácidos grasos 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), ácidos grasos de aceite de palmiste (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), ácidos grasos de sebo (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), ácidos grasos de sebo hidrogenados (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 industrial (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), ácidos palmítico/esteárico industriales (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 ácidos grasos 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 con alcoholes de cadena larga con también tensioactivos aniónicos en su forma ácida y pueden utilizarse en el contexto de la presente invención. Sus sales alcalinas, en especial sus sales sódica, los sulfatos de alcoholes grasos, son productos industriales obtenidos a partir de alcoholes grasos, que se hacen reaccionar con el ácido sulfúrico, el ácido clorosulfónico, el ácido amidosulfónico o el trióxido de azufre para obtener los correspondientes ácidos alquilsulfúricos y después se neutralizan. Los alcoholes grasos se obtienen a partir de los ácidos grasos o de las mezclas de ácidos grasos correspondientes por hidrogenación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos a presión elevada. El proceso industrial más importante, atendiendo a las cantidades, para la obtención de ácidos (alquilo graso)sulfúricos es la sulfonación de alcoholes con mezclas de SO₃/aire en reactores especiales de cascada, de película descendente o de haces tubulares. Otro grupo de tensioactivos aniónicos ácidos, que pueden utilizarse según la invención, es el formado por los ácidos alquiletersulfúricos, cuyas sales, los alquiletersulfatos, se caracterizan por tener una mayor solubilidad en agua y una menor sensibilidad frente a la dureza del agua (solubilidad de las sales cálcicas) que los alquilsulfatos. Los ácidos alquiletersulfúricos se sintetizan a partir de alcoholes grasos, igual que los ácidos alquilsulfúricos, dichos alcoholes grasos se hacen reaccionar con óxido de etileno para formar los etoxilatos de alcoholes grasos correspondientes. En lugar del óxido de etileno puede utilizarse también el óxido de propileno. La posterior sulfonación con trióxido de azufre gaseoso en reactores de sulfonación de residencia corta proporciona rendimientos superiores al 98 % en los ácidos alquiletersulfúricos en cuestión.

En el contexto de la presente invención pueden utilizarse también como tensioactivos aniónicos en forma ácida los ácidos alcanosulfónicos y los ácidos olefinasulfónicos. Los ácidos alcanosulfónicos pueden llevar el grupo ácido sulfónico unido a una posición terminal (ácidos alcanosulfónicos primarios) o unido a posiciones situadas a lo largo de la cadena de C (ácidos alcanosulfónicos secundarios), pero solamente tienen importancia industrial los ácidos alcanosulfónicos secundarios. Estos se obtienen por sulfocloración o por sulfooxidación de hidrocarburos lineales. En el caso de sulfocloración según Reed se hacen reaccionar n-parafinas con dióxido de azufre y cloro irradiando con luz UV, formándose los sulfocloruros correspondientes, que por hidrólisis en medio alcalino dan lugar directamente a los alcanosulfonatos y estos por reacción con agua generan los ácidos alcanosulfónicos. Debido a que durante la sulfocloración se generan como productos secundarios de la reacción iniciada por radicales compuestos di- y polisulfocloruros y también hidrocarburos clorados, dicha reacción se lleva a cabo hasta un grado de conversión de solamente el 30 % y después se interrumpe.

Otro proceso para la obtención de ácidos alcanosulfónicos es la sulfooxidación, que consiste en hacer reaccionar n-parafinas con dióxido de azufre y oxígeno con irradiación de luz UV. En esta reacción iniciada con radicales se forman restos alquilsulfonilo sucesivo, que siguen reaccionando con oxígeno para formar restos alquilsulfonilo. La reacción con la parafina sin reaccionar da lugar a un resto alquilo y al ácido alquilsulfónico, que se descompone en un resto alquilsulfonilo y un resto hidroxilo. Por reacción de ambos restos con la parafina sin reaccionar se obtienen los ácidos alquilsulfónicos y agua, que reacciona con el ácido alquilsulfónico y dióxido de azufre, formando el ácido sulfúrico. Para conseguir un rendimiento lo más elevado posible de los dos productos finales, el ácido alquilsulfónico y el ácido sulfúrico y para reprimir las reacciones secundarias se realiza esta reacción normalmente hasta un grado de conversión del 1 % y después se interrumpe.

Los olefinasulfonatos se obtienen industrialmente por reacción de α -olefinas con trióxido de azufre: en una fase intermedia se forman iones bipolares (zwitteriones), que se ciclan para formar las llamadas sultonas. Cuando las condiciones son apropiadas (hidrólisis básica o ácida), estas sultonas reaccionan formando ácidos hidroxialcanosulfónicos o ácidos alquenosulfónicos, ambos pueden utilizarse también como tensioactivos aniónicos ácidos.

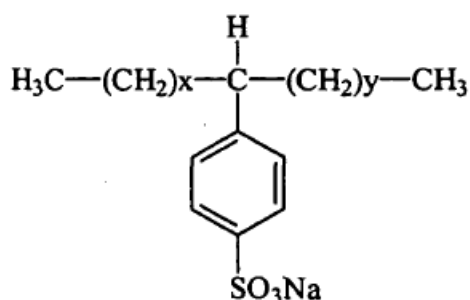
Desde la década de los años treinta del último siglo se conocen los alquilsulfonatos como tensioactivos aniónicos muy eficaces. Entonces se obtenían los alquilsulfonatos por monocloración de las fracciones de Kogasin y posterior alquilación de Friedel-Crafts, dichos alquilsulfonatos se sulfonaban con ácido sulfúrico fumante y se neutralizaban con hidróxido sódico. A principios de la década de los años cincuenta, para la obtención de los alquilsulfonatos se tetramerizaba el propileno para formar el α -dodecilenosulfonato ramificado y después se sometía el producto

a una reacción de Friedel-Crafts empleando tricloruro de aluminio o ácido fluorhídrico, formándose el tetrapropileno-benceno, que posteriormente se sulfonaba y se neutralizaba. Esta posibilidad económica de obtención de los tetrapropileno-bencenosulfonatos (TPS) desembocó en la irrupción de este grupo de tensioactivos, que desplazaron a los jabones como tensioactivo principal de los detergentes y productos de limpieza.

Debido a la escasa biodegradabilidad de los TPS se planteó la necesidad de obtener nuevos alquilbencenosulfonatos que se caracterizaran por un mejor comportamiento ecológico. Los alquilbencenosulfonatos lineales cumplen los requisitos, este tipo de alquilbencenosulfonatos es el que se está fabricando actualmente de modo casi exclusivo y se designan con las siglas ABS o LAS.

Los alquilbencenosulfonatos lineales se obtienen a partir de alquilbencenos lineales, que a su vez se obtienen a partir de olefinas lineales. Para ello se separan en la industria con tamices moleculares las fracciones del petróleo, recogiendo las n-parafinas de la pureza deseada y se deshidrogenan para obtener las n-olefinas, formándose al mismo tiempo las α -olefinas y las i-olefinas. Las olefinas resultantes se hacen reaccionar seguidamente con benceno en presencia de catalizadores ácidos, generándose alquilbencenos, teniendo en cuenta que la elección del catalizador de la reacción de Friedel-Crafts influyen en la distribución de isómeros de los alquilbencenos lineales formados: cuando se emplea el tricloruro de aluminio, el contenido de isómeros 2-fenilo dentro de la mezcla con los isómeros 3, 4, 5 y otros se sitúa aprox. en el 30 % en peso, mientras que cuando se emplea como catalizador el ácido fluorhídrico, entonces se puede reducir el contenido en el isómero 2-fenilo hasta aprox. el 20 % en peso. La sulfonación de los alquilbencenos lineales se realiza en la actual a escala industrial con ácido sulfúrico fumante, ácido sulfúrico o trióxido de azufre gaseoso, siendo este último el más importante con diferencia. Para la sulfonación se emplean reactores especiales de película descendente o de haces tubulares, que como producto suministran un ácido alquilbencenosulfónico (ABSS) del 97 % en peso, que puede utilizarse como tensioactivo aniónico ácido en el contexto de la presente invención.

Con la oportuna elección del agente neutralizador, a partir de los ABSS se pueden obtener las sales más diversas, es decir, los alquilbencenosulfonatos más diversos. Por razones económicas es preferible obtener y utilizar las sales alcalinas y entre ellas sobre todo las sales sódicas del ABSS. Estas sales se ajustan a la siguiente fórmula general IX:



(IX),

en la que la suma de x e "y" se sitúa normalmente entre 5 y 13. Según la invención son preferidos los tensioactivos aniónicos en forma ácida los ácidos (alquil C_{8-16})bencenosulfónicos, sobre todo los ácidos (alquil C_{9-13})bencenosulfónicos, que se derivan de alquilbencenos que contienen menos del 5 % en peso de tetralina (tetrahidronaftaleno), porcentaje referido al alquilbenceno. Es también preferida la utilización de ácidos alquilbencenosulfónicos, cuyos alquilbencenos se hayan obtenido por el procedimiento HF, de modo que los ácidos (alquil C_{8-16})bencenosulfónicos, sobre todo los ácidos (alquil C_{9-13})bencenosulfónicos empleados tengan menos del 22 % en peso del isómero 2-fenilo, porcentaje referido al ácido alquilbencenosulfónico.

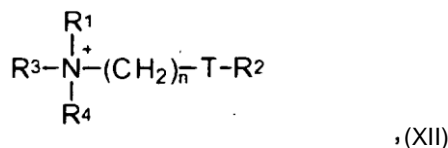
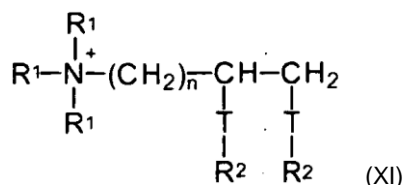
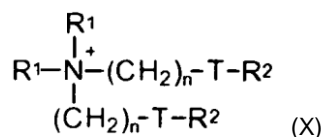
Los tensioactivos aniónicos en forma ácida mencionados previamente pueden utilizarse a título individual o en forma de mezcla de varis de ellos. Pero también es posible y preferido añadir al tensioactivo aniónico en forma ácida otros ingredientes, con preferencia ácidos, de los detergentes y productos de limpieza en cantidades el 0,1 al 40 % en peso, con preferencia del 1 al 15 % en peso y en especial de 2 al 10 % en peso, porcentajes referidos en cada caso a la mezcla reaccionante, antes de proceder a la adición a la o a las sustancias soporte (builder).

Obviamente es también posible utilizar los tensioactivos aniónicos total o parcialmente neutralizados. Estas sales pueden estar presentes entonces en forma de solución, suspensión o emulsión en el líquido a granular, pero pueden ser también el componente sólido del lecho sólido. Como cationes de dichos tensioactivos aniónicos se pueden utilizar los metales alcalinos (en especial las sales sódicas y potásicas, Na y K) y además los iones amonio, por ejemplo los iones de mono-, di- o trietanolalconio. En lugar de la mono-, di- o trietanolamina pueden cuaternizarse de igual manera los representantes similares de la mono-, di- o trimetanolamina o los de las alcanolaminas de alcoholes superiores y añadirse en calidad de cationes.

También los tensioactivos catiónicos pueden utilizarse con ventaja como sustancias activas. El tensioactivo catiónico se introduce directamente en su forma de suministro en la mezcladora, o se pulveriza en forma de suspensión líquida o pastosa sobre el soporte sólido. Estas formulaciones de tensioactivos catiónicos pueden fabricarse por ejemplo por mezclado de los tensioactivos catiónicos comerciales con auxiliares, por ejemplo tensioactivos no iónicos, polietilenglicoles o polioles. Pueden utilizarse también alcoholes inferiores, por ejemplo etanol o isopropanol, pero las cantidades de dichos alcoholes inferiores en las formulaciones líquidas de tensioactivos catiónicos por lo motivos antes descritos no deberán superar el 10 % en peso.

5
10 Como tensioactivos catiónicos para los productos de la invención se toman en consideración todos los compuestos habituales, siendo claramente preferidos los tensioactivos catiónicos que tienen un efecto suavizante para los materiales textiles.

15 Como sustancias activas catiónicas con efecto suavizante textil, los productos de la invención pueden contener uno o varios compuestos catiónicos suavizantes textiles de las fórmulas X, XI o XII:



20
25 en las que cada grupo R¹ se elige con independencia entre grupos alquilo, alquenilo o hidroxialquilo C₁₋₆; cada grupo R² se elige con independencia entre grupos alquilo o alquenilo C₈₋₂₈; R¹ = R² o (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ o R² o (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- o -CO-O- y n es un número entero de 0 a 5.

30 En las formas preferidas de ejecución de la presente invención, los productos contienen además tensioactivo(s) no iónico(s) como sustancias activas.

