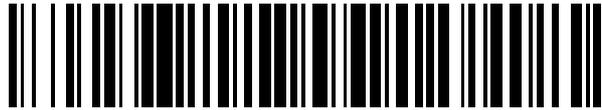


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 841**

51 Int. Cl.:

C11D 17/04 (2006.01)

B65D 75/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2006 E 06723531 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 1866404**

54 Título: **Pastillas de tratamiento para el lavado de ropa, de múltiples fases**

30 Prioridad:

08.04.2005 GB 0507179

20.07.2005 GB 0514824

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

17.03.2014

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam , NL

72 Inventor/es:

TEN BRUMMELHUIS, B. J.;

OVERDEVEST, P. E. M. y

STUUT, PETER IWAN

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 448 841 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

Pastillas de tratamiento para el lavado de ropa, de múltiples fases

5 La invención se refiere a pastillas de tratamiento para el lavado de ropa, de múltiples fases, que contienen tanto una fase blanda (o gel) como una fase sólida, y al envasado de las mismas.

Las composiciones de detergente en forma de pastilla tienen ventajas sobre los productos en polvo ya que no requieren medición y por tanto son más fáciles de manejar y dispensar en la carga de lavado.

10 Las pastillas de una composición de tratamiento se preparan generalmente comprimiendo o compactando una cantidad de la composición en forma particulada.

15 También se han descrito pastillas que comprenden dos o más regiones separadas. Por ejemplo, el documento WO 01/42416 describe la producción de cuerpos moldeados de múltiples fases que comprenden una combinación de cuerpos moldeados de núcleo y una premezcla particulada. El documento WO 00/61717 describe una pastilla de detergente que está caracterizada porque al menos parte de su superficie exterior es semisólida. El documento WO 00/04129 describe una pastilla de detergente de múltiples fases que comprende una primera fase en forma de un cuerpo conformado que tiene al menos un molde en el mismo y una segunda fase en forma de un sólido particulado comprimido dentro de dicho molde. El documento WO 99/24549 describe una pastilla de detergente que comprende un cuerpo sólido comprimido y una parte gelatinosa no comprimida montada en un molde de dicho cuerpo. El documento WO 99/27069 se refiere a una pastilla que comprende una fase comprimida y una no comprimida, en la que la fase no comprimida mejora la estabilidad de los componentes de perfume.

25 También ha habido publicaciones anteriores sobre formar composiciones de detergente estables, sólidas y/o blandas transparentes o de tipo gel. En el documento GB 1578289 se ha propuesto una composición de este tipo que comprende jabón, detergente y disolvente, para barras de detergente para su uso en el pretratamiento de limpieza en seco o lavado. Recientemente se ha sugerido, por ejemplo en los documentos EP 1371729, EP 1405900, EP 1382368, EP 1375636, EP 1405901, EP 1405902, EP 1418224 y WO 03/104380 preparar pastillas que comprenden una fase blanda o semisólida.

El documento CA 2.296.271 da a conocer un envase para pastillas de detergente.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar una(s) pastilla(s) de tratamiento para el lavado de ropa mejorada(s).

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa en combinación con un envase en las que la una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa están envasadas individualmente o en grupos que se corresponden con una dosis unitaria,

40 i) teniendo la una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa una pluralidad de fases diferenciadas con composiciones distintas, en las que al menos una primera fase de la(s) pastilla(s) es una fase blanda que tiene una superficie exterior y al menos una segunda fase de la(s) pastilla(s) es una fase sólida que comprende material particulado compactado y que tiene un esfuerzo de rotura diametral de 10-40 kPa en el que el esfuerzo de rotura diametral se define como $DFS=2 \cdot F_{m\acute{a}x} / (\pi \cdot D \cdot t)$ siendo $F_{m\acute{a}x}$ la resistencia de la pastilla expresada como la fuerza requerida para romper una pastilla cuando se aplica sobre su circunferencia; siendo D el diámetro de la pastilla y t su grosor; y

50 ii) comprendiendo el envase una superficie interior, portando al menos una región un adhesivo.

Las pastillas que tienen un esfuerzo de rotura diametral de 10-40 kPa tienen propiedades de disolución mejoradas. El esfuerzo de rotura diametral de la pastilla está asociado al esfuerzo de compresión usado para formar la pastilla. Seleccionando un esfuerzo diametral inferior, se requiere un esfuerzo de compresión inferior, haciendo la pastilla menos densa y por tanto presentando mejores propiedades de dispersión y disolución.

55 Se encontró que una pastilla que tiene un esfuerzo de rotura diametral de 10-25 kPa presentaba buena disolución.

El esfuerzo de rotura diametral puede ser de 10-20 kPa. Tales pastillas presentan propiedades de disolución incluso mejores.

60 Un problema con pastillas que tienen un esfuerzo de rotura diametral inferior es que presentan fragilidad mecánica y por tanto tienen una tendencia aumentada a romperse durante el transporte/manejo.

65 Sin embargo, la provisión de una superficie interior que porta adhesivo significa que cualquier materia particulada suelta tal como gránulos o polvo fino que se haya erosionado o roto a partir de la fase sólida de la(s) pastilla(s) puede adherirse al adhesivo.

Esto impide o al menos reduce la pérdida de gránulos/polvo fino durante la apertura del envase/dispensación.

5 Además, las propias pastillas de tratamiento para el lavado de ropa están más unidas a la superficie interior que porta el adhesivo. Cuando el envase comprende más de una pastilla de tratamiento para el lavado de ropa, es menos probable que las pastillas se muevan una contra la otra dentro del envase y así se reduce la fricción entre las pastillas. Por tanto, se reduce la probabilidad de rotura de la pastilla y la cantidad de gránulos/polvo fino creada.

10 Además, si la materia particulada de la primera fase llega a unirse a la fase blanda, esto puede restar valor al aspecto de la fase blanda, apagando cualquier brillo y/o translucidez o transparencia. También puede reducir el contraste visual entre las dos fases, reduciendo así la indicación visual para el consumidor de que hay dos capas distintas, cada una teniendo una función de composición diferente.

15 La adhesión de gránulos y polvo fino a la capa adhesiva impide o al menos reduce la cantidad de gránulos/polvo fino que puede adherirse a la fase blanda.

