

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 119**

51 Int. Cl.:

A61L 9/12 (2006.01)

A61L 9/03 (2006.01)

A01M 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2011 PCT/US2011/046259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12018809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2011 E 11749996 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2600907**

54 Título: **Sistema para emitir consistentemente un material volátil**

30 Prioridad:

02.08.2010 US 369976 P

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**S.C. JOHNSON & SON, INC. (100.0%)
1525 Howe Street, MS 077
Racine, WI 53403-2236, US**

72 Inventor/es:

**SHARMA, NITIN;
TASZ, MACIEJ K. y
JONES, ROSS PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 622 119 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

Sistema para emitir consistentemente un material volátil

Referencia sobre investigación o desarrollo financiado por el gobierno federal

No aplica

5 Listado secuencial

No aplica

Campo de la descripción

10 La presente descripción se refiere en general a recargas para dispensadores de material volátil y, más particularmente, a recargas que tienen un recipiente con un material volátil dispuesto en el mismo y una mecha en contacto con el material volátil.

Antecedentes de la descripción

Los dispositivos que liberan vapores en el aire son bien conocidos en la técnica. Generalmente, el propósito de tales dispositivos es desodorizar, desinfectar o añadir fragancia positiva al aire ambiente, o distribuir repelentes de insectos o insecticidas en el aire para matar o repeler plagas no deseadas.

15 Se han empleado varios tipos de dispositivos para dispensar vapores en el aire. Por ejemplo, se conocen dispositivos dispensadores pasivos, en los que se proporciona un material volátil en forma de gel, líquido o sólido dentro de un recipiente. El material volátil se difunde en la atmósfera circundante y la difusión puede ser asistida mediante el flujo de aire natural dentro del entorno. Se puede incluir un respiradero ajustable en tales dispositivos dispensadores pasivos para aumentar y disminuir la cantidad de material volátil emitida desde los dispositivos dispensadores pasivos. También se han empleado recipientes de aerosol para expulsar gotitas de material volátil desde un recipiente presurizado hacia una atmósfera circundante al activarse un disparador.

20 Otros dispositivos han utilizado dispositivos mecánicos o eléctricos para dispersar materiales volátiles en la atmósfera. Por ejemplo, algunos dispositivos incluyen un cable y enchufe que se extienden desde el dispositivo, un enchufe que se extiende directamente desde el dispositivo y/o baterías, a elementos de alimentación del dispositivo. Tales dispositivos accionados pueden incluir uno o más calentadores, ventiladores, accionadores piezoeléctricos u otros medios, o una combinación de los mismos mediante la cual se dispensa el material volátil desde el dispositivo.

25 Un tipo de dispensador de emisión de material volátil accionado incluye una carcasa y uno o más calentadores y/o ventiladores dispuestos dentro de la carcasa para dispensar un material volátil líquido. El material volátil líquido se dispone dentro de una recarga que tiene un recipiente para contener el material volátil y una mecha en contacto con el material volátil líquido y que se extiende fuera del recipiente. La mecha se dispone adyacente al calentador y/o ventilador cuando la recarga se inserta en el dispensador. Tales dispensadores accionados se pueden accionar mediante baterías o pueden incluir un enchufe eléctrico que se extienda desde los mismos y que pueda insertarse en un enchufe eléctrico convencional para alimentarlos.

30 Los materiales volátiles en forma de fragancias se utilizan frecuentemente con dispensadores que emplean calentadores. Las fragancias generalmente consisten en una serie de componentes, combinados en proporciones particulares para dar un olor o carácter general deseado. Lograr este carácter durante la emisión de una fragancia particular requiere liberar los componentes a velocidades y en proporciones que coincidan con sus proporciones en la fragancia original. Esto es mucho más fácil decirlo que hacerlo. En la práctica, los componentes de la fragancia tienen volatilidades diferentes en los que la volatilidad se cuantifica mediante una presión parcial de un vapor saturado para cada componente. Cuanto mayor es la presión parcial, mayor es la velocidad a la que se liberan las moléculas de una superficie del líquido por evaporación. Por lo tanto, los dispensadores que emplean evaporación tienden a emitir los componentes más volátiles en una proporción mayor que los componentes menos volátiles, de modo que el carácter de la fragancia emitida en cualquier momento dado no es lo que se pretendía (en las proporciones originales). Esta evaporación de los componentes más volátiles a una mayor velocidad también cambia la composición global de la fragancia en el tiempo, por lo que continuamente cambia la composición de la fragancia que queda en la recarga (en oposición a la composición de la fragancia original).

