

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 791**

51 Int. Cl.:

C11D 17/04 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2009 E 09784746 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2318503**

54 Título: **Envase**

30 Prioridad:

23.07.2008 GB 0813460

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

08.10.2013

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER N.V. (100.0%)
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:

ZAMUNER, DORA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 424 791 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

Envase

5 La presente invención se refiere a un envase.

Se han usado desde hace mucho compuestos de peróxigeno inorgánicos, especialmente compuestos de peróxido de hidrógeno y peróxigeno sólidos que se disuelven en agua liberando peróxido de hidrógeno, tal como perborato de sodio y carbonato de sodio perhidratado, como agentes oxidantes para fines de desinfección y blanqueo. La acción oxidante de estas sustancias en disoluciones diluidas depende de manera importante de la temperatura; por ejemplo, con H₂O₂ o perborato en aguas madre de blanqueo alcalinas, sólo se obtiene un blanqueo suficientemente rápido de materiales textiles manchados a temperaturas por encima de aproximadamente 80°C. A temperaturas inferiores, la acción oxidante de los compuestos de peróxigeno orgánicos puede potenciarse añadiendo lo que se denomina activadores del blanqueo, para los que se han dado a conocer numerosas propuestas en la bibliografía, principalmente de las clases de los compuestos de N-acilo u O-acilo, siendo ejemplos alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetilendiamina, glicolurilos acetilados, especialmente tetraacetilglicolurilo, hidantoinas N-acetiladas, hidrazidos, triazoles, hidrotiazinas, urazoles, dicetopiperazinas, sulfurilamidas y cianuratos, y también anhídridos carboxílicos, especialmente anhídrido ftálico, ésteres carboxílicos, especialmente nonanoiloxibencenosulfonato de sodio, isononoiloxibencenosulfonato de sodio y derivados de azúcar acetilados, tales como pentaacetilglucosa. Mediante la adición de estas sustancias, la acción de blanqueo de aguas madre de peróxido acuosas puede aumentarse hasta tal grado que incluso a temperaturas de aproximadamente 60°C se producen esencialmente las mismas actividades que con el agua madre de peróxido sola a 95°C.

Dada la preocupación por métodos de lavado de ropa y blanqueo que ahorren energía, en los últimos años las temperaturas de aplicación muy por debajo de 60°C han ganado importancia, en particular por debajo de 45°C con respecto a la temperatura del agua fría, por debajo de 20°C.

Previamente se ha descrito el uso de sales de metales de transición y complejos de metales de transición, por ejemplo en las solicitudes de patente europeas EP 392592, EP 443651, EP 458397, EP 544490, EP 549271 y WO 01/48138, denominados catalizadores de blanqueo.

Ahora se ha observado que los materiales textiles, particularmente materiales textiles coloreados, pierden color tras varios lavados en presencia de un catalizador de blanqueo. Se especula que algunos catalizadores usados previamente no solo catalizan la actividad del compuesto de peróxigeno si no que también permanecen al menos parcialmente en sus superficies que están blanqueándose, e incluso cuando la operación de limpieza ha terminado. Entonces, estas sales de metales de transición pueden oxidarse y provocar así daño en el color y, en casos extremos, riesgos de daño oxidativo a los materiales textiles puesto que están directamente en contacto con el material textil. Como ejemplo un depósito de Mn (II) se oxida fácilmente a dióxido de Mn (IV), que es un agente oxidante muy fuerte, particularmente hacia sustancias fácilmente oxidables, tales como compuestos de tintes orgánicos.

Todos los catalizadores de blanqueo conocidos tienen la desventaja de que entran en contacto íntimo con las sustancias de los artículos que están tratándose y de por sí normalmente una parte del catalizador se adhiere a esas superficies o incluso penetra en esas superficies. Esto da lugar a un riesgo de cambios en el color no deseados y en casos poco comunes; incluso puede haber agujeros/rasgones, como resultado del daño en las fibras.

Según un primer aspecto de la invención se proporciona un envase que comprende una formulación de detergente, incluyendo el envase una primera pared circundante que es permeable al agua y una segunda pared circundante que comprende una mezcla de catalizador de blanqueo y un material de soporte, en el que la segunda pared circundante está en forma de una película que tiene un grosor en el intervalo de 0,1 mm a 1 mm, caracterizado porque el catalizador de blanqueo comprende desde el 0,001% hasta el 10% de la segunda pared circundante, comprendiendo el resto de la composición de la pared una matriz de soporte, en el que la película se produce en una técnica de extrusión o colada.

Se ha hallado que el envase de la presente invención tiene varias propiedades ventajosas. La propiedad ventajosa principal es que no queda una cantidad sustancial de catalizador de blanqueo, particularmente el metal de transición del mismo cuando está presente (cuando se usa en una operación de lavado/blanqueo) sobre un artículo que va a lavarse o blanquearse. Por tanto, el daño perjudicial al artículo se reduce drásticamente.

Otra ventaja de la presente invención (cuando se usa en una operación de lavado/blanqueo) es la catálisis de la acción oxidante y la acción de blanqueo del compuesto de peróxigeno inorgánico a bajas temperaturas. Se observa catálisis eficaz por debajo de 80°C y en particular desde aproximadamente 12°C hasta 40°C.