El envase

20 El envase puede ser rígido o flexible.

El envase puede comprender uno o más sellos que pueden sellarse usando adhesivo. El adhesivo empleado puede comprender látex de caucho natural y/o dispersiones poliméricas sintéticas. El adhesivo de sellado puede usarse por ejemplo expandido para proporcionar al menos una región de la invención. Preferiblemente, el envase es un envase de película tal como un envase de envasado horizontal continuo (*Flow Pack*) o envase de envoltura horizontal continua (*Flow Wrap Pack*), que comprende una bolsa de película tubular con una sutura longitudinal y dos suturas transversales.

25

Preferiblemente, la película tiene una tasa de transferencia de vapor de humedad de 1-20 g/m²/día y más preferiblemente de 1-10 g/m²/día con el fin de proteger las pastillas que son pastillas individuales higroscópicas o se envasan grupos de pastillas que se corresponden con una dosis unitaria.

30

En una realización preferida, las pastillas se envasan en parejas y más preferiblemente una junto a otra.

35 El adhesivo puede ubicarse en una región o regiones de la superficie interior del envase que está(n) adyacente(s) a la fase sólida. Esto permite que el adhesivo recoja el polvo fino/residuos de la fase sólida antes de que alcance la fase blanda.

Adicionalmente, puede haber adhesivo en una región o regiones adyacentes a la fase blanda.

40 El adhesivo puede aplicarse a la superficie interior del material de envasado antes de formarse para dar el envase, por ejemplo envase de envoltura horizontal continua. El material de envasado también puede comprender una capa de liberación sobre su superficie exterior para permitir el almacenamiento del material de envasado antes de la formación del envase. La capa de liberación puede comprender una poliamida en base de disolvente e impedirá que las capas del material de envasado se peguen durante el almacenamiento de la película enrollada en una bobina.

45 Alternativamente, el adhesivo puede aplicarse durante la formación del envase. El adhesivo puede usarse para formar el sello longitudinal de un envase de envoltura horizontal continua.

En este caso, el adhesivo puede aplicarse longitudinalmente (correspondiendo al sello longitudinal) y/o en puntos sucesivos transversalmente (correspondiendo a los sellos de extremo) del material de envasado de envoltura horizontal continua, mediante lo cual la(s) región(es) se localiza(n) y/o dimensiona(n) con respecto a la configuración final de modo que la región o regiones de adhesivo permanece(n) expuesta(s) internamente al envase, tras el procedimiento de formación. Estas regiones expuestas proporcionan la al menos una región que porta adhesivo de la invención.

50

55 Preferiblemente, la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa de la invención limpia, suaviza y/o da frescor a los materiales textiles de lavado que están tratándose en la lavadora. Lo más preferiblemente, es una pastilla de limpieza para el lavado de ropa que puede limpiar los materiales textiles de lavado.

60 Las regiones de la pastilla son preferiblemente capas separadas dentro de una pastilla de limpieza. Sin embargo, una región diferenciada de una pastilla también podría tener otras formas, por ejemplo uno o más núcleos o insertos. Preferiblemente, una "fase" es una región diferenciada en la pastilla que tiene una composición y/o naturaleza física particulares tal como morfología, textura o aspecto.

65 Las pastillas utilizadas en la presente invención pueden ser de cualquier conformación adecuada, por ejemplo esféricas o poliédricas (que pueden ser de sección transversal cuadrada o rectangular). Sin embargo, preferiblemente son de conformación cilíndrica en la que las dos superficies principales (lado superior y lado inferior)

son sustancialmente planas. En una realización, la superficie exterior de la fase blanda tiene conformación de bóveda para facilitar la aplicación del pretratamiento.

5 Las pastillas de múltiples fases usadas en la presente invención comprenden al menos una fase blanda y al menos una fase sólida. También pueden comprender al menos una fase intermedia si la fase blanda comprende un nivel relativamente alto de componente líquido para mejorar la estabilidad de la pastilla durante el almacenamiento.

La primera fase blanda

10 Para el fin de esta invención, el término “fase blanda” se refiere a composiciones que por un lado son suficientemente sólidas para mantener su conformación a temperatura ambiente y por otro lado son de aspecto blando. Las texturas blandas son generalmente de baja o ninguna porosidad y tienen, a la distancia de observación normal, el aspecto de una fase continua, por ejemplo, a diferencia del aspecto poroso y particulado de un material particulado compactado.

15 Preferiblemente, la fase blanda es transparente o translúcida.

20 Preferiblemente, la fase blanda de la pastilla es una fase semisólida. Para el fin de esta invención, el término semisólida se refiere a composiciones que por un lado son suficientemente sólidas para mantener su conformación a temperatura ambiente pero que tampoco son completamente sólidas. Una prueba adecuada para comprobar si una composición puede considerarse semisólida se describe, por ejemplo, en el documento EP 1375636.

25 Las otras fases de la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa pueden ser capas posiblemente separadas dentro de la pastilla, preferiblemente capas sustancialmente planas. Preferiblemente, la fase blanda cubre una parte sustancial de la superficie superior de la otra fase, por ejemplo preferiblemente al menos el 65%, más preferido al menos el 75%, lo más preferido más del 90% o incluso sustancialmente toda la superficie superior de la otra fase está cubierta por la primera fase blanda. Para el fin de la invención, el término superficie superior se refiere a uno de los lados principales de la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa que al colocar la pastilla sobre una superficie plana podría clasificarse como la superficie superior. De manera especialmente preferible, la otra fase de la pastilla es de manera adecuada una capa de material particulado compactado, que tiene preferiblemente una superficie superior sustancialmente plana.

30 Preferiblemente, la primera fase blanda es una capa que tiene un grosor promedio de desde 0,5 hasta 10 mm, más preferido de 1 a 6 mm, por ejemplo de 1,5 a 5 mm. Preferiblemente, el peso total de la fase blanda es de desde 1 hasta 40 gramos, más preferido desde 3 hasta 30 gramos, más preferido desde 4 hasta 10 gramos, preferiblemente el nivel de tensioactivos no jabonosos en la fase blanda es de desde 0,5 hasta 10 gramos, más preferido desde 1 hasta 7 gramos.