35 Se produce un proceso llamado fraccionamiento dentro de la mecha en la que, a lo largo del tiempo, el fraccionamiento reduce la concentración de los componentes de la fragancia de alta volatilidad y aumenta la concentración de los componentes de la fragancia de baja volatilidad en una superficie de emanación (presumiblemente una punta de una mecha y/o una superficie externa de la mecha que se expone al aire ambiente) y puede conducir a la composición de vapor que coincide con la composición de fragancia original. En muchos dispensadores, este proceso es demasiado lento para ser eficaz. En otras palabras, el fraccionamiento toma muchos días, pero en los primeros días de uso, se emite una cantidad excesiva de los componentes de alta volatilidad, lo que resulta en un cambio en la composición de la fragancia en la recarga antes de que se establezca el

fraccionamiento. El fraccionamiento no se equilibra con la composición de la fragancia cambiante en la recarga, dando lugar de esta manera a que las composiciones de la fragancia y el vapor varíen constantemente con el tiempo.

5 El documento US 2005/247802, en el que se basa la parte de pre-caracterización de la reivindicación 1, muestra un sistema para emitir un material volátil que incluye un tanque que contiene el material volátil y una mecha en contacto con el material volátil y que se extiende fuera del tanque. Se describen diversos factores que disminuyen la cantidad de filtración del dispositivo basado en mecha cuando se vuelca. La resistencia al flujo a través de la mecha se incrementa al: aumentar la viscosidad del líquido, aumentar la longitud de la mecha, disminuir la porosidad de la mecha, disminuir el radio de los poros de la mecha y/o disminuir el radio de la mecha. Con el fin de compensar el
10 aumento de la resistencia al flujo, se describe que la liberación se puede aumentar al aumentar el área superficial total de la mecha expuesta al aire ambiente, lo que aumenta la porosidad de la mecha y/o aumenta la presión de vapor del líquido.

Compendio

15 La presente invención proporciona un sistema como se define en la reivindicación 1 a continuación. Las características opcionales se exponen en las reivindicaciones dependientes a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en alzado frontal esquemática de una recarga que tiene una mecha que está sometida a calor;

Las FIGS. 2A-2G son vistas en sección transversal de diversas realizaciones de mechas;

20 Las FIGS. 3A-3C son vistas isométricas de realizaciones alternativas de mechas;

Las FIGS. 4A y 4B son gráficos que representan una evolución del fraccionamiento en una mecha recta con un material volátil que tiene tres componentes de fragancia;

Las FIGS. 5A y 5B son gráficos que representan la evolución en el tiempo para el ejemplo de las FIGS. 4A y 4B;

25 Las FIGS. 6A y 6B son gráficos que representan una evolución del fraccionamiento en una mecha recta con un material volátil que tiene tres componentes de fragancia;

Las FIGS. 7A y 7B son gráficos que representan la evolución en el tiempo para el ejemplo de las FIGS. 6A y 6B;

La FIG. 7C es un gráfico que representa un volumen de cada uno de los componentes de fragancia de las FIGS. 6A y 6B en función del tiempo y con relación a su volumen inicial;

La FIG. 8 es un esquema de un dispensador de material volátil;

30 Las FIGS. 9A-9C representan distribuciones de número de Peclet y medios armónicos para tres regímenes de fraccionamiento;

La FIG. 10 es un gráfico que representa un tiempo de estabilización adimensional frente al número de Peclet promedio para una mecha recta (línea continua) y una mecha de perfil exponencial (línea discontinua);

35 La FIG. 11 es un gráfico que resume cómo los parámetros de rendimiento de un sistema dispensador de material volátil dependen de los parámetros de diseño del mismo;

La FIG. 12 es una vista en alzado frontal esquemática de una recarga y las dinámicas de fluido en la misma;

La FIG. 13 es un gráfico que representa una gráfica del contorno del número de Peclet frente a la temperatura y el espesor de la capa de contorno;