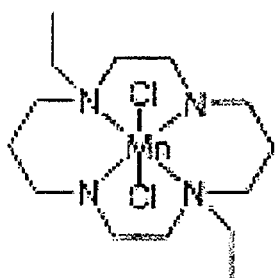
Otra ventaja de la presente invención (cuando se usa en una operación de lavado/blanqueo) es permitir la reducción de la cantidad de peróxigeno y/o activador del blanqueo (por ejemplo TAED) en una formulación de limpieza mientras se mantiene el rendimiento de blanqueo, permitiendo así una reducción de costes.

Preferiblemente el catalizador de blanqueo comprende un compuesto de metal de transición basado en uno o más de manganeso, cobre, hierro, plata, platino, cobalto, níquel, titanio, zirconio, tungsteno, molibdeno, rutenio, cerio, lantano o vanadio. Lo más preferiblemente el catalizador de blanqueo comprende un compuesto de metal de transición basado en manganeso.

5 El catalizador de blanqueo de manganeso puede seleccionarse de una amplia gama de compuestos de manganeso. Los compuestos inorgánicos adecuados (a menudo sales) de manganeso (por ejemplo Mn (II)) incluyen haluro (por ejemplo cloruro /bromuro), sulfato, sulfuro, carbonato, nitrato, óxido hidratado/anhidro. Los ejemplos adicionales de compuestos adecuados (a menudo sales) de manganeso (por ejemplo Mn (II)) incluyen acetato, lactato, acetonato de acetilo, ciclohexanobutirato, ftalocianina, bis(etilciclopentadienilo), bis(pentametilciclopentadienilo) hidratado/anhidro.

10 Lo más preferiblemente, el catalizador de blanqueo comprende acetato de manganeso (II) tetrahidratado y/o sulfato de manganeso (II) monohidratado.

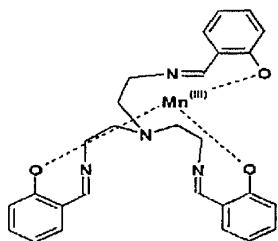
15 Alternativamente el catalizador de blanqueo puede comprender:



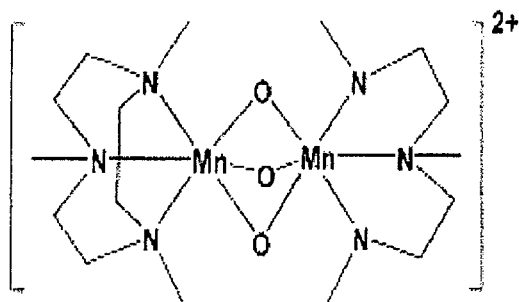
20 cloruro de (1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciotetradecano)manganeso (II) [Mn-TACTD].

Alternativamente el catalizador de blanqueo puede comprender:

25 catalizador de manganeso (III) con un ligando tripodal orgánico



Alternativamente el catalizador de blanqueo puede comprender:



30 El catalizador de blanqueo comprende desde el 0,001% hasta el 10,00%, preferiblemente desde el 0,01% hasta el 5,00%, más preferiblemente desde el 0,15% hasta el 2,5% de la segunda pared circundante, comprendiendo el resto de la composición la matriz de soporte.

35 Puede usarse una mezcla de dos o más catalizadores de blanqueo enumerados anteriormente.

La pared secundaria está en forma de una película. El grosor de la película está en el intervalo de desde 0,10 mm hasta 1,0 mm, más preferiblemente desde 0,20 hasta 0,40 mm.

El tamaño de partícula del catalizador usado en la producción de la pared secundaria está preferiblemente entre 50 micrómetros y 125 micrómetros.

5 La matriz de soporte de la pared secundaria comprende generalmente un material polimérico. Pueden seleccionarse materiales poliméricos adecuados del grupo de poliuretanos; poliolefinas/hidrocarburos, por ejemplo polipropileno (PP), polipropileno que contiene anhídrido maleico, polipropileno mezclado con polietileno, polietileno (PE), PE mezclado con acetato de etilenvinilo (PE/VA), copolímero de polietileno con acrilato de etileno, (PE/EEA) poliestireno, polibutadieno; poliamidas; poli(cloruro de vinilo); poliésteres, por ejemplo poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), acetato de etilenvinilo; resinas fenólicas; copolímeros, por ejemplo poli(metacrilato de metilo) 10 con acrilato de n-butilo y estireno; polímeros naturales/naturales modificados, por ejemplo celulosa, caucho, látex, caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, caucho clorado/hidroclorado, caucho de nitrilo, caucho vulcanizado, caucho siliconizado; policarbonatos; resinas de silicona; resinas fluoradas, por ejemplo PTFE.

15 También puede usarse una mezcla de dos o más materiales plásticos enumerados anteriormente para la matriz.

La película puede elaborarse por colada y extrusión. Puede usarse tratamiento adicional tal como una máquina dobladora de prensa caliente de rodillos.

20 Preferiblemente, colada implica la disolución del soporte en un disolvente adecuado, seguido por suspensión/dispersión del catalizador sólido en polvo fino en la mezcla de disolvente y soporte. A esto le sigue preferiblemente la deposición de la dispersión sobre una superficie (por ejemplo acero inoxidable o material semiconductor) y la evaporación del disolvente (a temperatura ambiente o a temperatura elevada). Los disolventes adecuados incluyen: disolventes orgánicos clorados (por ejemplo cloroformo), cetonas (por ejemplo acetona o metil etil cetona), dimetilsulfóxido (DMSO), alcoholes, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, éteres de glicol o ácidos orgánicos, (por ejemplo ácido acético o ácido fórmico), tetrahidrofurano (THF). 25

30 Preferiblemente, extrusión y coextrusión implican hacer pasar una composición que comprende el soporte y el catalizador a través de una máquina de extrusión o una máquina de prensado. La extrusión se realiza preferiblemente a una temperatura elevada lo que puede efectuarse mediante calentamiento o mediante la presión aplicada por la prensa extrusora.