40 En una realización ventajosa de la invención, la primera fase blanda o semisólida comprende desde el 40-100% en peso de tensioactivos no jabonosos (basándose en el peso total de la fase blanda), más preferido desde el 50-95% en peso, lo más preferido la primera fase está constituida predominantemente por tensioactivos no jabonosos por ejemplo más del 60% en peso, por ejemplo del 70 al 90% en peso. Se ha encontrado que la combinación de una fase blanda o semisólida separada y estos altos niveles de tensioactivo proporcionan muy buenas propiedades de dispersión y limpieza a la pastilla.

45 Además, ventajosamente, la fase blanda o semisólida puede comprender jabón, por ejemplo a un nivel del 0,1 al 10% en peso basándose en el peso de la parte blanda o semisólida. De manera especialmente preferible, el jabón está presente en un nivel de al menos el 1% en peso de la fase blanda. En una realización muy preferida de la invención, el nivel de jabones C16 es relativamente alto, particularmente se prefiere que al menos el 50% en peso del jabón sea un jabón C16, incluso más preferido desde el 60 hasta el 100% en peso del jabón es un jabón C16.

50 Además, ventajosamente, la primera fase blanda de la pastilla comprende al menos el 5% en peso de materiales diluyentes que tienen una constante dieléctrica de desde 5 hasta 16. Además preferiblemente el peso molecular de los diluyentes es de desde 50 hasta 250, por ejemplo desde 100 hasta 200. Ejemplos preferidos de diluyentes son por ejemplo, tri-etilenglicol di-metil éter o di-(etilenglicol) etil éter o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el nivel de los diluyentes es de desde el 5 hasta el 40% en peso, más preferido del 2 al 30, lo más preferido el 10-25% en peso basándose en el peso de la fase blanda. Además, preferiblemente, los diluyentes usados en la fase blanda tienen preferiblemente punto de inflamación de al menos 75°C, lo más preferido por encima de 80°C o incluso por encima de 90°C.

60 La fase blanda o semisólida comprende preferiblemente ninguno o sólo bajos niveles de agua. Preferiblemente, el nivel de agua es menor del 20% en peso basándose en el peso de la fase semisólida, más preferido menor del 15% en peso, lo más preferido desde el 5 hasta el 12% en peso. Lo más preferiblemente, las fases blandas o semisólidas están sustancialmente libres de agua, lo que significa que aparte de bajos niveles de humedad (por ejemplo, para neutralización o como agua de cristalización) no está presente agua añadida adicional.

65

En una realización, la superficie exterior de la fase blanda puede comprender desde 5 hasta 25 crestas redondeadas para mejorar la tasa de disolución de la fase blanda de la pastilla y reducir el contacto entre el usuario y la fase blanda. Preferiblemente, las crestas redondeadas son de un tamaño tal para impedir la proyección de picos de cresta a través de las aberturas del dispositivo de dispensación.

5 La fase blanda puede prepararse mediante calentamiento de los componentes juntos hasta que se funden para formar un líquido sustancialmente homogéneo, seguido por enfriamiento hasta solidificación y si es necesario, cortado o formación de otra manera para dar el tamaño y la conformación deseados.

10 La segunda fase sólida

El esfuerzo de rotura diametral inferior de la segunda fase sólida significa que el nivel de adyuvantes de dispersión puede ajustarse más libremente, dejando espacio dentro de la formulación de la pastilla a niveles aumentados de otros agentes activos.

15 Preferiblemente, el esfuerzo de rotura diametral es de 10-30 kPa.

Debido a que la pastilla no es tan densa y es más propensa a romperse durante el llenado, puede reducirse la cantidad de agentes disgregantes tales como polímeros que se hinchan en agua. La cantidad de tales polímeros, tales como carboximetilcelulosa de sodio SCMC, es preferiblemente menor del 0,5% e incluso más preferiblemente menor del 0,1% y más preferiblemente del 0%.

20 De manera similar, el nivel de disgregantes puede ser menor del 5%, preferiblemente menor del 0,5%, más preferiblemente menor del 0,1% e incluso más preferiblemente del 0%.

25 Prefiere usarse una pastilla que tiene menos del 45% en peso de compuestos de fosfato o polifosfato, más preferiblemente menos del 30% incluso más preferiblemente menos del 15 y lo más preferiblemente el 0% de compuestos de fosfato o polifosfato. La reducción del nivel de fosfato o polifosfato hace que la pastilla sea más aceptable medioambientalmente.

30 Pueden proporcionarse dispersantes en forma de partículas que promueven la disgregación. Tales partículas contienen normalmente al menos el 40% (de su propio peso) de uno o más:

- 35 • compuestos con una solubilidad en agua que supera 50 gramos por 100 gramos de agua
- materiales que se hinchan en agua tales como por ejemplo celulosa, polietilenglicol reticulado, polivinilpirrolidona reticulada o un copolímero acrílico/maleico
- 40 • tripolifosfato de sodio de fase I
- tripolifosfato de sodio que está parcialmente hidratado de modo que contiene agua de hidratación en una cantidad que es al menos el 0,5% en peso del tripolifosfato de sodio en las partículas.

45 La cantidad total de partículas que promueven la disgregación puede ser menor del 5% en peso y preferiblemente menor del 1% y más preferiblemente del 0% de la pastilla.

El peso de la fase sólida puede oscilar de manera adecuada entre 1 y 60 gramos, más preferido entre 10 y 50 gramos, de manera más adecuada entre 20 y 40 gramos.

50 La segunda fase puede comprender ninguno o sólo niveles bajos de tensioactivos. Preferiblemente, el nivel de tensioactivos en la segunda fase es menor del 10% en peso (basándose en el peso total de la segunda fase), más preferido desde el 0 hasta el 9% en peso, lo más preferido desde el 1 hasta el 8% en peso.

55 La segunda fase comprende preferiblemente componentes de la pastilla distintos de tensioactivos. Ejemplos de estos componentes son adyuvantes, sistema de blanqueo, enzimas etc. Preferiblemente, los adyuvantes en la pastilla están presentes predominantemente en la segunda fase. Preferiblemente, el sistema de blanqueo está presente predominantemente en la segunda fase. Preferiblemente, las enzimas están presentes predominantemente en la segunda fase. Para el fin de esta invención, el término "presente predominantemente" se refiere a una situación en la que al menos el 90% en peso de un componente está presente en la segunda fase, más preferido más del 98% en peso, lo más preferido sustancialmente el 100% en peso. Los materiales que pueden usarse en pastillas de esta invención se tratarán ahora en más detalle.