40 La FIG. 14 es un gráfico que representa una gráfica del contorno de la velocidad de salida frente al área de la punta y el número de Peclet, que muestra los intervalos permitidos para cada una de las dos fragancias;

La FIG. 15 es un gráfico que representa una gráfica del contorno de la velocidad de salida frente al área de la punta y el número de Peclet, que muestra dos métodos para variar la velocidad de salida;

Las FIGS. 16A-16C son representaciones esquemáticas de un método para controlar mecánicamente el espesor de la capa de contorno;

45 La FIG. 17 es un gráfico que representa las volatilidades de alcanos con 8, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono;

La FIG. 18 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para una mecha recta con convección forzada,

La FIG. 19 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para una mecha recta con convección forzada, en la que se ha abandonado un requisito de tiempo de respuesta;

La FIG. 20 es un gráfico que representa la temperatura frente al espesor de la capa de contorno para un dispositivo accionado mediante convección libre;

5 La FIG. 21 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para una mecha recta con convección libre;

La FIG. 22 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para una mecha cónica con convección forzada;

10 La FIG. 23 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para una mecha cónica con convección libre;

La FIG. 24 es una vista isométrica inferior de una mecha que tiene una alimentación capilar que alimenta una mecha hemisférica sinterizada;

La FIG. 25 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para la mecha de la FIG. 24 con convección forzada;

15 La FIG. 26 es un gráfico que representa el área de la punta frente al número de Peclet para la mecha de la FIG. 24 con convección libre;

La FIG. 27 representa una mecha que tiene un vástago generalmente cilíndrico y una superficie de evaporación en forma de disco;

20 La FIG. 28 es un gráfico que representa la masa perdida durante un periodo de aproximadamente 3 horas para tres muestras de la mecha de la FIG. 27;

Las FIGS. 29A y 29B son un gráfico que representa la pérdida de masa durante un período de aproximadamente 10 horas para sólo dos de las mechas de muestra trazadas en la FIG. 28 y una curva de mejor ajuste para tales mechas, con la FIG. 29B que también muestra diversos parámetros utilizados para calcular una pérdida de masa total prevista, en cualquier periodo de tiempo dado;

25 La FIG. 30 representa una mecha que tiene un vástago generalmente cilíndrico;

La FIG. 31 es un gráfico que representa la pérdida de masa durante un periodo de tiempo de aproximadamente 3 horas para tres muestras de la mecha de la FIG. 30;

La FIG. 32 es una gráfica que representa la pérdida de masa durante un periodo de aproximadamente 10 horas para sólo dos de las mechas de muestra trazadas en la FIG. 31 y una curva de mejor ajuste para tales mechas;

30 La FIG. 33 es una representación esquemática de una mecha generalmente plana que tiene una superficie de evaporación;

La FIG. 34 es un sistema para evaporar un material volátil de la mecha de la FIG. 34; y

La FIG. 35 es un gráfico que representa una constante de tiempo frente a una velocidad de evaporación en estado estacionario para las mechas de las FIGS. 27, 30 y 33.

35 Se harán evidentes otros aspectos y ventajas de la presente descripción tras la consideración de la siguiente descripción detallada, en la que estructuras similares tienen números de referencia similares.

Descripción detallada

40 La presente descripción se dirige a recargas para contener materiales volátiles. Aunque la presente descripción se puede realizar de muchas formas diferentes, se discuten en la presente memoria varias realizaciones específicas con el entendimiento de que la presente descripción debe considerarse solamente como una ejemplificación de los principios de la descripción, y que no se pretende limitar la descripción de las realizaciones ilustradas.

45 Además, el uso del término fragancia en la presente memoria no restringe la presente descripción únicamente a fragancias. En particular, los principios de la presente descripción se aplican a cualquier material volátil emitido a través de una mecha por evaporación. Ejemplos de materiales volátiles incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, un limpiador, un insecticida, un repelente de insectos, un atrayente de insectos, un inhibidor de moho o moho, una fragancia, un desinfectante, un purificador de aire, un aroma de aromaterapia, un antiséptico, un material volátil de fragancia positiva, un ambientador de aire, un desodorizador, o similar, y combinaciones de los mismos. Los aditivos se pueden incluir en el material volátil, tales como, por ejemplo, fragancias y/o conservantes.