35 Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes primarios, con preferencia alcoxilados, con ventaja etoxilados, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o con preferencia ramificado con metilo en posición 2, o bien puede contener una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, tal como se presentan normalmente en los restos oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes de grasas de coco, de palma, de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C₁₂₋₁₄ que llevan 3 EO ó 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO ó 7 EO y mezclas de los mismos, como son las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que, para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

45
50 Pueden utilizarse también como tensioactivos no iónicos adicionales los alquilglicósidos de la fórmula general RO(G)_x, en la que R significa un resto alifático lineal primario o ramificado con metilo, en especial un resto alifático de 8 a 22 átomos de C, con preferencia de 12 a 18, ramificado con metilo en la posición 2 y G es el símbolo de una unidad de glicosa de 5 ó 6 átomos de C, con preferencia de la glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la

distribución de los monoglicósidos y oligoglicósidos, es cualquier número comprendido entre 1 y 10; x se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,4.

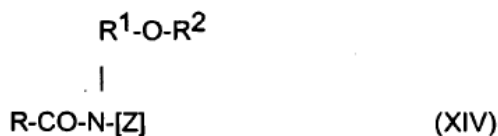
5 Pueden ser también apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-di-metilamina y el óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina y del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos se sitúa con preferencia en un valor no superior a la de los alcoholes grasos etoxilados, en especial no superior a la mitad de estos últimos.

10 Otros tensioactivos apropiados son las amidas de los ácidos polihidroxisgrasos de la fórmula XIII:



15 en la que RCO significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R^1 significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado, de 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácidos polihidroxisgrasos son compuestos conocidos, que normalmente se obtienen por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

20 Pertencen también al grupo de las amidas de ácidos polihidroxisgrasos los compuestos de la fórmula XIV:



25 en la que R significa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado de 7 a 12 átomos de carbono, R^1 significa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico o un resto arileno de 2 a 8 átomos de carbono y R^2 significa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferidos los restos alquilo C_{1-4} o fenilo y [Z] significa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquilo está sustituida por lo menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, con preferencia etoxilados o propoxilados, de este resto.

30 [Z] se obtiene con preferencia por aminación reductora de un azúcar reducido, por ejemplo la glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Por reacción con un éster metílico de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador, los compuestos sustituidos sobre N por alcoxi o por ariloxi pueden convertirse en las amidas de ácidos polihidroxisgrasos deseadas.

35 Para muchas aplicaciones es especialmente preferido que la proporción entre el o los tensioactivos aniónicos y el o los tensioactivos no iónicos se sitúe entre 10:1 y 1:10, con preferencia entre 7,5:1 y 1:5 y en especial entre 5:1 y 1:2. Son preferidos los envases de la invención que contienen el o los tensioactivos, con preferencia aniónico(s) y/o no iónico(s), en cantidades del 5 al 80 % en peso, con preferencia del 7,5 al 70 % en peso, con preferencia especial del 10 al 60 % en peso y en especial del 12,5 al 50 % en peso, porcentajes referidos al peso de los sólidos contenidos.

40 Tal como se ha mencionado previamente, el uso de tensioactivos en los productos detergentes para máquinas lavavajillas se limita con preferencia al uso de tensioactivos no iónicos en pequeñas cantidades. Por consiguiente, los productos de la invención para máquinas lavavajillas contienen con preferencia solo determinados tensioactivos no iónicos, que se describen a continuación. Como tensioactivos preferidos para detergentes destinados a máquinas lavavajillas se emplean por lo general solamente los tensioactivos no iónicos de espumación débil. En cambio, tienen una importancia menor los representantes de los grupos de los tensioactivos aniónicos, catiónicos y anfóteros. En calidad de tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con ventaja etoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por cada mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, estar ramificado con un metilo en posición 2 o bien puede contener una mezcla de restos lineales o ramificados con metilo, como ocurre normalmente en los restos oxoalcohol. Pero son preferidos en especial los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales de alcoholes de origen natural, que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. de los alcoholes de coco, de palma, los alcoholes grasos de sebo o el alcohol oleílico y que en promedio tienen de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C_{12-14} que

tienen 3 EO ó 4 EO, los alcoholes C₉₋₁₁ que tienen 7 EO, los alcoholes C₁₃₋₁₅ que tienen 3 EO, 5 EO, 7 EO ó 8 EO, los alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 3 EO, 5 EO ó 7 EO y las mezclas de los mismos, por ejemplo las mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ que tienen 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₈ que tienen 5 EO. Los grados de etoxilación indicados son valores promedio estadístico que, para un producto concreto, pueden adoptar un valor entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos presentan una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 EO. Son ejemplos de ello los alcoholes sebo que tienen 14 EO, 25 EO, 30 EO ó 40 EO.

En especial para los productos de limpieza destinados a máquinas lavavajillas es preferido que estos contengan uno tensioactivo no iónico que tenga un punto de fusión superior a la temperatura ambiente, con preferencia un tensioactivo no iónico que tenga un punto de fusión superior a 20°C. Los tensioactivos no iónicos que se emplearán con preferencia tienen puntos de fusión superiores a 25°C, tensioactivos no iónicos que se emplearán con preferencia especial tienen puntos de fusión entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C.

Son tensioactivos no iónicos adecuados, que tienen un punto de fusión o de reblandecimiento dentro del intervalo de temperaturas mencionado, por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o muy viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos, que son muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferido que tengan una viscosidad superior a 20 Pa·s, con preferencia superior a 35 Pa·s y en especial superior a 40 Pa·s. Son preferidos también los tensioactivos no iónicos, que tienen una consistencia cerosa a temperatura ambiente.

Los tensioactivos que se emplean con preferencia pertenecen al grupo de los tensioactivos no iónicos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y a las mezclas de dichos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (tensioactivos (PO/EO/PO)). Estos tensioactivos no iónicos (PO/EO/PO) se caracterizan además por un buen control de la espumación.

En una forma preferida de ejecución de la presente invención, el tensioactivo no iónico que tiene un punto de fusión superior a la temperatura ambiente es un tensioactivo no iónico etoxilado, resultante de la reacción de un monohidroxialcohol o un alquilfenol de 6 a 20 átomos de C, con preferencia por lo menos con 12 moles, con preferencia especial por lo menos con 15 moles, en especial por lo menos con 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol o de alquilfenol.

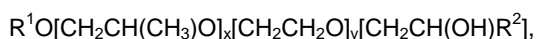
Un tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente, especialmente preferido, que se puede utilizar, se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal que tiene de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C₁₆₋₂₀), con preferencia un alcohol C₁₈ y por lo menos 12 moles de óxido de etileno, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles. Entre ellos son especialmente preferidos los llamados etoxilatos de distribución estrecha ("narrow range ethoxylates").

El tensioactivo no iónico sólido a temperatura ambiente tiene además con preferencia unidades de óxido de propileno insertadas en su molécula. Semejantes unidades PO totalizan con preferencia hasta un 25 % en peso, con preferencia especial hasta un 20 % en peso y en especial hasta un 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcoholes etoxilados o alquilfenoles, que poseen además unidades de polímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno). La fracción de alcohol o de alquilfenol de tales tensioactivos no iónicos equivale con preferencia más del 30 % en peso, con preferencia especial más del 50 % en peso y en especial más del 70 % del peso total de dichos tensioactivos no iónicos.

Otros tensioactivos no iónicos de punto de fusión superior a la temperatura ambiente, que pueden utilizarse con preferencia especial, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno, que contiene un 75 % en peso un copolímeros de bloques inversos de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

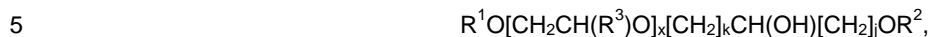
Los tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia especial son por ejemplo los que la empresa Olin Chemicals suministra con el nombre de Poly Tergent[®] SLF-18.

Otro tensioactivo preferido puede describirse con la fórmula:



en la que R¹ significa un resto hidrocarburo alifático lineal o ramificado de 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R² significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos y x adopta valores entre 0,5 y 1,5 mientras que "y" adopta un valor por lo menos de 15.

Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula



en la que R^1 y R^2 significan restos hidrocarburo alifático o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, R^3 significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, x adopta valores entre 1 y 30, k y j adoptan valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de x es ≥ 2 , entonces cada resto R^3 de la anterior fórmula $R^1O[CH_2CH(R^3)O]_x[CH_2]_kCH(OH)[CH_2]_jOR^2$ podrá ser distinto. R^1 y R^2 son con preferencia restos hidrocarburo alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. El resto R^3 puede significar con preferencia especial H, $-CH_3$ o $-CH_2CH_3$. Los valores especialmente preferidos de x se sitúan en el intervalo de 1 a 20, en especial de 6 a 15.

15 Tal como se ha descrito previamente, cada R^3 de la fórmula anterior puede tener un significado distinto, cuando el valor de x es ≥ 2 . De este modo puede variar la unidad óxido de alquileo indicada entre corchetes. Si x significa por ejemplo 3, entonces el resto R^3 puede elegirse de manera que se formen unidades óxido de etileno ($R^3 = H$) u óxido de propileno ($R^3 = CH_3$), que pueden colocarse una detrás de otra 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 se ha elegido un valor de 3 para x , pero podría ser perfectamente mayor, con lo cual el abanico de variantes aumentaría a medida que aumentan los valores de x y por ejemplo se incluiría un número grande de grupos (EO) combinado con un número pequeño de grupos (PO), o viceversa.

25 Los alcoholes poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de $k = 1$ y de $j = 1$, de modo que la fórmula anterior se simplifica para convertirse en



30 En la fórmula citada en último lugar, R^1 , R^2 y R^3 tienen los significados definidos previamente y x significa un número de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son especialmente preferidos los tensioactivos, en los que los restos R^1 y R^2 tienen de 9 a 14 átomos de C, R^3 significa H y x adopta valores de 6 a 15.

Enzimas

35 Para incrementar la potencia detergente o limpiadora, los productos de la invención pueden contener enzimas, pudiendo emplearse para ello en principio todas las enzimas ya consolidadas para esta finalidad en el estado de la técnica. Pertenecen a ellas en especial las proteasas, las amilasas, las lipasas, las hemicelulasas, las celulasas y las oxidoreductasas, así como, con preferencia, sus mezclas. Estas enzimas son en principio de origen natural; partiendo de las moléculas naturales se dispone de variantes mejoradas para el uso en detergentes y productos de limpieza, que por lo tanto se utilizan con preferencia. Los productos de la invención contienen las enzimas con preferencia en cantidades totales comprendidas entre 1×10^{-6} y el 5 por ciento en peso, referido a la proteína activa. La concentración de proteínas puede determinarse por métodos ya conocidos, por ejemplo el procedimiento BCA (ácido bicinconínico; ácido 2,2'-biquinolil-4,4'-dicarboxílico) o por el procedimiento del biuret.

45 Entre las proteasas son preferidas las del tipo subtilisina. Son ejemplos de ello las subtilisinas BPN¹ y Carlsberg, la proteasa PB92, las subtilisinas 147 y 309, la proteasa alcalina del *Bacillus lentus*, la subtilisina DY y las enzimas termitasa, proteinasa K y las proteasas TW3 y TW7 que pertenecen al grupo de las subtilisinas, pero que en sentido estricto no pertenecen al grupo de las subtilisinas. La subtilisina Carlsberg puede adquirirse en su forma desarrollada ulterior con el nombre comercial de Alcalase[®] que suministra la empresa Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca. La empresa Novozymes suministra las subtilisinas 147 y 309 con el nombre comercial de Esperase[®] y Savinase[®] respectivamente. De la proteasa del *Bacillus lentus* DSM 5483 se derivan variantes que se comercializan con el nombre de BLAP[®].

55 Otras proteasas utilizables son por ejemplo las que la empresa Novozymes suministra con los nombres de Durazym[®], Relase[®], Everlase[®], Nafizym, Natalase[®], Kannase[®] y Ovozymes[®], la empresa Genencor con los nombres comerciales de Purafect[®], Purafect[®] Oxp y Properase[®], la empresa Advanced Biochemicals Ltd., Thane, India, con el nombre comercial de Protosol[®], la empresa Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, con el nombre comercial de Wuxi[®], la empresa Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japón, con los nombres comerciales de Proleather[®] y Protease[®] P y la empresa Kao Corp., Tokyo, Japón, con el nombre comercial de Proteinase K-16.

Los ejemplos de amilasas que pueden utilizarse según la invención son las α -amilasas del *Bacillus licheniformis*, del

B. amyloliquefaciens, del *B. stearothermophilus*, así como sus desarrollos posteriores mejorados para el uso en detergentes y productos de limpieza. La empresa Novozymes suministra la enzima del *B. licheniformis* con el nombre de Termamyl[®] y la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] ST. La empresa Novozymes suministra productos de desarrollo posterior de estas α -amilasas con los nombres comerciales de Duramyl[®] y Termamyl[®] ultra, la empresa Genencor con el nombre de Purastar[®] OxAm y la empresa Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japón, con el nombre de Keistase[®]. La empresa Novozymes suministra la α -amilasa del *B. amyloliquefaciens* con el nombre comercial de BAN[®] y también la empresa Novozymes suministra las variantes derivadas de la α -amilasa del *B. stearothermophilus* con el nombre comercial de BSG[®] y Novamyl[®].