Compuestos de tensioactivo

65 Las composiciones que se usan en pastillas de la invención contendrán uno o más tensioactivos de detergente. En una composición de tratamiento para lavar la ropa, estos proporcionan preferiblemente desde el 5 hasta el 50% en

peso de composición de la pastilla global, más preferiblemente desde el 8 o el 9% en peso de la composición global hasta el 40% o el 50% en peso. El tensioactivo puede ser aniónico (jabonoso o no jabonoso), catiónico, zwitteriónico, anfótero, no iónico o una combinación de éstos.

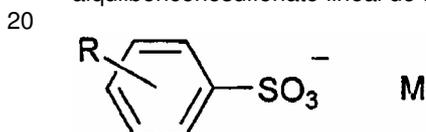
- 5 El tensioactivo aniónico puede estar presente en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 2% o el 4% hasta el 30% o el 40% en peso de la composición de la pastilla.

10 Los expertos en la técnica conocen bien los tensioactivos aniónicos sintéticos (es decir no jabonosos). Los ejemplos incluyen alquilbencenosulfonatos, particularmente alquilbencenosulfonatos de sodio lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo de C₈-C₁₅; olefinasulfonatos; alcanosulfonatos; dialquilsulfosuccinatos; y sulfonatos de éster de ácido graso.

El alquilsulfato primario que tiene la fórmula



en la que R es una cadena de alquilo o alqueno de 8 a 18 átomos de carbono especialmente de 10 a 14 átomos de carbono y M⁺ es un catión de solubilización, es comercialmente significativo como tensioactivo aniónico. El alquilbencenosulfonato lineal de fórmula



en la que R es alquilo lineal de 8 a 15 átomos de carbono y M⁺ es un catión de solubilización, especialmente sodio, también es un tensioactivo aniónico comercialmente significativo.

25 Frecuentemente, tales alquilbencenosulfonatos lineales o alquilsulfato primario de la fórmula anterior, o una mezcla de los mismos serán el tensioactivo aniónico deseado y puede proporcionar del 75 hasta al 100% en peso de cualquier tensioactivo no jabonoso aniónico en la composición.

30 En algunas formas de esta invención, la cantidad de tensioactivo aniónico no jabonoso se encuentra en un intervalo de desde el 5 hasta el 20% en peso de la composición de la pastilla.

Los jabones para su uso según la invención son preferiblemente jabones de sodio derivados de ácidos grasos que se producen en la naturaleza, por ejemplo, los ácidos grasos de sebo de ternera.

35 Los compuestos de tensioactivo no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen en particular los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquilo, especialmente óxido de etileno.

40 Compuestos de tensioactivo no iónicos específicos son condensados de alquil (C₈₋₂₂)fenol-óxido de etileno, los productos de condensación de alcoholes primarios o secundarios C₈₋₂₀ alifáticos lineales o ramificados con óxido de etileno, y productos preparados mediante condensación de óxido de etileno con los productos de reacción de óxido de propileno y etilendiamina.

45 Especialmente preferidos son los etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente los alcoholes primarios y secundarios C₉₋₁₁ y C₁₂₋₁₅ etoxilados con un promedio de desde 5 hasta 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. En algunas pastillas de tratamiento para el lavado de ropa de esta invención, la cantidad de tensioactivo no iónico se encuentra en un intervalo de desde el 4 hasta el 40%, mejor del 4 o el 5 al 30% en peso de la pastilla completa.

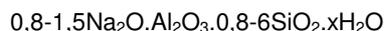
50 Muchos tensioactivos no iónicos son líquidos. Estos pueden absorberse sobre partículas de la composición.

Adyuvante de detergencia

55 Una composición que se usa en pastillas de la invención contendrá habitualmente desde el 5 hasta el 80%, más habitualmente del 15 al 60% en peso de adyuvante de detergencia. Esto puede proporcionarse completamente mediante materiales solubles en agua, o puede proporcionarse en gran parte o incluso totalmente mediante material insoluble en agua con propiedades de ablandamiento del agua. El adyuvante de detergencia insoluble en agua puede estar presente como del 5 al 80% en peso, mejor del 5 al 60% en peso de la composición.

60 Los aluminosilicatos de metales alcalinos están fuertemente favorecidos como adyuvantes insolubles en agua medioambientalmente aceptables para el lavado de material textil. Los aluminosilicatos de metales alcalinos (preferiblemente sodio) pueden ser o bien cristalinos o amorfos o bien mezclas de los mismos, que tienen la fórmula

general:



5 Estos materiales contienen algo de agua unida (indicada como $x\text{H}_2\text{O}$) y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones calcio de al menos 50 mg de CaO/g . Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 (en la fórmula anterior). Los materiales tanto amorfos como cristalinos pueden prepararse fácilmente mediante la reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. Adyuvantes de detergencia de intercambio iónico de aluminosilicato de sodio cristalinos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento GB 1429143 (Procter & Gamble). Los aluminosilicatos de sodio preferidos de este tipo son las zeolitas disponibles comercialmente bien conocidas A y X, la zeolita novedosa P descrita y reivindicada en el documento EP 384070 (Unilever) y mezclas de las mismas.

15 Cabe la posibilidad de que un adyuvante de detergencia insoluble en agua pueda ser un silicato de sodio estratificado tal como se describe en el documento US 4664839. NaSKS-6 es la marca comercial para un silicato estratificado cristalino comercializado por Hoechst (comúnmente abreviado como ASKS-6"). NaSKS-6 tiene la forma de morfología de $\delta\text{-Na}_2\text{SiO}_5$ de silicato estratificado. Puede prepararse mediante métodos tales como los descritos en los documentos DE-A-3417649 y DE-A-3742043. Pueden usarse otros de tales silicatos estratificados, tales como los que tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ en la que M es sodio o hidrógeno, x es un número desde 1,9 hasta 4, preferiblemente 2, e y es un número desde 0 hasta 20, preferiblemente 0.