La presente descripción proporciona un dispensador de material volátil basado en mecha en el que se produce el fraccionamiento con suficiente velocidad para emitir el material volátil con una composición de vapor consistente en el tiempo que coincide con una composición del material volátil inicial (antes de que se haya emitido cualquier material volátil de la misma). La velocidad de fraccionamiento se mide mediante una cantidad adimensional, un número de Peclet, que es una función de: (1) la geometría de la mecha, (2) una volatilidad de los componentes de la fragancia del material volátil y (3) un flujo de aire que dispersa un vapor (del material volátil) emitido por el dispensador.

Geometría de la mecha

Una recarga 48 de la presente descripción incluye una mecha 50 que tiene una estructura generalmente porosa que se dispone dentro de un recipiente o botella 52, como se ve en la FIG. 1, y en contacto con un material volátil 53 en su interior. La mecha 50 se extiende fuera de la botella 52 y termina en una superficie de emanación 54 que incluye una o más superficies de la mecha 50, en la que el material volátil 53 fluye a través de la mecha 50 a la superficie de emanación 54 por acción capilar. Los vapores 55 del material volátil se generan en la superficie de emanación 54 y, cuando los vapores se liberan de la superficie de emanación 54, el material volátil en la superficie de emanación 54 se rellena mediante el flujo de la botella 52. Este flujo define un eje de flujo geométrico 56 para la mecha 50 y se define una sección transversal 58 de mecha como la zona que es generalmente ortogonal al eje de flujo 56. El material volátil 53 tiene una composición de botella o recarga inicial antes de que se haya retirado cualquier material volátil de la recarga 48. Una composición de vapor es una composición del vapor que se emite desde la superficie de emanación 54. Un objetivo de la presente descripción es mantener la composición de vapor lo más cerca posible de la composición de botella inicial y evitar que la composición de botella inicial cambie con el tiempo.

Las FIGS. 2A-2G representan secciones transversales de diversas geometrías de mecha, en las que tales secciones transversales se toman a lo largo de un plano que contiene el eje 56 de flujo. Cada una de las mechas 50 incluye una superficie de emanación 54 en un(os) extremo(s) de las mismas. Las flechas en cada mecha 50 representan vectores de velocidad de flujo, en los que las flechas más pequeñas representan una velocidad inferior y las flechas más grandes representan una velocidad más alta. Las líneas discontinuas son las secciones transversales 58, en las que las secciones transversales son ortogonales al eje 56 de flujo. La FIG. 2A representa una mecha recta 50, la FIG. 2B muestra una mecha cónica 50 que tiene una velocidad de flujo que cae a medida que aumenta el área de la sección transversal de la mecha 50 y la FIG. 2C ilustra una mecha 50 que tiene una sección recta 70 y una sección 72 cónica o en forma de hongo, en la que se curvan una superficie de emanación 54 y una sección transversal 58 de la sección cónica 72. Se representa una mecha recta 50 que tiene una superficie de emanación 54 sobre más de un lado de la misma en la FIG. 2D, en la que el flujo se curva en diferentes direcciones en una sección transversal 58 más alta cerca de la superficie de emanación 54. Aún más, la FIG. 2E representa una mecha curvada 50 que tiene vectores variables de velocidad de flujo y la FIG. 2F ilustra la mecha 50 con piezas paralelas 74, en la que una sección transversal total 58 de la mecha 50 se toma como la unión de la sección transversal 58 a través de cada pieza 74. Finalmente, La FIG. 2G muestra una mecha con una sección recta 76 y una sección ramificada 78, en la que la sección transversal total 58 de la sección ramificada 78 se toma como la unión de la sección transversal a través de cada rama. Otros diseños de mecha incluyen una geometría de mecha tridimensional, por ejemplo, al tomar cualquiera de las secciones transversales de las FIGS. 2A-2G y extrudirlas fuera de la página (véase la FIG. 3A, en la que se ha alargado la FIG. 2B) o al girarlas (véase la FIG. 3B, en la que la FIG. 2C se ha girado 180 grados), o al utilizar cualquiera de las dos secciones mostradas en las FIGS. 2A-2G en planos ortogonales (véase la FIG. 3C, en la que se han combinado 3 secciones de la FIG. 2G).