Por lo demás cabe destacar para esta finalidad la α -amilasa del *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la ciclodextrina-glucanotransferasa (CGTasa) del *B. agaradherens* (DSM 9948); pueden utilizarse también los productos de fusión de las moléculas mencionadas.

Son también apropiados los desarrollos ulteriores mejorados de la α -amilasa del *Aspergillus niger* y de *A. oryzae* que la empresa Novozymes suministra con el nombre comercial de Fungamyl[®]. Otro producto comercial es por ejemplo la Amylase[®] LT.

Otros ejemplos de enzimas que pueden utilizarse según la invención son las lipasas o cutinasas, en especial por sus actividades de descomposición de triglicéridos, pero también por generar perácidos "in situ" a partir de sus compuestos previos de síntesis. Pertenecen a ellas, por ejemplo, las lipasas derivadas inicialmente de la *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) o sometidas a un desarrollo ulterior, en especial las que tienen la sustitución de aminoácidos D96L. La empresa Novozymes por ejemplo las suministra con los nombres comerciales de Lipolase[®], Lipotase[®] Ultra, LipoPrime[®], Lipozyme[®] y Lipex[®]. Pueden utilizarse también, por ejemplo, las cutinasas que inicialmente se aislaron del *Fusarium solani pisi* y de la *Humicola insolens*. Pueden utilizarse también las lipasas que por ejemplo la empresa Amano suministra con los nombres comerciales de Lipase[®] CE, Lipase[®] P, Lipase[®] B, o bien Lipase[®] CES, Lipase[®] AKG, *Bacillus* sp. Lipase[®], Lipase[®] AP, Lipase[®] M-AP y Lipase[®] AML. La empresa Genencor suministra por ejemplo lipasas o cutinasas, cuyas enzimas de partida se aislaron inicialmente del *Pseudomonas mendocina* y del *Fusarium solani*. Otros productos comerciales importantes que se pueden mencionar son los preparados que primitivamente suministraba la empresa Gist-Brocades con los nombres de M1 Lipase[®] y Lipo-max[®] y la empresa Meito Sangyo KK, Japón, con los nombres de Lipase[®] MY-30, Lipase[®] OF y Lipase[®] PL; también el producto Lumafast[®] que suministra la empresa Genencor.

Los productos de la invención, en especial cuando están destinados al tratamiento de materiales textiles, contienen celulasas, que en función de la su finalidad, estarán presentes en forma de enzimas puras, de preparados enzimáticos o de mezclas, cuyos componentes individuales se complementan de modo ventajoso con respecto a sus diversos aspectos de prestación. Entre estos aspectos de prestación se cuentan en especial las aportaciones al efecto de lavado primario, al efecto de lavado secundario del producto (efecto antirredeposición o inhibición del agrisado) y el avivado (acción sobre el tejido), llegando incluso a ejercer un efecto de "lavado a la piedra" (stone washed).

Una preparación de celulasa fúngica, rica en endoglucanasa (EG) o bien sus desarrollos posteriores es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre comercial de Celluzyme[®]. También los productos de la empresa Novozymes llamados Endolase[®] y Carezyme[®] se basan en la EG de 50 kD o en la EG de 43 kD del *H. insolens* DSM 1800. Otros productos comerciales utilizables de esta empresa son el Cellusoft[®] y el Renozyme[®]. Se pueden utilizar también las celulasas EG de 20 kD de *Melanocarpus*, que suministra la empresa AB Enzymes, Finlandia, con los nombres comerciales de Ecostone[®] y Biotouch[®]. Otros productos comerciales de la empresa AB Enzymes son la Econase[®] y el Ecopulp[®]. Otras celulasas apropiadas de *Bacillus* sp. CBS 670.93 son las que la empresa Genencor suministra con el nombre comercial de Puradax[®]. Otros productos comerciales de la empresa Genencor son el "Genencor detergent cellulase L" y el IndiAge[®] Neutra.

Los productos de la invención pueden contener otras enzimas, que se agrupan en el término de hemicelulasas. Pertenecen a ellas por ejemplo las mananasas, las xantaliasas, las pectinaliasas (= pectinasas), las pectinaestearasas, las pectatoliasas, las xiloglucanasas (= xilanasas), las pululanasas y las β -glucanasas. Las mananasas apropiadas son por ejemplo las que suministra la empresa Novozymes con los nombres de Gamanase[®] y Pektinex[®] AR, la empresa AB Enzymes con el nombre de Rohapec[®] B1 L y la empresa Diversa Corp., San Diego, CA, EE.UU. con el nombre de Pyrolase[®]. La β -glucanasa obtenida del *B. subtilis* es la que suministra la empresa Novozymes con el nombre de Cereflo[®].

- Para incrementar el efecto blanqueante, los granulados de la invención pueden contener también oxidorreductasas, por ejemplo oxidasas, oxigenasas, catalasas (que reaccionan como peroxidasas cuando la concentración de H₂O₂ es baja), peroxidasas, las halo-, cloro-, bromo-, ligno-, glucosa- o mangano-peroxidasas, dioxigenasas o laccasas (fenoloxidasas, polifenoloxidasas). Cabe mencionar como productos comerciales apropiados las Denilite[®] 1 y 2 de la empresa Novozymes. De modo ventajoso se añaden también compuestos con preferencia orgánicos, con preferencia especial aromáticos, que interaccionan con las enzimas para intensificar la actividad de las oxidorreductasas en cuestión (intensificadores, "enhancer") o para asegurar el flujo electrónico (mediadores) cuando los potenciales redox son muy diferentes entre las enzimas oxidantes y las sustratos.
- 5 Las enzimas empleadas en los productos de la invención proceden ya sea originalmente de microorganismos, por ejemplo de los géneros *Bacillus*, *Streptomyces*, *Humicola* o *Pseudomonas*, y/o se producen por procedimientos biotecnológicos de por sí conocidos a partir de microorganismos apropiados, por ejemplo por hospedantes de expresión transgénica de los géneros *Bacillus* o de hongos filamentosos.
- 10 La purificación de las enzimas en cuestión se realiza de modo más favorable mediante procedimientos ya consolidados, por ejemplo precipitación, sedimentación, concentración, filtración de las fases líquidas, microfiltración, ultrafiltración, tratamiento con productos químicos, desodorización o combinaciones adecuadas de estas operaciones.
- 15 Las enzimas pueden añadirse a los productos de la invención en cualquier forma ya reconocida en el estado de la técnica. Entre ellas se encuentran por ejemplo las preparaciones sólidas que se obtienen por granulación, extrusión o liofilización o, en especial, los detergentes líquidos o en forma de geles, las soluciones de las enzimas, con mayor ventaja presentadas en la forma más concentrada posible, con bajo contenido de agua y/o provistas de estabilizadores.
- 20 Como alternativa, las enzimas pueden encapsularse para la forma de presentación sólida o líquida, por ejemplo por secado de atomización o por extrusión de la solución enzimática junto con un polímero con preferencia natural o bien incorporarse a una forma de presentación de tipo cápsula, por ejemplo aquellas, en las que las enzimas están ocluidas dentro de un gel solidificado, o en las cápsulas de tipo núcleo-cáscara, en las que el núcleo enzimático está forrado con una capa protectora de recubrimiento que es impermeable al agua, al aire y/o a los productos químicos.
- 25 En las capas de recubrimiento pueden alojarse también los ingredientes activos adicionales, por ejemplo estabilizadores, emulsionantes, pigmentos, blanqueantes o colorantes. Este tipo de cápsulas se fabrican por métodos de por sí conocidos, por ejemplo por granulación de agitación o en tambor o por procesos de lecho fluidizado. De modo más ventajoso, estos granulados soltarán poco polvillo, por ejemplo gracias a la aplicación de filmógenos poliméricos, y serán estables al almacenaje gracias al recubrimiento.
- 30 También es posible confeccionar dos o más enzimas a la vez, de modo que un solo granulado posea varias actividades enzimáticas.
- 35 Una proteína y/o enzima puede protegerse en especial durante el almacenaje contra el deterioro causado por ejemplo por la inactivación, la desnaturalización o la descomposición debidas por ejemplo a factores físicos, a la oxidación o la descomposición proteolítica. En la obtención microbiana de las proteínas y/o las enzimas es preferida en especial la inhibición de la proteólisis, sobre todo cuando los productos también contienen proteasas. Los detergentes o productos de limpieza pueden contener estabilizadores para esta finalidad; la aportación de tales agentes constituye una forma de ejecución preferida de la presente invención.
- 40 Un grupo de estabilizadores es el formado por los inhibidores reversibles de proteasas. A menudo se emplean para ello el clorhidrato de la benzamidina, el bórax, los ácidos bóricos, los ácidos borónicos o sus sales o ésteres, entre ellos sobre todo los derivados provistos de grupos aromáticos, por ejemplo los ácidos fenilborónicos sustituidos en posición orto, meta o para, o bien las sales y ésteres de los compuestos mencionados. Son también apropiados los aldehídos peptídicos, es decir, oligopeptidos que tienen un extremo C reducido. Entre los inhibidores peptídicos de proteasas cabe mencionar entre otros el ovomucoide y la leupeptina; otra opción consiste en la formación de proteínas de fusión a partir de proteasas e inhibidores peptídicos específicos.
- 45 Otros estabilizadores enzimáticos son los aminoalcoholes, por ejemplo la mono-, di- trietanol- y -propanol-amina y sus mezclas, los ácidos carboxílicos alifáticos de hasta C₁₂, por ejemplo el ácido succínico, otros ácidos dicarboxílicos o sales de dichos ácidos. Se pueden utilizar también como estabilizadores los alcoxilatos de amidas de ácidos grasos con grupos terminales cerrados.
- 50 Los alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, sobre todo los polioles, por ejemplo la glicerina, el etilenglicol, propilenglicol, sorbita o difosfato de glicerina son otros estabilizadores enzimáticos empleados con frecuencia. Además, el fosfato de diglicerina protege contra la desnaturalización causada por factores físicos. Se emplean también sales cálcicas, por ejemplo el acetato cálcico o el formiato cálcico, y las sales magnésicas.
- 55 Los oligómeros de poliamidas o los compuestos poliméricos, como la lignina, los copolímeros vinílicos solubles en
- 60

- 5 agua o los éteres de celulosa, los polímeros acrílicos y/o las poliamidas estabilizan las preparaciones enzimáticas entre otros contra los factores físicos o las variaciones del pH. Los polímeros que contienen N-óxidos de poliaminas actúan al mismo tiempo como estabilizadores enzimáticos y como inhibidores de la transferencia de color. Otros estabilizadores poliméricos son los polioxiálquilenos C₈-C₁₈ lineales. También los alquilpoliglicósidos pueden estabilizar a los componentes enzimáticos de los productos de la invención y pueden intensificar adicionalmente su acción. Los compuestos nitrogenados reticulados cumplen con preferencia una doble función: como agentes de liberación de suciedad (soil-release) y como estabilizadores enzimáticos.
- 10 Los reductores y antioxidantes, como el sulfito sódico, o los azúcares reductores aumentan la estabilidad de las enzimas contra la descomposición oxidante.
- 15 Se emplean con preferencia combinaciones de estabilizadores, por ejemplo de polioles, ácido bórico y/o bórax, la combinación de ácido bórico o borato, sales reductoras y ácido succínico u otros ácidos dicarboxílicos o la combinación de ácido bórico o borato con polioles o compuestos poliamino y con sales reductoras. El efecto de los estabilizadores de tipo péptido-aldehído puede potenciarse con la combinación de ácido bórico y/o derivados de ácido bórico y polioles, y puede seguir incrementándose con la utilización adicional de cationes bivalentes, por ejemplo iones calcio.
- 20 Es especialmente preferida en el contexto de la presente invención la utilización de formulaciones enzimáticas líquidas. Aquí son preferidos los productos de la invención que contienen además enzimas y/o formulaciones enzimáticas, con preferencia formulaciones sólidas y/o líquidas de proteasas y/o formulaciones de amilasa, en cantidad del 1 al 5 % en peso, con preferencia del 1,5 al 4,5 y en especial del 2 al 4 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del producto.
- 25 Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas puede utilizarse un gran número de las sales más diversas. Los cationes preferidos son los de los metales alcalinos y alcalinotérreos, los aniones preferidos son los halogenuros y los sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de producción es preferida la utilización del NaCl o MgCl₂ en los granulados de la invención.
- 30 Signos de referencia
- 1 sistema de envase
2 dispositivo expendedor
3 envase
- 35 4 formulación
5 medio de accionamiento
6 medio de acarreo
7 tubo buzo
8 conexión
- 40 9 tubería de presión
10 tubería de aspiración
11 alojamiento
12 cartuchos de porciones
13 formulación
- 45 14 elemento axial
15 asiento
16 alojamiento
17 válvula
18 válvula
- 50 19 elemento resorte
20 perforación
21 elemento de acoplamiento
22 válvula de aireación
23 boquilla
- 55 24 cierre
25 compartimento de cartuchos
26 rueda de posición seleccionable
27 compartimento de mezcla
28 mirilla
- 60 Figura 1 vista de la sección del dispositivo expendedor con bandeja de alojamiento horizontal para cartuchos de porciones
Figura 2 vista de la sección del dispositivo expendedor con bandeja de alojamiento vertical para cartuchos de porciones
65 Figura 3 vista de la sección del sistema de envase con alojamiento para cartuchos de porciones en el lado de la

aspiración del medio de acarreo

Figura 4 vista de la sección del sistema de envase con alojamiento para cartuchos de porciones en el lado de presión del medio de acarreo