25 Adyuvantes de detergencia inorgánicos que contienen fósforo solubles en agua, incluyen los ortofosfatos, metafosfatos, pirofosfatos y polifosfatos de metales alcalinos. Los ejemplos específicos de adyuvantes de fosfato inorgánicos incluyen tripolifosfatos, ortofosfatos y hexametrafosfatos de sodio y potasio.

30 Los adyuvantes solubles en agua sin fosforo pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los adyuvantes de detergencia inorgánicos que pueden estar presentes incluyen carbonato de metales alcalinos (generalmente sodio); mientras que los adyuvantes orgánicos incluyen polímeros de policarboxilato, tales como poliácridatos, copolímeros acrílicos/maleicos y fosfonatos acrílicos, policarboxilatos monoméricos tales como citratos, gluconatos, oxidisuccinatos, mono, di y trisuccinatos de glicerol, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, dipicolinatos e hidroxietiliminodiacetatos.

35 Al menos una fase (preferiblemente la segunda fase) de una pastilla de tratamiento para el lavado de ropa incluye preferiblemente polímeros de policarboxilato, más especialmente poliácridatos y copolímeros acrílicos/maleicos que pueden funcionar como adyuvantes de detergencia y también inhiben la deposición no deseada sobre el material textil de lavado del líquido de lavado.

Sistema de blanqueo

40 La pastillas según la invención pueden contener un sistema de blanqueo en al menos una fase de una pastilla, preferiblemente en la segunda fase. Este comprende preferiblemente uno o más compuesto de blanqueo basados en peróxidos, por ejemplo, persales inorgánicas o peroxiácidos orgánicos, que pueden emplearse conjuntamente con activadores para mejorar la acción de blanqueo a temperaturas de lavado bajas. Si cualquier compuesto de peróxígeno está presente, es probable que la cantidad se encuentre en un intervalo de desde el 10 hasta el 25% en peso de la composición.

50 Las persales inorgánicas preferidas son perborato de sodio monohidratado y tetrahidratado y percarbonato de sodio, ventajosamente empleados junto con un activador. Los activadores del blanqueo, también denominados precursores del blanqueo, se han descrito ampliamente en la técnica. Los ejemplos preferidos incluyen precursores de ácido peracético, por ejemplo, tetraacetiletildiamina (TAED), ahora en uso comercial ampliamente extendido conjuntamente con perborato de sodio; y precursores de ácido perbenzoico. Los activadores del blanqueo de fosfonio y amonio cuaternario dados a conocer en los documentos US 4751015 y US 4818426 (Lever Brothers Company) también son de interés. Otro tipo de activador del blanqueo que puede usarse, pero que no es un precursor del blanqueo, es un catalizador de metales de transición tal como se da a conocer en los documentos EP-A-458397, EP-A-458398 y EP-A-549272. Un sistema de blanqueo también puede incluir un estabilizador del blanqueo (secuestrante de metales pesados) tal como etilendiaminotetrametilenfosfonato y dietilendiaminopentametilenfosfonato.

60 Tal como se indicó anteriormente, si un blanqueador está presente y es un blanqueador de peróxígeno inorgánico soluble en agua, la cantidad bien puede ser de desde el 10% hasta el 25% en peso de la composición.

Otros componentes de detergente

65 Las pastillas de tratamiento para el lavado de ropa de la invención también pueden contener (preferiblemente en la segunda fase) una de las enzimas de detergencia bien conocidas en la técnica por su capacidad para degradar y ayudar en la eliminación de diversas suciedades y manchas. Las enzimas adecuadas incluyen las diversas

proteasas, celulasas, lipasas, amilasas y mezclas de las mismas, que están diseñadas para eliminar una variedad de suciedades y manchas de los materiales textiles. Ejemplos de proteasas adecuadas son Maxatase (marca comercial) suministrada por Gist-Brocades N.V., Delft, Holanda, y Alcalase (marca comercial) y Savinase (marca comercial) suministradas por Novo Industri A/S, Copenhague, Dinamarca. Las enzimas de detergencia se emplean comúnmente en forma de gránulos o materiales granulados, opcionalmente con un recubrimiento protector, en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 3,0% en peso de la composición; y estos gránulos o materiales granulados no presentan problemas con respecto a la compactación para formar una pastilla.

Las pastillas de tratamiento para el lavado de ropa de la invención también pueden contener (preferiblemente en la segunda fase) un agente que fluoresce (abrillantador óptico), por ejemplo, Tinopal (marca comercial) DMS o Tinopal CBS disponible de Ciba-Geigy AG, Basilea, Suiza. Tinopal DMS es 4,4'-bis-(2-morfolino-4-anilino-s-triazin-6-ilamino)estilbendisulfonato de disodio; y Tinopal CBS es 2,2'-bis-(fenil-estiril)disulfonato de disodio. Ventajosamente se incluye un material antiespumante (preferiblemente en la segunda fase), especialmente si una pastilla de tratamiento para el lavado de ropa está prevista principalmente para su uso en lavadoras automáticas de tipo tambor de carga frontal. Los materiales antiespumantes adecuados están habitualmente en forma granular, tal como los descritos en el documento EP 266863A (Unilever). Tales gránulos antiespumantes comprenden normalmente una mezcla de aceite de silicona, vaselina, sílice hidrófoba y fosfato de alquilo como material activo antiespumante, absorbido sobre un material portador inorgánico basado en carbonato soluble en agua poroso. Los gránulos antiespumantes pueden estar presentes en una cantidad de hasta el 5% en peso de la composición.

También puede ser deseable que una pastilla de tratamiento para el lavado de ropa de la invención incluya una cantidad de un silicato de metales alcalinos, particularmente orto, meta o disilicato de sodio. La presencia de tales silicatos de metales alcalinos a niveles, por ejemplo, del 0,1 al 10% en peso, puede ser ventajosa proporcionando protección frente a la corrosión de partes metálicas de lavadoras, además de proporcionar alguna medida de la adyuvancia y obtención de beneficios de procesamiento en la fabricación del material particulado que se compacta para dar pastillas.

Una pastilla para el lavado de material textil generalmente no contendrá más del 15% en peso de silicato. Preferiblemente, el silicato está presente en la segunda fase de la pastilla.