35 Las condiciones de extrusión dependen hasta cierto grado de la naturaleza exacta de la composición que va a extruirse y del tipo de máquina usada. Una temperatura de operación de extrusión adecuada es, por ejemplo, de 90-260°C. Una velocidad de husillo de operación de extrusión adecuada es, por ejemplo, de 25-250 rpm (rotación por minuto), preferiblemente de 50-125 rpm. Una presión de operación de extrusión adecuada es, por ejemplo, 30-250 bar. Una fuerza de par motor adecuada para un procedimiento de extrusión está en el intervalo de 10-100 amperios. El producto extruido está preferiblemente en forma de película, gránulos o hebras o fideos.

40 La pared primaria es permeable al agua.

45 Por permeable al agua quiere decirse que el material permite que el agua pase a su través, en las condiciones en las que se usa el producto. Adecuadamente, el material tiene una permeabilidad al aire de al menos 1000 l/m²/s a 100 Pa según la norma DIN EN ISO 9237. Además, el velo no debe ser tan permeable que no pueda contener una composición de inhibición de la transferencia de tinte granular (por ejemplo mayor de 150 micrómetros).

50 Materiales convencionales usados en la fabricación de bolsitas de té o en la fabricación de productos sanitarios o de pañales pueden ser adecuados para la pared primaria. Los materiales preferidos incluyen fibras poliméricas tales como poliolefinas (particularmente polietileno y polipropileno), poli(haloolefinas), poli(alcohol vinílico), poliésteres tales como acetato de etilenvinilo, poliamidas, poliacrílicos, fibras proteicas y fibras de celulosa (por ejemplo algodón, viscosa y rayón).

55 Convenientemente, la pared primaria comprende un material no tejido. Los procedimientos para fabricar tejidos no tejidos pueden agruparse en cuatro categorías generales que conducen a cuatro tipos principales de productos no tejidos, relacionados con material textil, relacionados con papel, relacionados con procesamiento de polímeros por extrusión y combinaciones híbridas

60 Materiales textiles. Las tecnologías de materiales textiles incluyen abrasión, cardado y formación aerodinámica de fibras en velos orientados selectivamente. Los tejidos producidos mediante estos sistemas se denominan materiales no tejidos depositados por aire y portan términos tales como tejidos abrasados, cardados y depositados por aire. Los tejidos no tejidos basados en materiales textiles, o estructuras de red de fibras, se fabrican con maquinaria diseñada para manipular fibras textiles en estado seco. También se incluyen en esta categoría estructuras formadas con haces de filamentos o cinta de filamentos continuos y tejidos compuestos por fibras cortadas e hilos para coser.

65 En general, los procedimientos basados en tecnología de materiales textiles proporcionan una versatilidad de producto máxima, puesto que pueden utilizarse la mayoría de los sistemas de unión y fibras textiles.

5 Papel. Las tecnologías basadas en papel incluyen sistemas de deposición en seco y de deposición en húmedo de pasta (papel modificado) diseñadas para alojar fibras sintéticas cortas, así como fibras de pasta de madera. Los tejidos producidos mediante estos sistemas se denominan materiales no tejidos de deposición en seco y de deposición en húmedo de pasta. Los tejidos no tejidos basados en papel se fabrican con maquinaria diseñada para manipular fibras cortas suspendidas en líquido.

10 Extrusiones. Las extrusiones incluyen sistemas de no tejido hilado, ablandado por soplado y película porosa. Los tejidos producidos mediante estos sistemas se denominan individualmente materiales no tejidos hilados, ablandados por soplado y de película texturizada o abierta o genéricamente materiales no tejidos de deposición de polímero. Los tejidos no tejidos basados en extrusión se fabrican con maquinaria asociada con extrusión de polímero. En sistemas de deposición de polímero, se forman y se manipulan simultáneamente estructuras de fibras.

15 Híbridos. Los híbridos incluyen sistemas de combinación de tejido/lámina, sistemas combinatorios y sistemas compuestos. Los sistemas de combinación emplean tecnología de laminación o al menos una tecnología de formación o consolidación de velo no tejido básica para unir dos o más sustratos de tejido. Los sistemas combinatorios utilizan al menos un elemento de formación de velo no tejido básico para potenciar al menos un sustrato de tejido. Los sistemas compuestos integran dos o más tecnologías de formación de velo no tejido básicas para producir estructuras de velo. Los procedimientos híbridos combinan las ventajas de la tecnología para aplicaciones específicas.

20 La pared primaria del envase puede actuar por sí misma como medio adicional para modificar el agua, por ejemplo teniendo la capacidad de capturar especies no deseadas en el agua y/o liberar especies beneficiosas. Por tanto, el material de pared podría ser de un material textil con propiedades de captura de iones y/o de liberación de iones, por ejemplo tal como se describió anteriormente, un producto de este tipo puede desearse siguiendo las enseñanzas del documento WO 02/18533 que describe materiales adecuados. Alternativamente y más preferiblemente, la pared puede modificarse para proporcionar una función de captura de tinte/suciedad. Una función de este tipo puede proporcionarse incorporando física/químicamente un agente de captura de tinte/suciedad en/sobre el tejido de la pared. Un ejemplo preferido de un material de este tipo es un compuesto a base de amonio cuaternario.