Figura 5 vista de la sección del sistema de envase con botella de dos compartimentos

5 Figura 6 vista de la sección del dispositivo expendedor con tambor de alojamiento sobre apoyo giratorio para cartuchos de porciones

Figura 7 vista de la sección del dispositivo expendedor con disposición de válvula

Figura 8 vista de la sección del dispositivo expendedor con rueda de ajuste con apoyo giratorio

10 Figura 9 vista de la sección del dispositivo expendedor con dos medios de acarreo separados y un compartimento de mezcla

Figura 10 vista de la sección del tambor de alojamiento de cartuchos de porciones

Figura 11 vista de la sección del cartucho de porción en el tambor de alojamiento

Figura 12 vista de la sección del tambor de alojamiento con cartuchos de porciones integrados

Figura 13 vista de la sección del cargador de alojamiento con cartuchos de porciones

15 Figura 14 vista desde arriba del blíster de alojamiento con cartuchos de porciones

Figura 15 vista de la sección del sistema de envase con alojamiento para cartuchos de porciones en un expendedor de bomba de accionamiento vertical

Figura 16 vista de la sección del sistema de envase con alojamiento para cartuchos de porciones de un envase de aerosol

20 Figura 17 vista de la sección del sistema de envase con alojamiento para cartuchos de porciones de un recipiente aplastable.

En las figuras 1 y 2 se representan las formas de ejecución técnicamente más sencillas de la invención. En la figura 1 se representa un dispositivo expendedor 2 con una bomba 6 integrada en el dispositivo expendedor 2. La bomba 6 está acoplada a un medio de accionamiento 5 que está configurado como palanca o balancín. Actuando sobre el medio de accionamiento 5 tirando del extremo libre de la palanca hacia el dispositivo expendedor se produce una embolada de la bomba 6. El acoplamiento del medio de accionamiento 5 con la bomba 6 se realiza mediante medios del estado de la técnica de sobras conocidos por los expertos, en especial por medios de acoplamiento mecánicos o eléctricos.

30 A la bomba 6 está conectada por el lado de presión (impulsión) una tubería de presión 9 y por el lado de la aspiración una tubería de aspiración 10. La tubería de aspiración 10 está unida con el tubo buzo 7 o pasa por el tubo buzo 7.

35 En la tubería de aspiración 10 está configurada una conexión 8, que está unida y comunica con la tubería de aspiración 10. Tal como se representa en la figura 3 es también posible que la conexión 8 esté unida directamente con el lado de aspiración de la bomba 6.

40 El extremo de la conexión 8 más alejado de la tubería de aspiración 10 desemboca en un alojamiento 16, en el que puede introducirse el cartucho de porción 12 en posición horizontal y mediante la boquilla 23 puede acoplarse a la conexión 8 de modo que, cuando la bomba 6 realiza una embolada, la formulación 13 que se halla en el interior del cartucho de porción 12 se dispensa al exterior por lo menos parcialmente a través de la tubería de aspiración 10 y la tubería de presión 9.

45 La entrega (expulsión) de la formulación 13 se realiza fundamentalmente gracias a la depresión (vacío) generado con la embolada de la bomba o por la circulación de corriente en la tubería de aspiración 10, con lo cual se arrastra la formulación 13 del cartucho de porción 12. Se puede influir en la cantidad arrastrada de la formulación 13 por cada embolada de la bomba 6 en especial con el diseño reológico de la conexión 8 y con las propiedades reológicas de la formulación 13.

50 En la figura 2 se representa el dispositivo expendedor 2 ya conocido de la figura 1 con un alojamiento 16, en el que puede fijarse un cartucho de porción 12 en posición vertical. El posicionado vertical del cartucho de porción 12 tiene la ventaja de que en la conexión 8 siempre existe formulación 13 disponible, en el supuesto de que el cartucho de porción 12 siga conteniendo la formulación 13. Además se puede observar fácilmente el nivel de llenado, en especial cuando el encamisado del cartucho 12 es transparente, sobre todo cuando el cartucho 12 dispone de un encamisado graduado al efecto.

55 Tal como se ha mencionado en párrafos anteriores, el alojamiento 16 y la conexión 8 están unidos directamente con la bomba 6 a través de la tubería de aspiración 10, de modo que la entrega (expulsión) de la formulación 13 del cartucho de porción 12 se realiza no del modo ya conocido por la figura 1 por efecto Venturi del líquido acarreado a través del tubo buzo 7. Por lo tanto, el mezclado de las formulaciones 13 y 4 no se realiza en la tubería de aspiración 10, sino poco antes de entrar o dentro de la bomba 6. Esto puede ser ventajoso cuando no está permitido que los productos de una posible reacción no deseada de las dos formulaciones 13 y 4 retrocedan por el tubo buzo 7 hacia el envase 3.

65

El mezclado fortuito de las formulaciones 13 y 4 entre sí puede realizarse también debido a la disposición de las válvulas, tal como se representa de modo ilustrativo en la figura 7.

Para ello se dispone una válvula antirretroceso 18 en la parte superior del tubo buzo 7 que bloquea (impide) automáticamente el paso de la formulación 4 acarreada en sentido contrario al del avance de la formulación 4 y, de este modo, se impide el retroceso del líquido ya mezclado con la formulación 13 hacia el envase 3. Además es posible disponer otra válvula antirretroceso 17 en la conexión 8 o en el cartucho de porción 12, con lo cual se impide de modo adicional el mezclado fortuito de la formulación 13, existente en el cartucho de porción 12, con la formulación 4.

Tal como se representa en la figura 3, el dispositivo expendedor 2 ya conocido de la figura 1 ó de la figura 2 puede colocarse de modo estanco sobre el envase 3 y, de este modo, constituye un sistema de envase 1 apropiado para dispensar simultáneamente por lo menos dos formulaciones 13 y 4.

El envase 3 se configura como botella (frasco) y el dispositivo expendedor 2 como cabezal pulverizador (rociador) con gatillo (disparador). El tubo buzo 7 del dispositivo expendedor 2 atraviesa el volumen que llena la botella 3 y desemboca en la formulación bombeable 4. Durante el bombeo, la formulación 4 se trasiega sucesivamente por el tubo buzo 7, la tubería de aspiración 10, la bomba 6 y la tubería de presión 9 para proyectarse al exterior.

Los cartuchos de porciones 12 están dispuestos en un alojamiento 11, configurado en forma de tambor y que por giro puede encajarse en el cabezal pulverizador con gatillo 2, de modo que girando el tambor 11 se conecta en cada caso un cartucho de porción 12 a la conexión 8 dispuesta en el lado de la aspiración. Tal como se representa en la figura 4, cabe pensar también en acoplar el alojamiento 11 o los cartuchos de porciones 12 a la conexión 8 después en el lado de presión. En ambos casos, el mezclado de la formulación 13 se realiza por la depresión generada en la conexión 8 por la corriente que circula en el interior de la tubería de aspiración 10 o de la tubería de presión 9.

Tal como se representa en la figura 5, el dispositivo expendedor 2 de la invención puede destinarse también al uso en bidones de varios compartimentos (cámaras). La botella 3 tiene un primer compartimento 3a y un segundo compartimento 3b, el primer compartimento 3a contiene la primera formulación 4a y el segundo compartimento contiene la segunda formulación 4b. En los compartimentos 3a y 3b en cuestión están sumergidos en cada caso el primer tubo buzo 7a y el segundo tubo buzo 7b, respectivamente. Los tubos buzos 7a y 7b están unidos y comunican con la tubería de aspiración 10.

En la figura 6 se representa la sección transversal del dispositivo expendedor 2 con el tambor giratorio de alojamiento 11 de cartuchos de porciones 12. El dispositivo expendedor 2 tiene un encaje (alojamiento) 16, en el que puede posicionarse el tambor de alojamiento 12. En las caras frontales del alojamiento 16 existen dos varillas opuestas, que actúan como elementos axiales 14 y forman una unión giratoria con los asientos 15 del cartucho de porción 12. Obviamente se puede pensar también en disponer los elementos axiales 14 en el cartucho de porción 11 y los asientos para el alojamiento de los elementos axiales 14 en el alojamiento 16 del dispositivo expendedor 2.

Tal como se representa en la figura 8, también es posible fijar rígidamente el tambor de alojamiento 11 sobre el alojamiento 16 del dispositivo expendedor 2 y disponer la conexión 8 en una rueda de posición seleccionable 26 de modo que tenga un asiento giratorio con respecto al dispositivo expendedor y de este modo, mediante el giro de la rueda de posición seleccionable 26, pueda conectarse en cada caso el siguiente cartucho de porción 12 a la conexión 8.

Otra forma de ejecución del dispositivo expendedor 2 de la invención se representa en la figura 9. Dicho dispositivo expendedor 2 tiene en este caso dos bombas 6a, 6b, la primera bomba 6a está unida a la conexión 8 a través de la primera tubería de aspiración 10a y la segunda bomba 6b está unida y comunica con el tubo buzo 7 a través de la segunda tubería de aspiración 10b.

Las dos bombas 6a, 6b están acopladas al elemento de accionamiento 5. Por el lado de presión de las bombas 6a, 6b, las tuberías de presión 9a, 9b desembocan en un primer compartimento (cámara) de mezclado común 27, en el que confluyen los caudales procedentes del cartucho de porción 12 y del envase 3. Una tubería de presión 9 comunica la cámara de mezclado 27 con el exterior (el entorno).

Una forma preferida de ejecución de un alojamiento 11 de los cartuchos de porciones 12 es el tambor de alojamiento de tipo revólver representado en la figura 10. El tambor de alojamiento 11 es fundamentalmente un cuerpo cilíndrico, provisto de cámaras de cartucho 25 para el alojamiento de los cartuchos de porciones 12, dichas cámaras están dispuestas de forma concéntrica alrededor del asiento 15. Para controlar visualmente el grado de llenado de los cartuchos de porciones 12 dispuestos en el tambor de alojamiento 11, el encamisado exterior del tambor de alojamiento puede tener zonas transparentes 28 o bien escotaduras (ventanas).

En la figura 11 se representa un cartucho de porción 12 insertado en el tambor de alojamiento 11, dicho cartucho está completamente lleno de una formulación 13. El cartucho de porción 12 está insertado en el tambor de aloja-

miento 11 pero puede quitarse de él. El cartucho 12 puede fijarse en especial por forma y/o por fuerza (a presión) en el compartimento de cartucho 25, con lo cual se facilita la sustitución (reposición) de un cartucho de porción 12 ya consumido.

5 El cartucho de porción presenta una boquilla 23 en su cara frontal, a través de la cual puede acoplarse el cartucho 12 con la conexión 8 del dispositivo expendedor. Para compensar la depresión, generada por la expulsión de la formulación 13 del cartucho de porción, está prevista una válvula de aireación en la cara frontal del cartucho de porción 12 opuesta (más alejada) a la boquilla.

10 La abertura de la boquilla 23 se cierra de modo estanco con un cierre 24. El cierre puede configurarse por ejemplo en forma de membrana, de tal manera que destruya la depresión generada por la bomba 6 en la conexión 8 y entonces se acarrea la formulación 13 procedente del cartucho de porción 12. También es posible pensar en configurar el cierre 24 en forma de válvula de silicona, que, debido a la depresión recién mencionada, se abra y se vuelva a cerrar de nuevo una vez se haya alcanzado la presión normal.

15 Aparte del intercambio (reposición) de los cartuchos individuales de porciones 12 del tambor de alojamiento cabe pensar también, tal como se representa en la figura 12 en sustituir (reponer) todo el tambor de alojamiento 11. Para ello los cartuchos de porciones 12 están configurados en forma de cavidades del tambor de alojamiento 11 y, por lo tanto, están unidos de forma inseparable de dicho tambor de alojamiento 11. Los cartuchos de porciones están sellados con el cierre 24. Para compensar la presión entre el interior del cartucho de porción y el exterior (entorno), el tambor de alojamiento 11 puede tener válvulas de igualación (compensación) de presiones 22.

20 Otra forma de ejecución del alojamiento 11 de cartuchos de porciones 12 se representa en la figura 12. En este caso, los cartuchos de porciones 12 están posicionados uno sobre otro, en forma de cargador, y no en una órbita circular dispuesta de modo concéntrico alrededor del eje de giro, que ya se conoce por el tambor de alojamiento representado en la figura 10.