Componentes adicionales que pueden emplearse opcionalmente en una fase de una pastilla de tratamiento para el lavado de ropa de la invención (preferiblemente la segunda fase) incluyen agentes antirredeposición tales como carboximetilcelulosa de sodio, polivinilpirrolidona de cadena lineal y los éteres de celulosa tales como metilcelulosa y etilhidroxietilcelulosa, agentes suavizantes de material textil; secuestrantes de metales pesados tales como EDTA; perfumes; y colorantes o motas coloreadas.

Componentes adicionales que pueden usarse opcionalmente en pastillas de la invención, preferiblemente en la segunda fase, son adyuvantes de dispersión. Ejemplos de adyuvantes de dispersión adecuados son polímeros que se hinchan en agua (por ejemplo SCMC), materiales altamente solubles (por ejemplo citrato de sodio, carbonato de potasio o acetato de sodio) o tripolifosfato de sodio con preferiblemente al menos el 40% de la forma de fase I anhidra.

Tamaño y distribución de partícula

La segunda fase de pastilla de tratamiento para el lavado de ropa de esta invención, es preferiblemente una matriz de partículas compactadas. Preferiblemente, la composición de material particulado tiene un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 200 hasta 2000 μm , más preferiblemente desde 250 hasta 1400 μm . Las partículas finas, más pequeñas de 180 μm o 200 μm pueden eliminarse tamizando antes de la preparación de las pastillas, si se desea, aunque se ha observado que esto no siempre es esencial.

Aunque la composición de material particulado de partida en principio puede tener cualquier densidad aparente, la presente invención es especialmente relevante para pastillas preparadas compactando polvos de densidad aparente relativamente alta, debido a su mayor tendencia a presentar problemas de disgregación y dispersión. Tales pastillas tienen la ventaja de que, en comparación con una pastilla derivada de un polvo de baja densidad aparente, una dosis dada de composición puede presentarse como una pastilla más pequeña.

Por tanto, la composición de material particulado de partida puede tener de manera adecuada una densidad aparente de al menos 400 g/litro, preferiblemente al menos 500 g/litro, y tal vez al menos 600 g/litro.

La maquinaria de preparación de pastillas que puede llevar a cabo la fabricación de pastillas de la invención se conoce, están disponibles por ejemplo prensas de pastillas adecuadas de Fette y de Korch.

La preparación de pastillas puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura por encima de la ambiental que puede permitir que se logre la resistencia adecuada con menos presión aplicada durante la compactación. Con el fin de llevar a cabo la preparación de pastillas a una temperatura que está por encima de la ambiental, la composición de material particulado se suministra preferiblemente a la maquinaria de preparación de

pastillas a una temperatura elevada. Por supuesto esto suministrará calor a la maquinaria de preparación de pastillas, pero la maquinaria puede calentarse también de otra manera.

5 El tamaño de una pastilla oscilará de manera adecuada desde 10 hasta 160 gramos, preferiblemente desde 15 hasta 60 g, dependiendo de las condiciones del uso previsto, y de si representa una dosis de una carga promedio en una lavadora de material textil o lavavajillas o una parte fraccionaria de una dosis de este tipo. Las pastillas pueden ser de cualquier conformación. Sin embargo, para facilidad de envasado son preferiblemente bloques de sección transversal sustancialmente uniforme, tal como cilindros o cuboides. La densidad global de una pastilla se encuentra preferiblemente en un intervalo de desde 1040 ó 1050 gm/litro hasta 1600 gm/litro. La descripción anterior de la pastilla se ha facilitado con referencia a una pastilla constituida por una o dos fases. Sin embargo, se entenderá que cada una de las fases puede componerse de un número limitado de regiones diferenciadas.

15 Las pastillas de tratamiento para el lavado de ropa de la invención pueden fabricarse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo la preparación previa de la fase blanda por ejemplo mediante extrusión o moldeado por fusión seguido por ensamblaje de la fase blanda y las otras fases de la pastilla. Además, la segunda fase de material particulado comprimido puede prepararse previamente seguido por preparación *in situ* de la fase blanda por ejemplo moldeando, recubriendo o pulverizando, o ensamblaje de dicha fase comprimida con una fase blanda preparada por separado. Condiciones de procesamiento típicas para preparar la fase blanda o la fase comprimida se dan a conocer por ejemplo en los documentos tal como se describió anteriormente.

20 La invención se entenderá más claramente a partir de la siguiente descripción de algunas de las realizaciones de la misma, facilitadas sólo a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

25 la figura 1 es una vista en planta desde la base de un envase de pastillas según la invención;

la figura 2 es una vista en perspectiva del envase de la figura 1.

30 En referencia a la figura 1, se ilustra un envase 1 de envoltura horizontal continua que contiene un par de pastillas 3 para el lavado de ropa. El envase 1 de envoltura horizontal continua comprende una bolsa de película de plástico tubular que tiene un sello 5 longitudinal y sellos 7 de extremo transversales.

El sello 5 longitudinal está unido en ambos lados mediante tiras longitudinales de adhesivo 9 (no mostrado en la figura 2).

35 Las pastillas 3 comprenden dos fases diferenciadas: una fase 13 blanda y una fase 11 sólida.

La fase 11 sólida comprende material particulado compactado. La fase blanda es un gel translúcido.

40 Las pastillas 3 están orientadas dentro el envase 1 de modo que están adyacentes a las tiras 9 de adhesivo y sello longitudinal. De esta manera, las tiras recogen cualquier residuo y/o polvo fino que se erosiona/rompe de la fase sólida (durante el envasado y el transporte) e impide que se adhiera a la fase 13 blanda.

45 El adhesivo se usa en la formación del envase de envoltura horizontal continua. De esta manera no es necesaria una etapa de aplicación de adhesivo extra en el procedimiento de fabricación del envase de envoltura horizontal continua. El procedimiento comprende esencialmente la formación de un tubo de película a partir de una tira de película de plástico que se envuelve y se sella longitudinalmente. Entonces se llena el tubo secuencialmente (con pastillas), se sella transversalmente y se corta para proporcionar envases individuales.

50 Con la invención, el sello longitudinal se forma usando un adhesivo sensible a la presión aplicado en una amplia banda longitudinalmente a la tira de película. La banda 9 adhesiva es lo suficientemente ancha de manera que tras formarse el sello 5 longitudinal (fin), el sello 5 se rodea en cada lado por adhesivo 9.

Los sellos transversales también se forman por el adhesivo.