25 El producto puede comprender un medio de indicación que sirve para mostrar el grado de rendimiento de la función de inhibición de la transferencia de tinte. Un ejemplo preferido de un medio de indicación de este tipo es un cambio de color dentro del producto. Este cambio de color puede suceder en la bolsita y/o en el cuerpo contenido dentro de la bolsita. Una manera preferida de lograr el cambio de color es usar un compuesto de captura de color que está unido a la bolsita y/o al cuerpo dentro de la bolsita.

30 La formación del envase puede realizarse en un plano horizontal o en uno vertical a partir de dos o más rollos de material que se unen entre sí para formar las paredes de la bolsita.

35 Los conjuntos de máquinas para la formación, el llenado y el sellado de la bolsita pueden obtenerse de VAI, IMA, Fuso para máquinas verticales; Volpack, Iman Pack para máquinas de bolsitas horizontales; Rossi, Optima, Cloud para máquinas de cápsulas horizontales.

40 El envase abierto se configura preferiblemente como un bolsillo o bolsa, preferiblemente sellado o cerrado de otra manera en tres bordes, y que puede llenarse a través de un borde, por ejemplo el cuarto lado abierto.

45 El llenado del envase abierto puede realizarse con una variedad de dispositivos volumétricos, tales como un tornillo de dosificación o como una cubeta de medición. La precisión de dosificación típica requerida a densidad de producto constante es de +/-1% en peso preferiblemente, +/-5% en peso como mínimo.

50 Los dispositivos de llenado los suministran las compañías mencionadas anteriormente como parte del paquete de la máquina.

55 Pueden instalarse mecanismos de control de retroalimentación que actúan sobre la velocidad del tornillo de dosificación o sobre el volumen de la cubeta de medición para mantener una alta precisión de dosificación cuando cambia la densidad de producto.

60 La resistencia del sello es importante, ya que el envase no debe abrirse durante el ciclo de lavado u otro tipo de operación de limpieza o ablandamiento con agua, de lo contrario cualquier componente insoluble en agua podría manchar los artículos lavados.

Una resistencia del sello de al menos 5 N/20 mm, preferiblemente de al menos 10 N/20 mm y lo más preferiblemente de al menos 15 N/20 mm según el método de prueba ISO R-527 medida antes de que la bolsita sellada de lavado se someta a un lavado. La resistencia de cualquier sello depende mucho de los materiales usados y las condiciones del procedimiento de sellado, por ejemplo se usan las siguientes condiciones para generar sellos de buena calidad

65 • termosellado, preferiblemente usando barras de sellado planas, de 5 mm por 100 mm, acero inoxidable recubierto

de teflón, normalmente 1 s a 150°C +/-1°C a presión de sellado real de 20 kg/cm², tal como se logra en un termosellador de Kopp de sobremesa y en los dispositivos de termosellado de la mayoría de los proveedores de máquinas mencionados anteriormente;

- 5 • sellado por ultrasonidos, preferiblemente usando barras de sellado con muescas, de 5 mm por 150 mm, patrón con muescas diagonales a 45 grados con respecto al lado del sello, inclinación de 15 mm y anchura de la barra de 5 mm con una cobertura de área de sello nominal del 33%, de 0,1 a 0,3 s a 20 kHz y amplitud de vibración de 70 micrómetros, presión de sellado real de entre 10 y 60 kg/cm², potencia absorbida típica de 300 a 1200 W, energía absorbida típica de 30 a 180 W, usando equipo de sellado por ultrasonidos producido por compañías como
- 10 Mecasonic o Branson o Herrmann o Sonic o Dukane o Sonobond.

- sellado con adhesivo, por ejemplo aplicando 10 g/m² de adhesivo de fusión en caliente como Prodas 1400, PP, de Beardow Adams. También pueden usarse polietileno (PE) o poliamidas o poliuretanos o adhesivos acrílicos curables por UV o resinas epoxídicas.
- 15

Por tanto, globalmente el procedimiento puede comprender:

- a) formar un envase abierto a partir de dos o más velos;
- 20 b) llenar el envase abierto con una composición de inhibición de la transferencia de tinte; y
- c) sellar el envase.

El envase es preferiblemente plano, es decir, con una dimensión, el grosor del envase, al menos 5 veces más pequeña, preferiblemente al menos 10 veces más pequeña, idealmente al menos 30 veces más pequeña que las otros dos, la anchura y la longitud de la bolsita (que son iguales entre sí, correspondiendo al diámetro de la bolsita, si fuese circular en el plano). Los grosores preferidos están en el intervalo de 10 – 20 mm, por ejemplo 10 mm, 15 mm o 20 mm.

25

Preferiblemente, el envase cubre una superficie (es decir, el producto de anchura y longitud (cuando la bolsita es rectangular) de entre 80 y 300 cm², idealmente de 100 a 200 cm². Longitudes/anchuras preferidas están en el intervalo de 5 – 30 cm, por ejemplo 6 cm, 10 cm, 12 cm, 15 cm, 20 cm, 25 cm o 30 cm.

30

El envase puede comprender un cuerpo flexible de al menos 10 mm en una dimensión y 10 mm en otra dirección.

35

Preferiblemente, el cuerpo es tal que ninguna dimensión es mayor de 20 mm. Idealmente, cada dimensión es de entre 10 – 20 mm, por ejemplo 12 mm, 15 mm o 18 mm.