25 También es posible configurar el alojamiento 11 en forma de envase blíster del modo representado en la figura 14, en tal caso los cartuchos de porciones 12 están configurados como cavidades del blíster. Para insertar el envase blíster en el dispositivo expendedor puede practicarse (preverse) una perforación 13 en el borde del envase blíster 13, en el que ataca (incide) por ejemplo una rueda dentada de un mecanismo de transporte y guiado del dispositivo expendedor 2, con lo cual actuando sobre el elemento de accionamiento 5 se produce la liberación del contenido de una cavidad del blíster 12 y el transporte de una cavidad no consumida del envase blíster 11 hacia la conexión 8.

30 En la figura 15 se representa un sistema de envase 1 con un tambor de alojamiento 11 para cartuchos de porciones 12 en un expendedor de bomba 5 que se acciona en sentido vertical. A diferencia del dispositivo expendedor conocido por la figura 1, ahora la bomba se impulsa fundamentalmente por una cinemática de accionamiento vertical y no horizontal.

35 Tales dispositivos expendedores y configuraciones ya son conocidos por ejemplo por los dispensadores de jabón o los dispensadores de espuma, en los que la expulsión del producto se produce presionando verticalmente hacia abajo el cabezal del dispensador.

40 El tambor de alojamiento 11 de los cartuchos de porciones 12 está dispuesto en forma vertical y giratoria dentro del cabezal dispensador 5 y se mueve junto con el cabezal dispensador 5 cuando este se acciona.

45 En la figura 16 se representa un dispositivo expendedor de la invención 2 para un envase de tipo aerosol. El recipiente 3, que contiene una formulación 4 sometida a la presión del propelente, está separado del exterior (entorno) por una válvula 17. Accionando el cabezal dispensador 5 se abre la válvula 17, de modo que la formulación 4 que está bajo presión sale expulsada hacia el exterior (entorno o ambiente).

50 Como alternativa a un envase de aerosol a presión cabe pensar también en generar una presión suficiente para expulsar el producto, es decir, la formulación 4, mediante el aplastamiento de un recipiente deformable 3. Un ejemplo de este tipo de configuración se representa en la figura 17, en la que el dispositivo expendedor ya conocido por la figura 1 o por la figura 2 se dispone sobre un recipiente 3 que, con preferencia, pueda deformarse elásticamente. El recipiente 3 está diseñado de tal manera que al presionar sobre la superficie del encamisado, que se indica en la figura mediante una flecha, se genera una presión en el recipiente 3, que acarrea la formulación 4 a través del tubo buzo 7 y la tubería de presión 7 y lo expulsa al exterior, con lo cual, cuando el cartucho de porción 12 está fijado en el alojamiento 16 y está acoplado con la conexión 8, se produce una entrega por lo menos parcial de la formulación 13 al líquido que circula por la tubería de presión 9. Para la aplicación del tubo expendedor a través del cabezal, por ejemplo, para aplicar las formulaciones 3, 14, por debajo del borde de la taza de un WC, el tubo buzo 7 podrá diseñarse también de medida corta, es decir, que, al salir del dispositivo expendedor 2, fundamentalmente no penetra en el envase 3.

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispositivo expendedor (2) para la entrega esencialmente simultánea de por lo menos dos formulaciones (4,13) diferentes entre sí, existentes en un envase (3), que consta de:
- por lo menos un agente de acarreo (6) para transportar la primera formulación (4) del envase (3) y expulsarla al exterior y
 - un medio de accionamiento (5), que está acoplado con el agente de acarreo (6) de manera que accionando el medio de accionamiento (5) se produce la entrega por lo menos de la primera formulación (4) del envase (3),
- 10 dicho dispositivo expendedor (2) consta de una conexión (8) que comunica con el agente de acarreo (6), a dicha conexión puede acoplarse y después puede quitarse por lo menos un cartucho de porción (12), que contiene una segunda formulación (13), que es diferente de la primera formulación (4) existente en el envase (3), de modo que accionado el medio de accionamiento (5) se produzca la entrega de la primera formulación (4) y de la segunda formulación (13), caracterizado porque el dispositivo expendedor (2) consta de un alojamiento (11) para insertar una pluralidad de cartuchos de porciones (12) y porque los cartuchos de porciones (12) y la conexión (8) están dispuestos de forma movable unos respecto a la otra dentro del dispositivo expendedor (2), de modo que puedan acoplarse a la conexión (8) cartuchos de porciones (12) que son diferentes entre sí.
- 20 2. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el alojamiento (11), en el que se insertan los cartuchos de porciones (12) o el cartucho de porción (12), puede moverse con respecto a la conexión (8).
3. Dispositivo expendedor según la reivindicación 2, caracterizado porque el alojamiento (11), en el que se insertan los cartuchos de porciones (12) o el cartucho de porción (12), puede girar con respecto a la conexión (8).
- 25 4. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque la conexión (8) puede moverse con respecto al alojamiento (11), en el que se insertan los cartuchos de porciones (12) o el cartucho de porción (12).
- 30 5. Dispositivo expendedor según la reivindicación 4, caracterizado porque la conexión (8) puede girar con respecto al alojamiento (11), en el que se insertan los cartuchos de porciones (12) o el cartucho de porción (12).
- 35 6. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el dispositivo expendedor (2) contiene un elemento de acoplamiento (21), que está acoplado con el medio de accionamiento (5) y está configurado de manera que cuando se acciona el medio de accionamiento (5) los cartuchos de porciones (12) y la conexión (8) se puede de tal manera en relación entre sí que el primer cartucho de porción se aparta de la conexión (8) y el segundo cartucho de porción se acopla a la conexión (8).
- 40 7. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque la conexión (8) está configurada de tal manera que pueda acoplarse una pluralidad de cartuchos de porciones (12) en la conexión (8) de modo simultáneo.
8. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el alojamiento (11) consta de varios compartimentos (cámaras) (2) para la inserción de cartuchos de porciones (12).
- 45 9. Dispositivo expendedor según la reivindicación 8, caracterizado porque el alojamiento (11) se configura en forma de tambor.
10. Dispositivo expendedor según la reivindicación 8, caracterizado porque el alojamiento (11) se configura en forma de blíster.
- 50 11. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el alojamiento (11) consta de un compartimento (cámara) para insertar una pluralidad de cartuchos de porciones (12).
- 55 12. Dispositivo expendedor según la reivindicación 1, caracterizado porque el alojamiento (11) puede fijarse en pero puede también quitarse de la cápsula (casquete) de alojamiento.
- 60 13. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los cartuchos de porciones (12) guardan con respecto al envase (3) una relación volumétrica comprendida entre 1:5000 y 1:20.
- 65 14. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cartucho de porción (12) contiene un cierre (24) configurado de tal manera que con la presión negativa (depresión) generada en la conexión (8) durante el accionamiento del agente de acarreo (6) y por la circulación de corriente en la tubería de aspiración (10) o tubería de presión (9) se expulse (se entregue) por lo menos una parte de la formulación (13) del cartucho de porción (12).

15. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cartucho de porción (12) tiene una forma estable.
- 5 16. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cartucho de porción (12) contiene una válvula de aireación (22).
17. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en envase (3) tiene una forma estable.
- 10 18. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el envase (3) está configurado en forma de botella aplastable elásticamente.
- 15 19. Dispositivo expendedor según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda formulación (13) contiene por lo menos un aditivo elegido entre el grupo formado por las fragancias, los blanqueantes, las sustancias limpiadoras, los disolventes, los tensioactivos, los colorantes, las enzimas, las sustancias higroscópicas, los ignifugantes (retardantes de la llama), los reticulantes (endurecedores), los nivelantes, los humectantes, los dispersantes, los formadores de espuma, los antiespumantes, los desaireantes, los agentes anticorrosivos, los biocidas, los descalcificadores, los conservantes, los emulsionantes, los estabilizadores, las vitaminas, los minerales.
- 20