55 En una realización alternativa, los sellos del envase podrían formarse termosellando y aplicando el adhesivo antes del procedimiento de sellado.

Puede haber una combinación de termosellado/sellado con adhesivo por ejemplo sellado con adhesivo longitudinal y termosellado transversal.

60 Una formulación de pastilla de tratamiento para el lavado de ropa a modo de ejemplo es tal como sigue:

Se preparó un polvo de detergente de la siguiente composición:

65 Se preparó un polvo de base de detergente, que incorpora tensioactivos orgánicos, un pequeño porcentaje de acetato de sodio trihidratado cristalino y zeolita MAP usando tecnología de granulación conocida. Tenía la siguiente

ES 2 448 841 T3

composición, mostrada como partes en peso.

Componente	Partes en peso
Alquilbencenosulfonato de sodio lineal	20,85
Tensioactivo no iónico (alcohol graso ramificado C13-15- 3EO)	3,07
Tensioactivo no iónico (alcohol graso ramificado C13-15 -7EO)	5,98
Jabón	1,62
Zeolita A24	46,70
Acetato de sodio trihidratado	5,92
Carbonato de sodio	6,60
Carboximetilcelulosa de sodio (SCMC)	0,64
Humedad adicional y componentes minoritarios	8,50
Total	100

- 5 La cantidad de zeolita MAP (zeolita A24) en la tabla anterior es la cantidad que estaría presente si fuera anhidra. Su pequeño contenido de humedad acompañante está incluido como parte de la humedad y componentes minoritarios. El polvo de base y otros componentes se mezclaron entre sí tal como se indica en la siguiente tabla.

Comp. A.

Polvo de base, como anteriormente	57,18
Antiespumante (1)	2,30
Agente que fluoresce (2)	1,59
Percarbonato de sodio	19,23
TAED (3)	6,48
Disilicato de sodio	4,07
Polímero de liberación de suciedad (4)	1,40
Copolímero acrílico/maleico (5)	1,53
EDTM fosfonato 0,95 Motas coloreadas	1,77
Disgregante de hinchamiento celulósico (6)	3,50
Total	100

En el que:

- 10 (1) El antiespumante es el 17% en peso de aceite de silicona, el 71% en peso de carbonato de sodio y el resto vaselina y éster de fosfato.
- (2) El agente que fluoresce es el 9,9% el peso de agente que fluoresce y el 82,5% en peso de carbonato de sodio siendo el resto componentes minoritarios
- 15 (3) TAED es el 83% en peso de TAED en el 9% en peso de sulfato de sodio siendo el resto componentes minoritarios.
- (4) El polímero de liberación de suciedad es el 18% en peso de polímero de liberación de suciedad, el 44% en peso de zeolita MAP, el 21% en peso de carbonato de sodio y componente minoritarios
- (5) El polímero acrílico/maleico es Sokolan CP5 de BASE (91% en peso activo) (6) El disgregante de hinchamiento celulósico (Arbocel de Rettenmaier)
- 20 La fase sólida se preparó mezclando los componentes (excepto el disgregante de hinchamiento celulósico) y finalmente añadiendo el disgregante de hinchamiento celulósico.
- 25 La fase sólida se preparó en una prensa de preparación de pastillas Graseby Specaca a escala de laboratorio; y tenía una resistencia (expresada en lo que se refiere al esfuerzo de rotura diametral) de aproximadamente 25 kPa. El esfuerzo diametral se define como $DFS=2 \cdot F_{\text{máx}} / (\pi \cdot D \cdot t)$ siendo $F_{\text{máx}}$ la resistencia de la pastilla expresada como la fuerza requerida para romper una pastilla cuando se aplica sobre su circunferencia. D el diámetro de la pastilla y t su grosor.
- 30 Una segunda formulación de fase sólida a modo de ejemplo es exactamente igual a la formulación anterior, excepto porque el nivel del disgregante de hinchamiento celulósico es del 1,75% en peso (y el polvo de base se aumenta hasta el 58,93% en peso de la formulación final).

Se prepararon partes blandas o semisólidas de la siguiente composición:

<i>Componente</i>	<i>Partes de la composición en peso</i>
Na-las	57,5
No iónico (Lutensil AO5)	46,1
Jabón (Pristerene4916)*	5
Dipropilenglicol	30
Disolvente, agua	10,7

Notas: * es un jabón C16-C18

5 Se calentó la mezcla de composición de parte semisólida hasta 80°C y se moldeó en moldes y se enfrió hasta 20°C para formar partes blandas y semisólidas, de 5 gramos, firmes, de 32 mm de diámetro y 6 mm de altura.

10 Las pastillas de múltiples capas se preparan mediante la compresión previa de 25 gramos de la composición en polvo en una matriz de 45 mm de diámetro a 4 kN/cm², seguido por adherencia de una parte blanda y semisólida en la parte superior de la capa comprimida seguido por una etapa de compresión final a 0,1 kN/cm². Durante la etapa de compresión final, la parte blanda y semisólida fluye mediante las fuerzas de compactación para formar una capa blanda semisólida de 3,4 mm adherida a la parte superior de la capa de material particulado comprimido.

15 Tras la etapa de compresión final, el esfuerzo de rotura diametral de la segunda fase sólida todavía es menor de 30 kPa.

Se realizaron pruebas de sacudida de pastilla (tal como se describe a continuación) en diversas construcciones de envoltura horizontal continua:

20

- A Envoltura horizontal continua termosellada (ejemplo comparativo)
- B Envoltura horizontal continua sellada en frío metalizada, con adhesivo
- C Envoltura horizontal continua sellada en frío transparente, con adhesivo

- A' Envoltura horizontal continua termosellada (ejemplo comparativo)
- B' Envoltura horizontal continua sellada en frío metalizada, con adhesivo
- C' Envoltura horizontal continua sellada en frío transparente, con adhesivo

Cada envoltura horizontal continua contenía dos pastillas de tratamiento para el lavado de ropa que tenían una composición según la formulación a modo de ejemplo descrita anteriormente. Se colocaron las pastillas una junto a la otra dentro del envase.

25

A, B y C contenían pastillas orientadas de manera que la fase sólida de las pastillas estuviera adyacente al sello longitudinal y las tiras de adhesivo.