El cuerpo puede configurarse para proporcionar una función de adición de volumen por ejemplo siendo elástico de manera que se expanda al retirar las fuerzas de compresión. La inclusión de un elemento de adición de volumen de este tipo ha mostrado [cuando se usa en una operación de lavado automático] que disminuye la incidencia de alojamiento del dispositivo dentro del cierre de la puerta, que el dispositivo se dirija al cierre de la puerta, lo que facilita encontrar el dispositivo tras una operación de lavado y puede favorecer que el agua fluya a través del dispositivo.

40

45

Esto, a su vez, tiene un impacto medioambiental positivo reduciendo la cantidad de material de envasado requerido para cada paquete. Cuando se producen y venden grandes cantidades de paquetes, esto también tiene una influencia positiva en los gastos de transporte.

En una realización preferida el cuerpo comprende un material de espuma que puede comprender cualquier material adecuado tal como polipropileno, poliéster y/o PE/EVA. El cuerpo puede comprender varios elementos separados estando cada uno formado por un material diferente.

50

Preferiblemente, la composición de detergente es una composición de lavado de vajilla, lavado de ropa, limpieza de superficies duras y/o desinfección. Generalmente, la composición es para su uso en la operación de lavado apropiada en una lavadora u otro recipiente de lavado tal como un fregadero, cubo, etc. Alternativamente, la composición puede usarse en un aditivo (por ejemplo aditivos que son complementarios a un producto de detergente usado en un operación de lavado) o además de un producto que contiene un agente de blanqueo.

55

La composición detergente puede comprender un producto homogéneo, por ejemplo un polvo/líquido uniforme o alternativamente la composición de detergente puede tener una pluralidad de fases individuales, por ejemplo tal como una pastilla de múltiples fases.

60

La composición detergente comprende normalmente al menos uno de tensioactivo (aniónico, no iónico, catiónico o anfótero), adyuvante, agente de blanqueo, activador del blanqueo, estabilizador del blanqueo, catalizador de blanqueo, enzima, polímero, coadyuvante, agente alcalinizante, agente acidificante, agente antirredeposición,

65

protector de plata, colorante, abrillantador óptico, estabilizador de UV, suavizante de tejidos, fragancia, repelente de manchas, sustancia antiarrugas, sustancia antibacteriana, protector del color, inhibidor de la alteración del color, vitamina, filosilicato, sustancia formadora de complejos de olor, adyuvante de enjuagado, inhibidor de espuma, agente espumante, conservante o componente auxiliar.

5 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona el uso de un envase según el primer aspecto de la invención en una operación de lavado de vajilla, lavado de ropa y/o limpieza de superficies duras y/o una operación de esterilización/desinfección.

10 El envase puede colocarse con los artículos que van a lavarse en una lavadora automática.

Alternativamente, el envase puede colocarse en la ruta de flujo del agua de aclarado o lavado de una máquina de fregado de modo que se obliga al agua a fluir a través del mismo.

15 Se ilustra ahora la invención mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1: Producción de la película

Equipo clave usado:

- 20
- Prensa extrusora de un solo husillo PL 2000 PLE 650 de Brabender acoplada a Plasti-Corder de Brabender.
 - Máquina dobladora T 300A Electronic - prensa caliente de rodillos de Brabender.

Materiales de partida usados

Componente	Nombre comercial	Proveedor	Aspecto físico
Catalizador (CH ₃ COO) ₂ Mn.4 H ₂ O	Acetato de manganeso tetrahidratado	Kemira	polvo fino de color rosa de 50-125 µm
Catalizador (CH ₃ COO) ₂ Mn	Acetato de manganeso anhidro	Aldrich	polvo muy fino de color rosa
Catalizador MnsO4.1 H2O	Sulfato de manganeso monohidratado, al 99%	Fluka	polvo muy fino de color rosa de 50-125 µm
Soporte Poli(metacrilato de metilo) PMMA	PMMA VM 100ALTUGLAS	Arkema	Gránulos de 3x3x2,5 mm, transparente brillante
Soporte Copolímero de polipropileno	copolímero PP401-CA20	BP	Gránulos de 3x3x2,5 mm, color blanco/opaco
Soporte Polipropileno + anhídrido maleico	Fusabond PP MD-511D	Du Pont	Gránulos de 3x3x2,5 mm, color blanco
Lubricante Aceite de parafina	Vaselina	A. Sella	Aceite viscoso transparente

Fase 1: Preparación del material de partida

30 Se molió acetato de manganeso tetrahidratado de Kemira para dar un polvo fino usando la trituradora de laboratorio. Tras tamizar, se seleccionó una granulometría de 50-125 µm para la producción de la película.

También se tamizó sulfato de manganeso monohidratado de Fluka, se seleccionó una granulometría de 50-125 µm para la producción de la película.

35 Se calentó PMMA VM 100 en un horno durante 2 horas a 80°C para eliminar las trazas de agua.

Se usó PP polipropileno tal como se suministró, sin secarlo.

Fase 2: Preparación de la premezcla

Se prepararon varias premezclas de 500 g. Se seleccionó la razón/cantidad de materias de partida con el fin de tener paridad de concentración molar de manganeso en los prototipos de película finales (concentración de manganeso calculada = 4800 ppm de Mn).