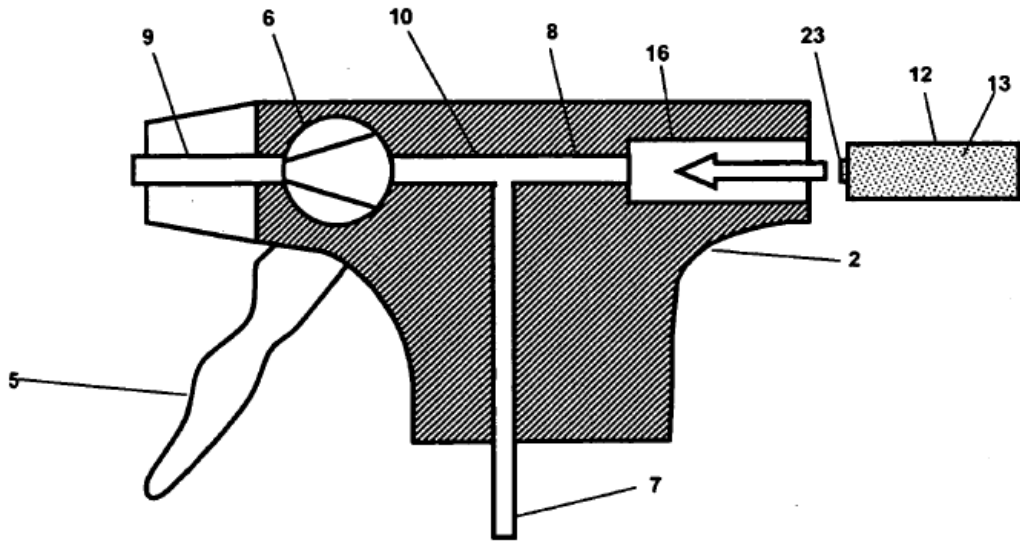


Fig. 1

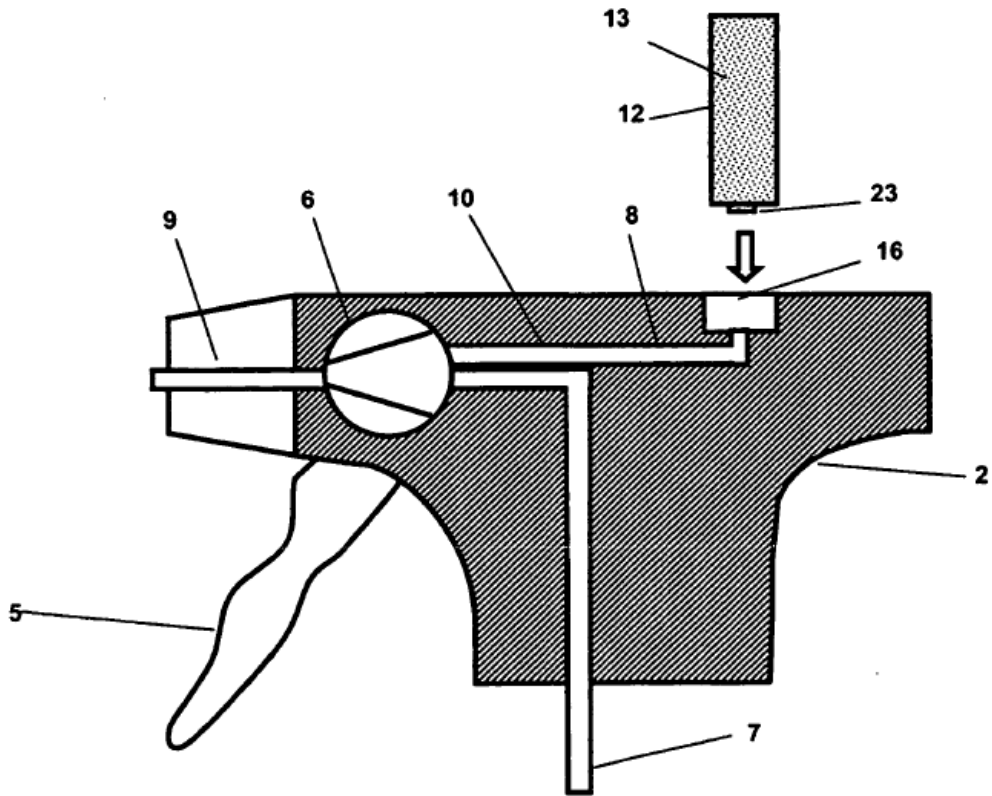


Fig. 2

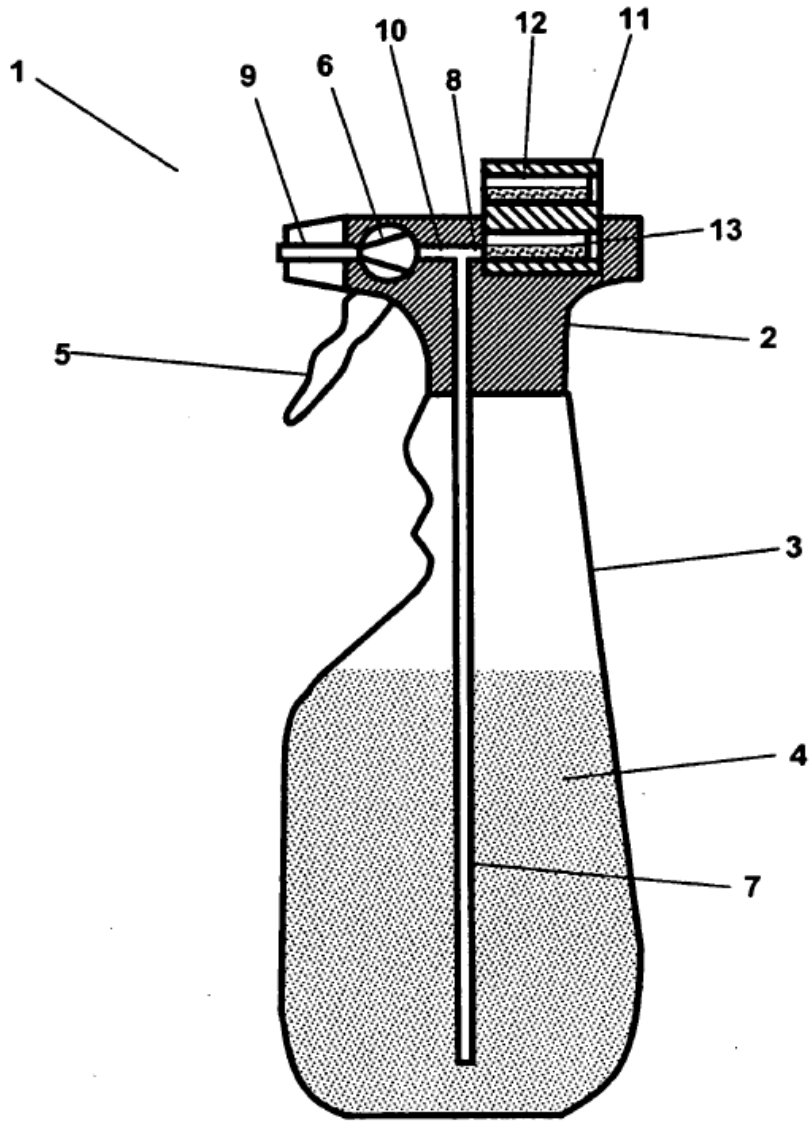


Fig. 3

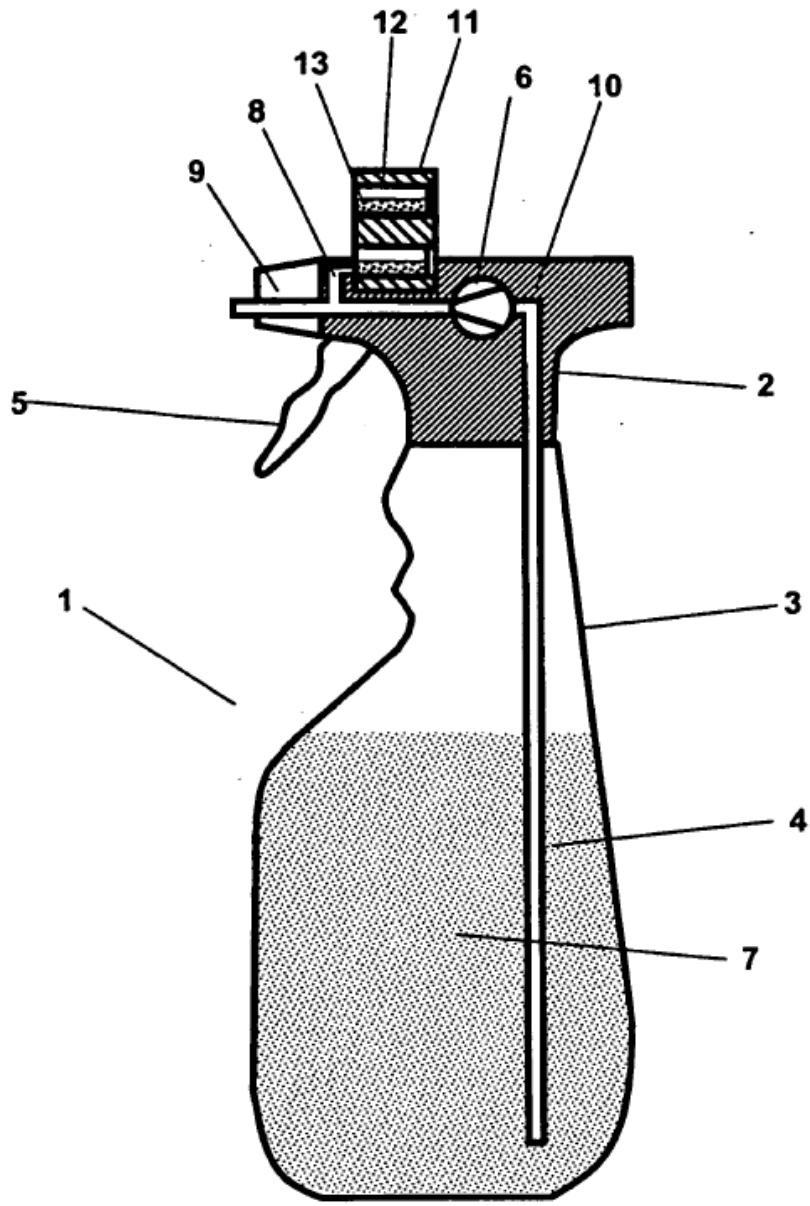


Fig. 4

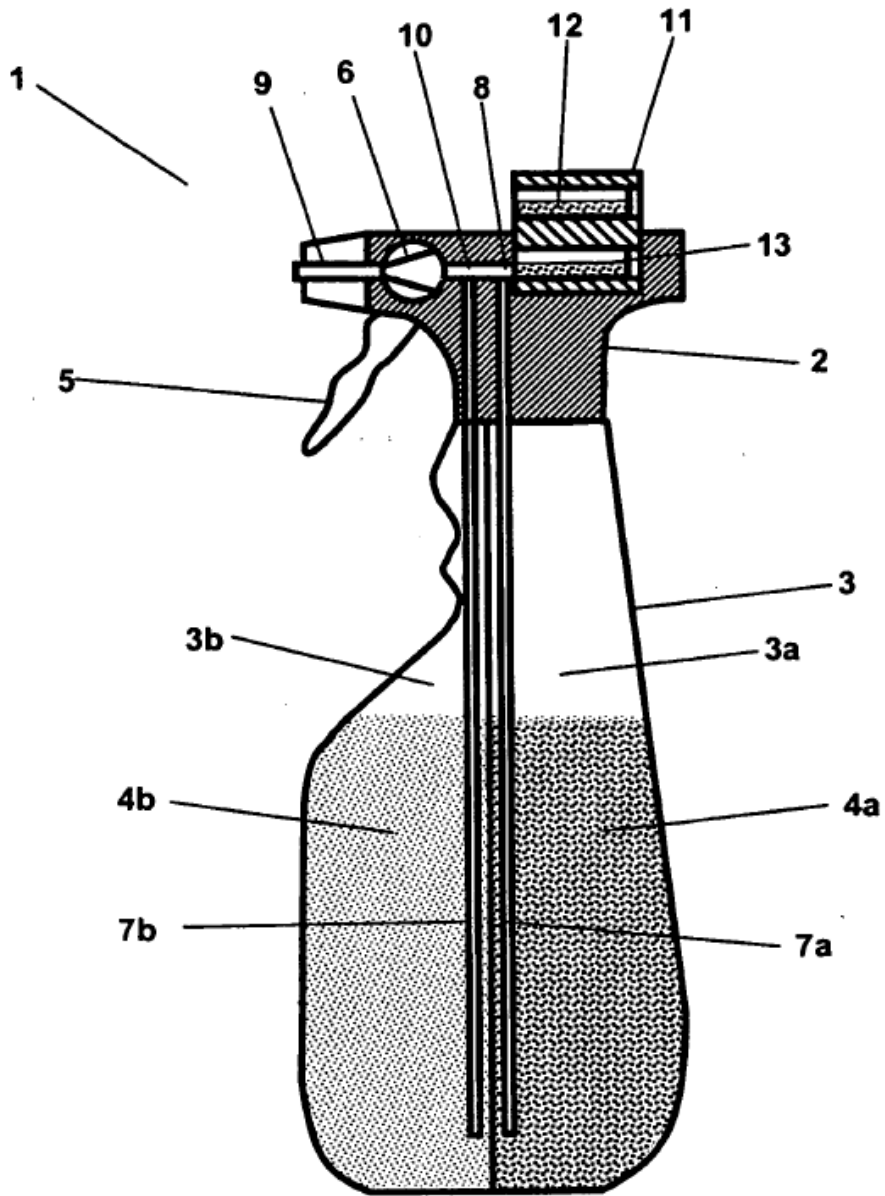


Fig. 5

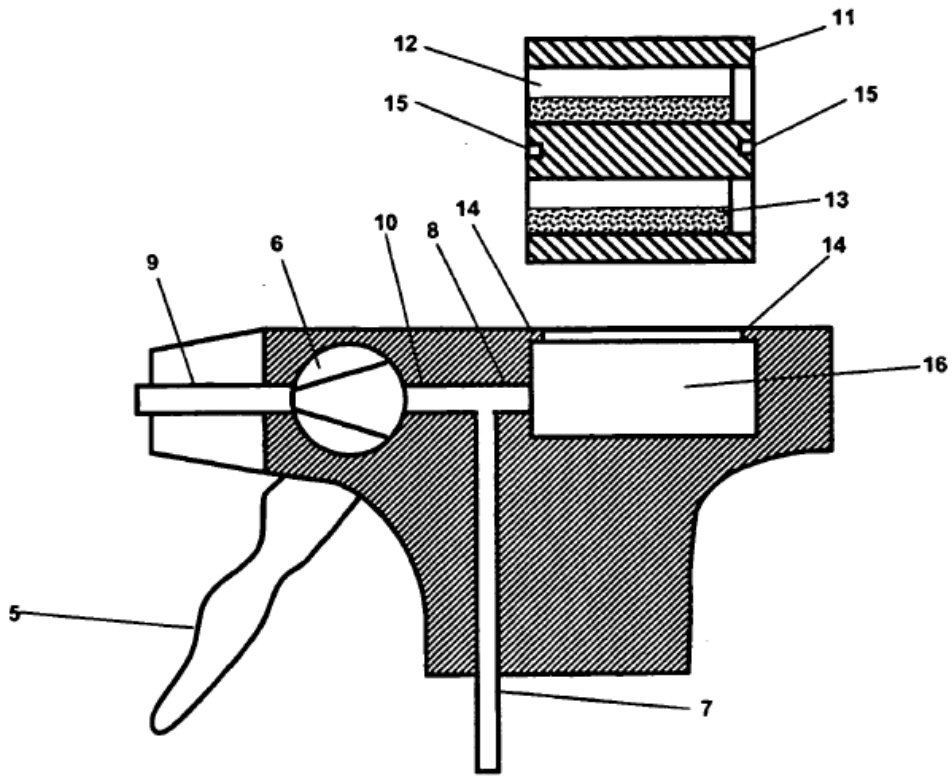