30 A', B' y C' contenían pastillas orientadas de manera que la fase blanda de las pastillas estuviera adyacente al sello longitudinal y las tiras de adhesivo.

Prueba de sacudida de pastilla

La prueba se componía de las etapas de:

35

i) fijar la envoltura horizontal continua entre dos pinzas a una distancia de 10,5 cm; y

ii) sacudir la envoltura horizontal continua con las pastillas a una velocidad fija de 240 golpes por minuto y una amplitud de 2,5 cm durante uno o dos minutos.

40

Los resultados de la prueba de sacudida de pastilla fueron los siguientes:

	Construcción de envoltura horizontal continua y orientación de la pastilla	Resultados
A*	envoltura horizontal continua termosellada fase sólida adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	En el plazo de algunos segundos se liberaron componentes finos. Estos se depositaron sobre la fase blanda de la pastilla.
B	envoltura horizontal continua sellada en frío metalizada fase sólida adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	Se liberó una cantidad más pequeña de componentes finos durante la sacudida, en comparación con A, debido al hecho de que las pastillas están más unidas a la envoltura horizontal continua. La mayoría llegó a unirse al sello longitudinal de unión adhesiva. Muy pocos componentes finos se depositaron sobre la fase blanda de la pastilla
C	envoltura horizontal continua sellada en frío transparente fase sólida adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	Se liberó una cantidad más pequeña de componentes finos durante la sacudida, en comparación con A, debido al hecho de que las pastillas están más unidas a la envoltura horizontal continua. La mayoría llegó a unirse al sello longitudinal de unión adhesiva. Muy pocos componentes finos se depositaron sobre la fase blanda de la pastilla.
A**	envoltura horizontal continua termosellada fase blanda adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	En el plazo de algunos segundos se liberaron componentes finos. Estos se depositaron sobre la fase blanda de la pastilla.
B'	envoltura horizontal continua sellada en frío metalizada fase blanda adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	Se depositaron ligeramente más componentes finos sobre el borde de la fase blanda de la pastilla en comparación con B. Todavía significativamente menor que A y A'.
C'	envoltura horizontal continua sellada en frío transparente fase blanda adyacente al sello longitudinal de la envoltura horizontal continua	Se depositaron ligeramente más componentes finos sobre el borde de la fase blanda de la pastilla en comparación con C. Todavía significativamente menor que A y A'.

*ejemplos comparativos

5 La prueba de sacudida de pastilla demuestra que las envolturas horizontales continuas selladas en frío con adhesivo, ejemplos B, C, B' y C', son más eficaces en la reducción de la cantidad de componentes finos visibles depositados sobre la fase blanda de la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa en comparación con envolturas horizontales continuas termoselladas, ejemplos comparativos A y A'.

10 En uso, el envase que contiene las pastillas de tratamiento para el lavado de ropa que se corresponde con una dosis unitaria (no mostrado) se abre rasgándolo y las pastillas se liberan en el interior de la lavadora.

Puede usarse un dispositivo de dispensación, tal como una bolsa de red.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa en combinación con un envase en las que la una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa están envasadas individualmente o en grupos que se corresponden con una dosis unitaria;
- 10 i) teniendo la una o más pastillas de tratamiento para el lavado de ropa una pluralidad de fases diferenciadas con composiciones distintas, en las que al menos una primera fase de la(s) pastilla(s) es una fase blanda que tiene una superficie exterior y al menos una segunda fase de la(s) pastilla(s) es una fase sólida que comprende material particulado compactado y que tiene un esfuerzo de rotura diametral [DFS] de 10-40 kPa en el que el esfuerzo de rotura diametral se define como $DFS = 2 \cdot F_{m\acute{a}x} / (\pi \cdot D \cdot t)$ siendo $F_{m\acute{a}x}$ la resistencia de la pastilla expresada como la fuerza requerida para romper una pastilla cuando se aplica sobre su circunferencia; siendo D el diámetro de la pastilla y t su grosor; y
- 15 ii) comprendiendo el envase una superficie interior, portando al menos una región un adhesivo.
- 20 2. Combinación según la reivindicación 1, en la que la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa limpia, suaviza o da frescor a los materiales textiles de lavado.
3. Combinación según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la segunda fase de la pastilla de tratamiento para el lavado de ropa es una capa de material particulado compactado.
- 25 4. Combinación según cualquier reivindicación anterior, en la que la(s) región/regiones de adhesivo se localiza(n) adyacente(s) a la fase sólida.
5. Combinación según cualquier reivindicación anterior, en la que el envase comprende un sello longitudinal unido sobre al menos un lado mediante la o cada región de adhesivo.
- 30 6. Combinación según cualquier reivindicación anterior, en la que el envase comprende sellos de extremo transversales, estando unido al menos uno de ellos sobre al menos un lado mediante la o cada región de adhesivo.

Fig.1.

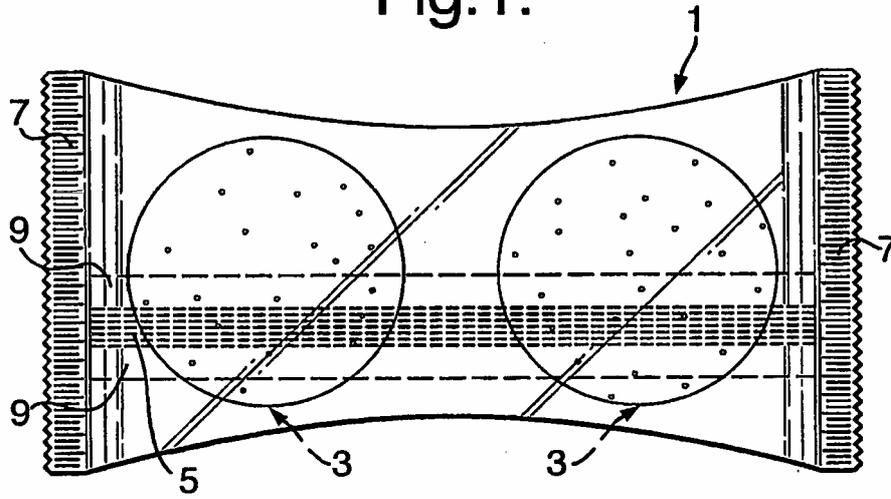


Fig.2.