45

Componente (g)	Premezcla 3	Premezcla 4	Premezcla 5	Premezcla 6	Premezcla 7	Premezcla 8
(CH ₃ COO) ₂ Mn	--	--	7,6	7,6	--	--
MnSO ₄ .1 H ₂ O	7,3	7,6	--	--	--	--
(CH ₃ COO) ₂ Mn.4 H ₂ O	--	--	--	--	11,0	11,0
PMMA VM 100	492,4 secado	492,4 secado	492,2 secado	492,2 secado	489,0 secado	489,0 secado
Aceite de parafina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Componente (g)	Premezcla 9	Premezcla 10	Premezcla 11	Premezcla 12	Premezcla 13
MnSO ₄ .1 H ₂ O	7,7	--	7,7	--	--
(CH ₃ COO) ₂ Mn.4 H ₂ O	--	11,0	--	11,1	--
(CH ₃ COO) ₂ Mn anhidro	--	--	--	--	7,8
PP polipropileno	PP401 CA20 492,4	PP401 CA20 489,0	Fusabond 492,5	Fusabond 489,0	Fusabond 492,2
Aceite de parafina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Fase 3: Extrusión

Se configuraron las tres zonas de calentamiento de la prensa extrusora tal como sigue:

	Zona de calentamiento T1	Zona de calentamiento T2	Zona de calentamiento T3	Cabezal T4
Temperatura °C	170	175	180	184-185

La velocidad del husillo promedio era de 30 rpm. Se configuró la abertura de cabezal a 0,3 mm.

Se configuró la máquina dobladora a 60°C con una velocidad de 2,2 metros por minuto.

Se configuraron estos parámetros de procedimiento al comienzo del ensayo y se mantuvieron constantes a lo largo de toda la producción usando PMMA. Resumen de los ensayos y la película producida en la tabla a continuación:

Ensayo	CATALIZADOR	SOPORTE	Amperios de par motor	Observación
				Película lisa de color blanco-opaca
PELÍCULA 3	MnSO ₄ .1 H ₂ O	PMMA	60	Buena distribución de sal. Grosor promedio de 0,18-0,22 mm
PELÍCULA 4	MnSO ₄ .1 H ₂ O	PMMA	60	Película lisa de color blanco-opaca. Buena dispersión de sal. Grosor promedio de 0,18-0,22 mm
PELÍCULA 5	(CH ₃ COO) ₂ Mn	PMMA	60	Película rugosa de color rosa-translúcida. Buena distribución de sal. Grosor promedio de 0,25 mm
PELÍCULA 6	(CH ₃ COO) ₂ Mn	PMMA	60	Película rugosa de color rosa-translúcida. Buena distribución de sal. Grosor promedio de 0,25 mm
PELÍCULA 7	(CH ₃ COO) ₂ Mn. 4 H ₂ O	PMMA	55	Superficie rugosa de película de color beis-translúcida. Grosor promedio de 0,35 mm
PELÍCULA 8	(CH ₃ COO) ₂ Mn. 4 H ₂ O	PMMA	55	Superficie rugosa de película de color beis-translúcida. Grosor promedio de 0,35 mm

La capacidad de producción promedio era de 2 kg/hora

Ejemplo 2: Caracterización química de la película producida

5 Se llevaron a cabo análisis químicos sobre la película 4, película 6 y película 8 para evaluar el nivel de manganeso presente en la película sólida. Los resultados analíticos confirmaron que la cantidad teórica/calculada de manganeso añadida por peso en la premezcla se encuentra en el prototipo sólido final:

Película	ppm de Mn (metal)
PELÍCULA 4	4545
PELÍCULA 6	4721
PELÍCULA 8	4838
PMMA solo (no se añadió catalizador)	<0,005 (por debajo del límite de detección)

Ejemplo 3: Estudio de catálisis de oxidación

10 Se prepararon los siguientes reactivos y disoluciones, en agua desionizada.

Disolución	Reactivo	g/l
A	PCB Percarbonato de sodio (2Na ₂ CO ₃ ·3H ₂ O ₂)	1,38
	+	0,30
	TAED tetracetiletilendiamina +azafrán	0,035
B	PCB + TAED + (CH ₃ COO) ₂ Mn x4 H ₂ O +azafrán	0,005
C	PCB + TAED + MnSO ₄ · 1 H ₂ O +azafrán	0,0034
D	PCB + TAED + Película 4 (del ejemplo 1) +azafrán	0,25
E	PCB + TAED + Película 6 (del ejemplo 1) +azafrán	0,25
F	PCB + TAED + Película 8 (del ejemplo 1) +azafrán	0,25

15 Se comparó una disolución que contenía percarbonato de sodio y TAED con una disolución que contenía PCB, TAED y un catalizador en fase homogénea (acetato de manganeso O sulfato de manganeso) y con una disolución que contenía PCB + TAED + los correspondientes catalizadores en formato de película sólida (película 4 o película 6 o película 8).

Protocolo usado: Prueba del vaso de precipitados con azafrán

20 Disolución de azafrán (fresco, protegido de la luz)

Agua desionizada

25 Temperatura: 20°C

Reacción estudiada a lo largo de 30 minutos

30 Abs. UV/VIS a 430 nm para monitorizar la tasa de oxidación en el sustrato, por medio de medición de la decoloración de la disolución de azafrán.

Los resultados de las mediciones experimentales de laboratorio del residuo de absorbancia tras 30 minutos se resumen en la siguiente tabla

	A	B	C	D	E	F
Residuo de absorbancia (%)	70	58	62	66	65	62

35 Los datos notificados son el promedio de dos mediciones/ejecuciones experimentales.

Los resultados muestran que la película 4, película 6 y película 8 son eficaces como catalizadores de oxidación (frente a sin catalizador), suministrando la película 8 la eficacia de catálisis más alta en el blanqueo del azafrán.