Fig. 6

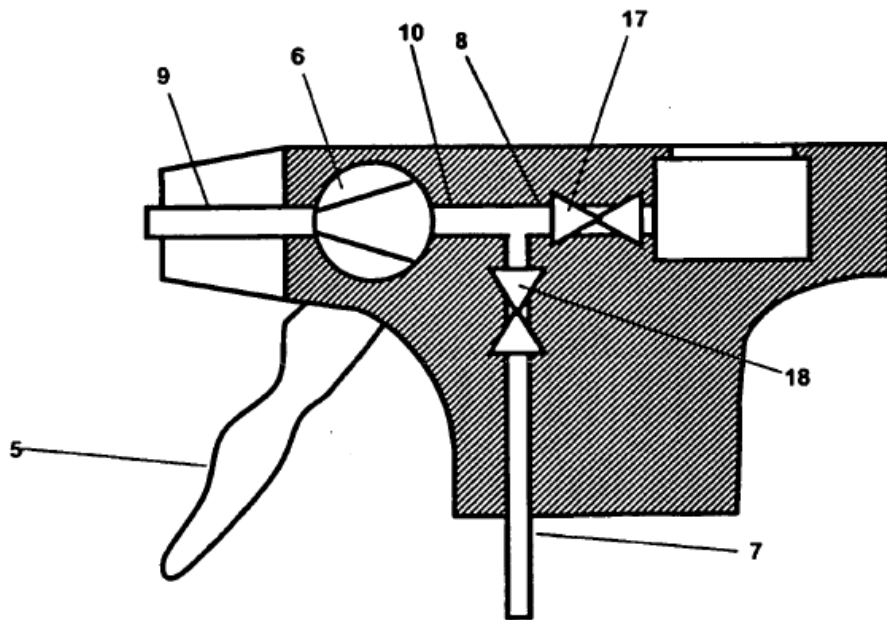


Fig. 7

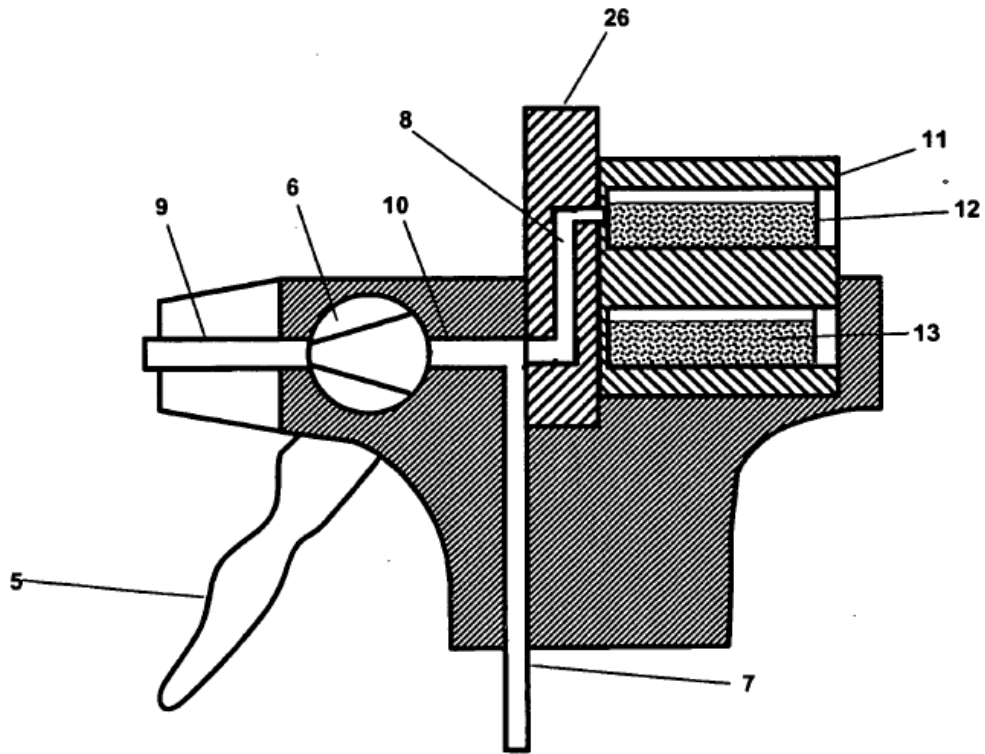


Fig. 8

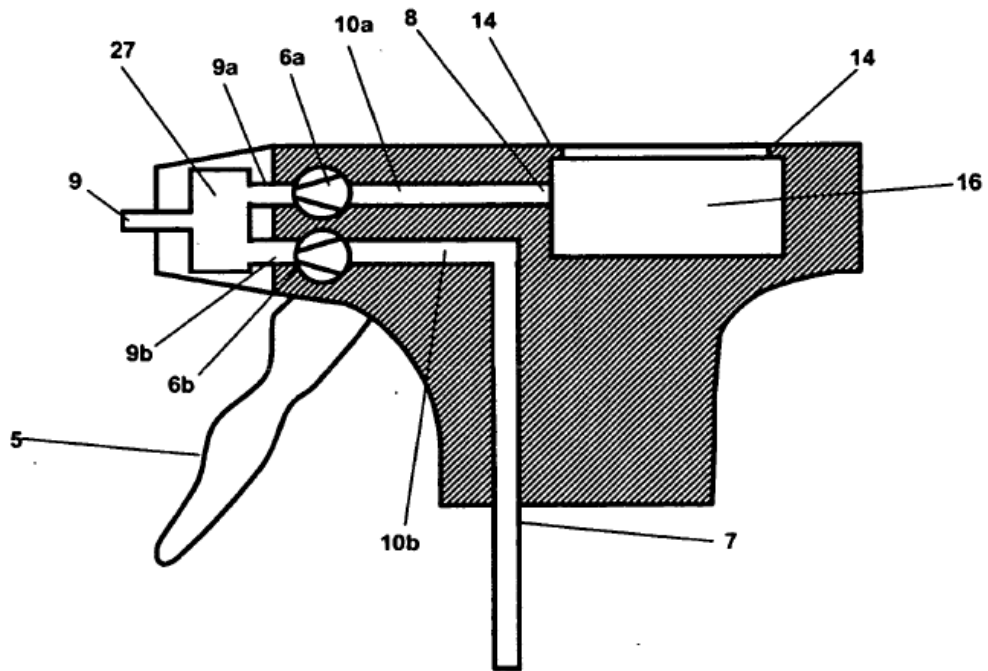


Fig. 9

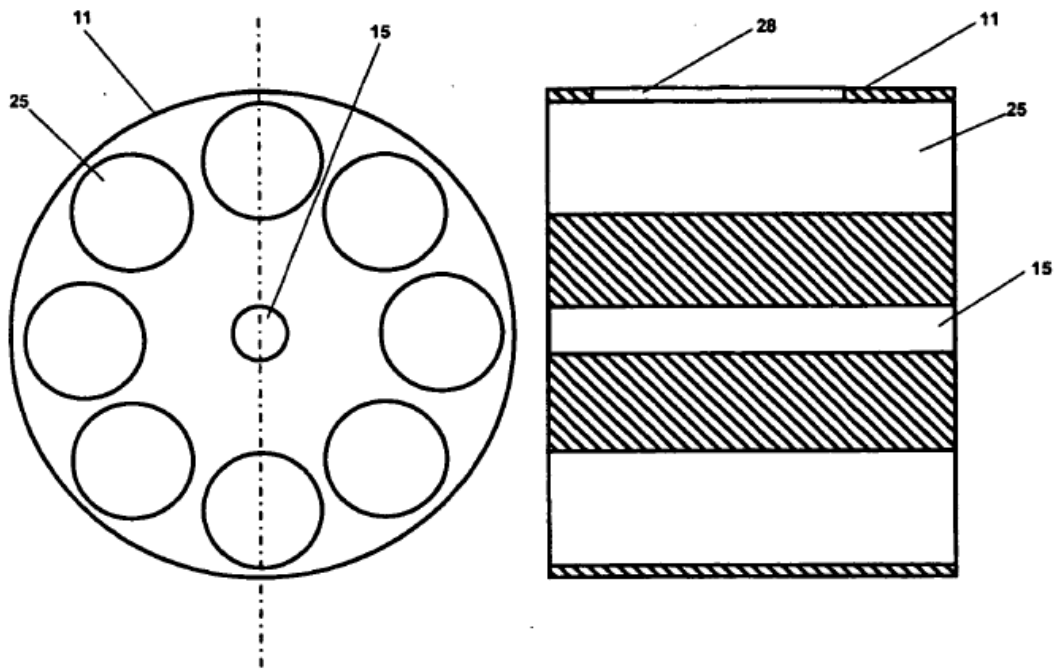


Fig. 10

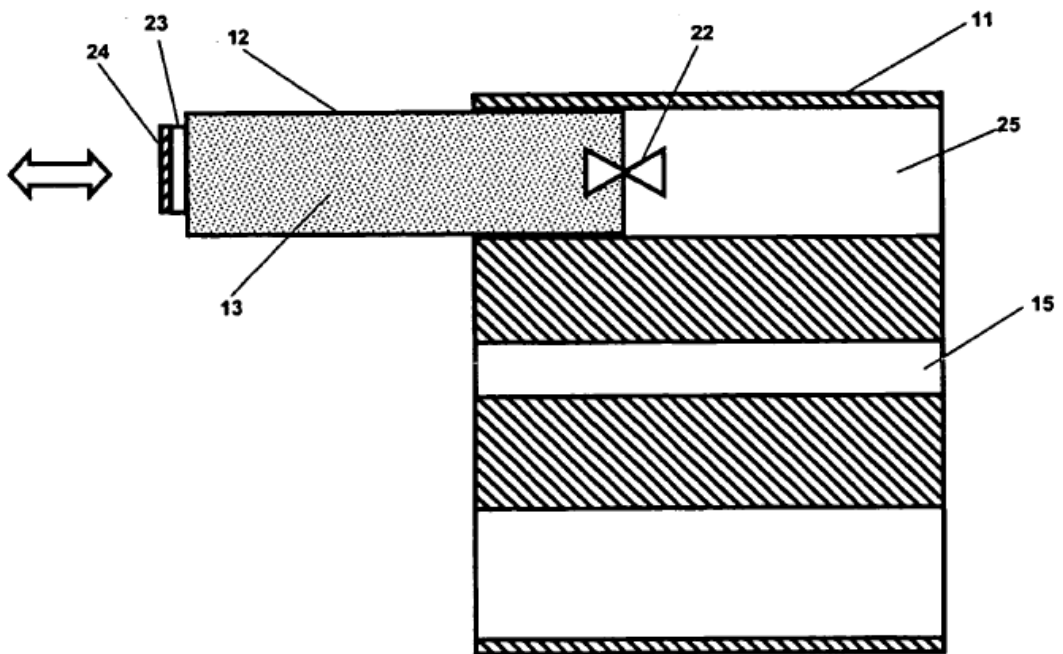


Fig. 11

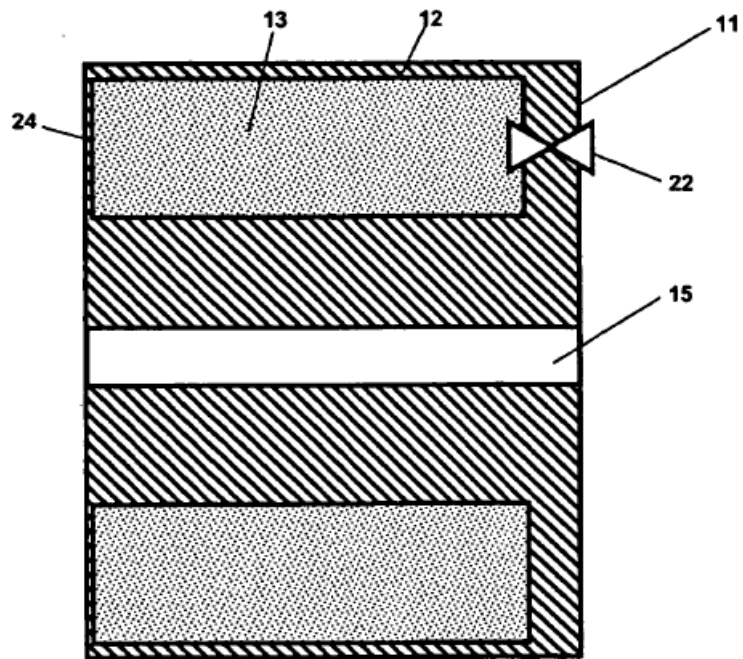


Fig. 12

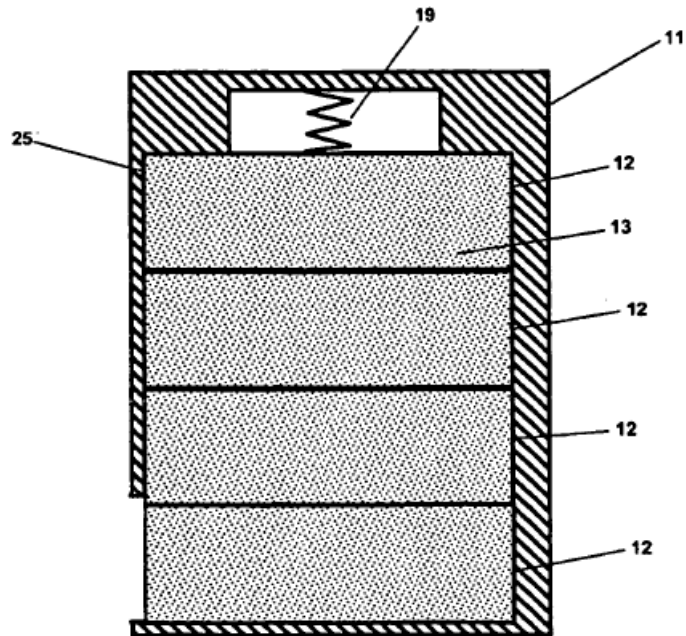


Fig. 13

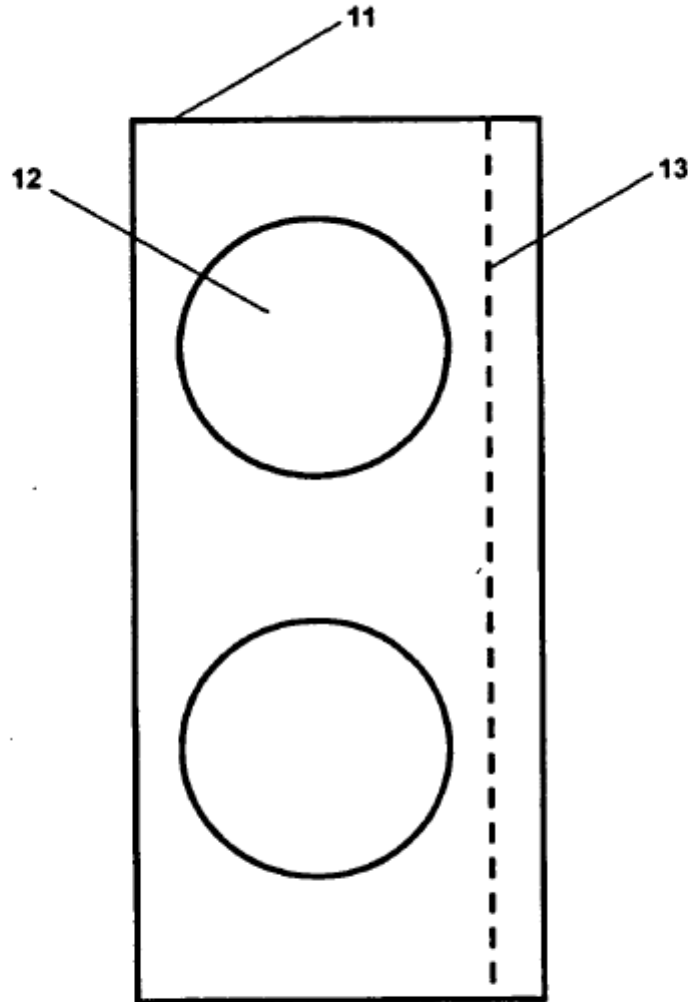


Fig. 14

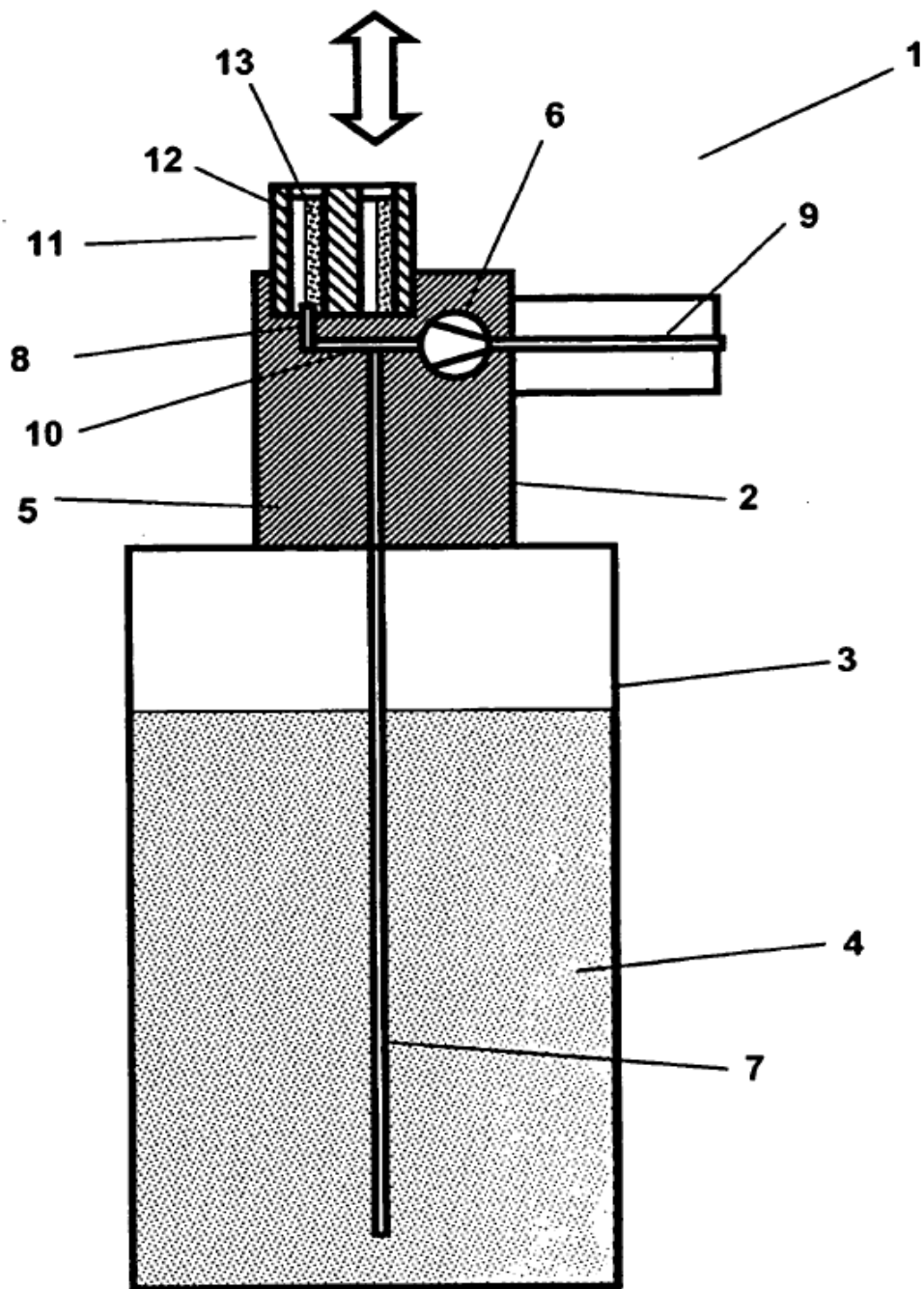


Fig. 15

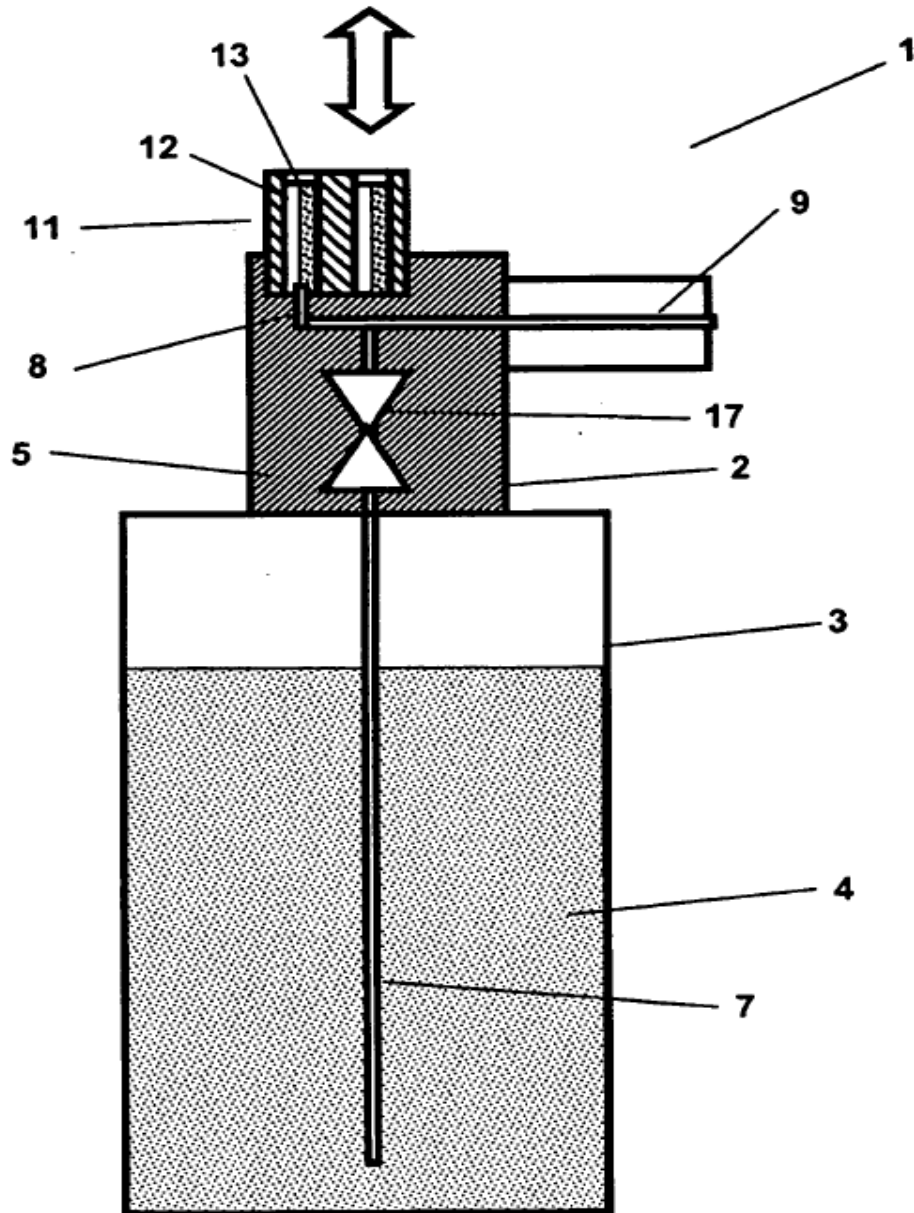


Fig. 16

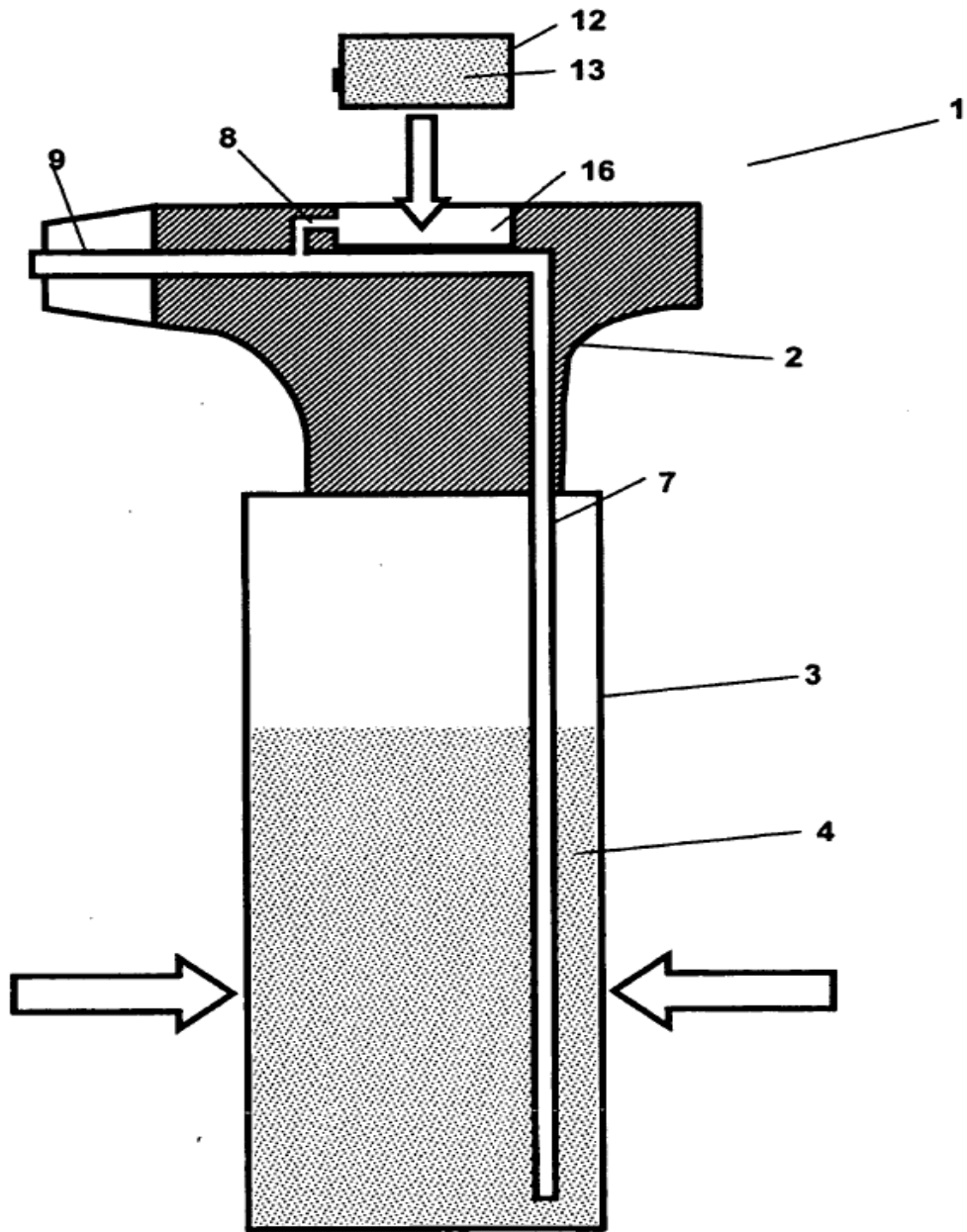


Fig. 17