Ejemplo 4: Análisis de aguas madre de lavado

5 Se filtró la disolución de azafrán del estudio oxidativo anterior (ejemplo 3) para eliminar el catalizador sólido, se acidificó y se analizó por medio de absorción atómica para determinar la presencia de manganeso para evaluar si se había liberado algún metal (Mn) de la película sólida a la disolución acuosa. Los resultados se resumen tal como sigue:

	A	B	C	D	E	F
ppm de Mn	0,042	0,775	0,573	0,057	0,050	0,074

10 Los datos analíticos para la presencia de Mn muestran que no hay liberación significativa de Mn desde la película sólida: el nivel encontrado se ajusta al Mn encontrado en la disolución A que contenía el sistema de blanqueo tradicional PCB/TAED y el sustrato azafrán (azafrán usado como sustrato oxidativo).

Ejemplo 5: Rendimiento en condiciones de consumo.

15 Se usó la película 8 en una prueba de lavadora para evaluar la actividad catalítica en el blanqueo de manchas convencionales. Se realizó una prueba en condiciones de lavado relevantes para el consumidor comparando el rendimiento de limpieza suministrado por un detergente de lavado de ropa compacto solo (Tandil Ultra Plus, dosis a 68 g/lavado, que contenía un sistema de blanqueo tradicional basado en percarbonato y TAED) con el rendimiento suministrado por el mismo detergente más la adición en el lavado del catalizador sólido en formato de película
20 (película 8, dosificada a 5 g/lavado).

Se usó el siguiente protocolo de prueba.

Dureza del agua:	25°F
Temperatura:	30°C
Programa:	Ciclo de algodón (manchas difíciles)
Carga:	3,5 kg de algodón nuevo
Lavadora:	EU carga frontal; 14,5 litros de lavado
Repeticiones:	4
Secado:	TA, lino
Planchado:	Plancha doméstica
Evaluación:	espectrofotómetro Datacolour 650

25 Se lograron los siguientes resultados:

		Detergente Ultra Plus 68 g	
valores Y - Evaluación instrumental		Detergente Ultra Plus	+ catalizador de blanqueo sólido (5 g)
Manchas		68 g/lavado	Película en PMMA + acetato de Mn
Té en algodón	empa 167	63,8	67,7
Té PES/algodón	empa 168	64,9	67,3
Vino tinto en algodón	WFK 10LI	76,6	78,3
Café en algodón	WFK 10K	80,7	81,1
Grosellas en algodón	CFT CS-12	63,1	65,2
Zumo de arándanos en algodón	CFT CS-15	72,4	73,4
Zumo de melocotón en algodón	CFT CS-19	81,2	82,2
Té en algodón	BC-01	62,2	63,0
Té en PES/algodón	BC-03	58,4	59,0
Espinacas en algodón	CFT CS-25	83,9	84,3

Estos resultados de la prueba de rendimiento muestran claramente que la adición de catalizador sólido en formato de película aumenta y mejora significativamente los resultados de rendimiento/acción de limpieza.

Ejemplo 6: Producción de la película

5

Equipo clave usado:

• prensa extrusora de un solo husillo PL 2000 PLE 650 de Brabender acoplada a Plasti-Corder de Brabender.

10 • máquina dobladora T 300A Electronic - prensa caliente de rodillos de Brabender.

Materiales de partida usados

Componente	Nombre comercial	Proveedor	Aspecto físico
Catalizador (CH ₃ COO) ₂ Mn	Acetato de manganeso anhidro	Aldrich	polvo muy fino de color rosa, menos de 50 micrómetros
Catalizador CAT 3657	Tipo Cyclam, Mn	Clariant	Polvo de color beis muy fino
Soporte EEA acrilato de etilenilo (PE/EEA)	LOTRIL	Arkema	Gránulos de 3x3x2,5 mm, color blanco
Soporte EVA (PE/EVA)	OREVAC, ESCORENE	Arkema, Exo Mobil	Gránulos de 3x3x2,5 mm, color blanco
Lubricante Aceite de parafina	Vaselina	A. Sella	Aceite viscoso transparente

15 Fase 1: Preparación de los materiales de partida

Se secó previamente EEA en horno a 90°C durante 2-4 horas.

No se secó previamente PE/EVA.

20

Fase 2: Premezcla

Se prepararon varias premezclas de 500 g. Se seleccionó la razón/cantidad de materias primas con el fin de tener paridad de concentración molar de manganeso en los prototipos de película finales (concentración de manganeso calculada = 4800 ppm de Mn).

25

Componente (g)	premezcla 20	premezcla 21*	premezcla 22	premezcla 23	premezcla 23 bis
(CH ₃ COO) ₂ Mn anhidro	7.6	--	--	7,6	7,6
CAT 3657	--	7,0	--	--	--
EEA	492,1	184,0	--	--	--
EVA	--	--	100	492,1	491,7
Aceite de parafina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4

Se insertaron los gránulos de plástico medidos previamente en una bolsa de PE de plástico. Se añadió el aceite de parafina por medio de una pipeta. Se agitó la mezcla manualmente hasta que el aceite se distribuyó homogéneamente sobre los gránulos. Se añadió el catalizador de manganeso a la bolsa y se reanudó el mezclado.

30

Fase 3: Extrusión

Se configuraron las tres zonas de calentamiento de la prensa extrusora tal como sigue:

35

	Cabezal T4	Zona de calentamiento T3	Zona de calentamiento T2	Zona de calentamiento T1
Temperatura °C	180	175	173	170

ES 2 424 791 T3

La velocidad del husillo promedio era de 30 rpm. Se configuró la abertura de cabezal a 0,3 mm.

Se configuró la máquina dobladora a 60°C con una velocidad de 3,0 metros por minuto.

Ensayo	CATALIZADOR	SOPORTE	Amperios de par de motor	Observación
PELÍCULA 20	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	EEA	14	Película suave y lisa, dispersión de catalizador homogénea.
PELÍCULA 21	CAT 3657	EEA	14	Buena dispersión de catalizador
PELÍCULA 22	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	EVA	16	Buena dispersión de catalizador. Película transparente elástica
PELÍCULA 23	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$	EVA	13	Buena dispersión de catalizador

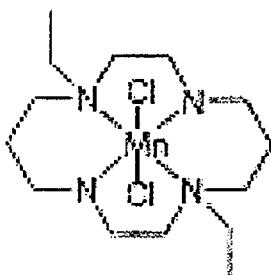
5

La capacidad de producción promedio era de 2 kg/hora. Se aplicó el procedimiento de limpieza tras cada ensayo/cada producción de película.

REIVINDICACIONES

1. Envase que comprende una formulación detergente, incluyendo el envase una primera pared circundante que es permeable al agua y una segunda pared circundante que comprende una mezcla de catalizador de blanqueo y un material de soporte, en el que la segunda pared circundante está en forma de película que tiene un grosor en el intervalo de 0,1 mm a 1 mm, caracterizado porque el catalizador de blanqueo comprende desde el 0,001% hasta el 10% de la segunda pared circundante, comprendiendo el resto de la composición de la pared una matriz de soporte, en el que la película se produce en una técnica de extrusión o colada.
2. Envase según la reivindicación 1, en el que el catalizador de blanqueo comprende un compuesto de metal de transición basado en uno o más de manganeso, cobre, hierro, plata, platino, cobalto, níquel, titanio, vanadio, cerio, lantano, zirconio, tungsteno, molibdeno, rutenio.
3. Envase según la reivindicación 2, en el que el catalizador de blanqueo comprende un compuesto de metal de transición basado en manganeso.
4. Envase según la reivindicación 3, en el que el catalizador de blanqueo comprende un compuesto hidratado/anhidro de manganeso seleccionado del grupo que comprende el haluro (cloruro/bromuro), sulfato, sulfuro, carbonato, nitrato, óxido, acetato, lactato, acetonato de acetilo, ciclohexanobutirato, ftalocianina, gluconato, bis(etilciclopentadienilo), bis(pentametilciclopentadienilo), polioli, sorbitol, iditol, manitol, xilitol, arabintol, lactosa, dulcitol, adonitol, eritritol, inositol, catecol.

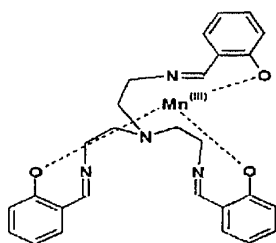
5. Envase según la reivindicación 3, en el que el catalizador de blanqueo comprende:



cloruro de (1,8-dietil-1,4,8,11-tetraazaciotetradecano)manganeso (II).

6. Envase según la reivindicación 3, en el que el catalizador de blanqueo comprende:

catalizador de manganeso (III) con un ligando tripodal orgánico



7. Envase según la reivindicación 2, en el que el catalizador de blanqueo comprende: acetato de manganeso (II) tetrahidratado y/o sulfato de manganeso (II) monohidratado.

8. Envase según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película presenta porosidad.

9. Envase según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película comprende un material polimérico seleccionado del grupo de poli(metacrilato de metilo), poliuretanos; poliolefinas/hidrocarburos, por ejemplo polipropileno, polietileno, poliestireno, polibutadieno; poliamidas; poli(cloruro de vinilo); poliésteres, poli(acetato de vinilo); resinas fenólicas; copolímeros, por ejemplo poli(metacrilato de metilo) con acrilato de n-butilo y estireno; polímeros naturales/naturales modificados, por ejemplo celulosa, caucho, látex, caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, caucho clorado/hidroclorado, caucho de nitrilo, caucho vulcanizado, caucho siliconizado; policarbonatos; resinas de silicona; resinas fluoradas, por ejemplo PTFE.

10. Envase según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la formulación detergente comprende al menos uno de tensioactivo (no iónico, aniónico, catiónico o anfótero), adyuvante, agente de blanqueo, activador del

5 blanqueo, estabilizador del blanqueo, catalizador de blanqueo, enzima, polímero, coadyuvante, agente alcalinizante, agente acidificante, agente antirredeposición, protector de plata, colorante, abrillantador óptico, estabilizador de UV, suavizante de tejidos, fragancia, repelente de manchas, sustancia antiarrugas, sustancia antibacteriana, protector del color, inhibidor de la alteración del color, vitamina, fosilicato, sustancia formadora de complejos de olor, adyuvante de enjuagado, inhibidor de espuma, agente espumante, conservante o componente auxiliar.

11. Uso de un envase según la reivindicación 10 en una operación de lavado de vajilla, lavado de ropa y/o limpieza de superficies duras y/o una operación de esterilización/desinfección.