Física del fraccionamiento: Flujo frente a Difusión

Dos procesos regulan la distribución de componentes de fragancia en la mecha: (1) un flujo inducido por la pérdida de fragancia en una punta de la mecha por evaporación, que ocurre en la dirección del eje de flujo 56 de las FIGS. 2A-2G, y (2) la difusión mutua de los componentes de fragancia dentro de la mecha, en la que la difusión es un movimiento de los componentes de fragancia en múltiples direcciones a través de la mecha debido a un movimiento térmico, aleatorio, de las moléculas. La difusión da como resultado la uniformización de la composición del material volátil. El fraccionamiento se produce cerca de la punta de la mecha debido a una competencia entre estos dos procesos. Las FIGS. 4A y 4B ilustran cómo se produce el fraccionamiento y evoluciona con el tiempo. En un primer ejemplo, una recarga incluye una botella que tiene un material volátil con tres componentes en la misma y una mecha recta que tiene una longitud de 20 milímetros y está en contacto con el material volátil. Al menos una punta de la mecha se somete a un flujo de aire que ayuda a evaporar y difundir los componentes de la fragancia. Los componentes son n-alcános y se etiquetan en las FIGS. 4A mediante el número de átomos de carbono que cada uno contiene (por ejemplo, los componentes C10 se denotan n-decano). En general, cuanto mayor es la molécula, menor es su volatilidad.

La botella en el ejemplo de las FIGS. 4A y 4B incluye inicialmente un material volátil con tres componentes en igual proporción en volumen y, por lo tanto, la mecha contiene inicialmente los mismos tres componentes en igual proporción. Cuando la mecha se activa (por ejemplo, al exponer la punta de la mecha al aire), el componente C10 se evapora a una velocidad elevada, los componentes C12 se evaporan a una velocidad baja y el componente C11 se evapora a una velocidad intermedia. La volatilidad relativa de los tres componentes es 6,8:2,6:1, por lo que un vapor inicial emitido por la mecha está en estas proporciones, que están lejos de la composición original de 1:1:1.

La FIG. 4A representa la fracción de volumen de cada componente a lo largo de la longitud de la mecha después de un período corto de tiempo (aproximadamente 4 minutos). En la punta (posición = 20 milímetros), C10 se ha agotado y C12 ha tomado su lugar (téngase en cuenta que las fracciones de volumen deben llegar a 1 en cualquier posición a lo largo de la mecha). Esto disminuye la velocidad de evaporación de C10 y aumenta la velocidad de evaporación de C12, lo que ayuda a corregir el desequilibrio en la composición de vapor.

La difusión y el flujo actúan juntos para alterar la distribución de los componentes de la fragancia. El flujo trae fragancia a la composición de la botella hacia la punta de la mecha, lo que crea gradientes de concentración dentro del material volátil a lo largo de la mecha. La difusión actúa de manera opuesta al reducir los gradientes. Inicialmente, la difusión tiene un efecto más fuerte y las distribuciones se extienden. Finalmente, se alcanza un estado estacionario, como se ve en la FIG. 4B. La naturaleza del estado estacionario es importante para comprender cómo el fraccionamiento puede producir una composición de vapor que coincide con la composición de la botella (preferiblemente, con la composición inicial de la botella). En cualquier sección transversal de la mecha, el flujo o flujo neto debido a un flujo real, a granel, y una difusión de un componente de fragancia, se debe a una combinación de flujo, que trae material nuevo a la concentración justo antes de la sección transversal, y de difusión, donde hay un flujo que se opone al gradiente de concentración. En estado estacionario, se fija un flujo total de cada componente de la fragancia, independientemente del tiempo y la posición.

En el caso de la FIG. 4B, esencialmente no hay gradientes de composición lejos de la punta (por ejemplo, por debajo de la posición de 16 milímetros). Los flujos de componentes por debajo de 16 milímetros se deben totalmente al flujo y, debido a que los componentes de la fragancia están en igual proporción en la botella, los flujos son iguales. Los flujos por lo tanto también deben ser iguales en la punta, lo que significa que la composición de vapor coincidirá con la composición de la botella (de nuevo, preferiblemente, la composición inicial de la botella). En la punta de la mecha, la concentración de alta volatilidad C10 se agota, por lo que el componente de flujo del flujo es bajo en la punta, pero el flujo se mejora mediante el flujo de difusión. De forma similar, la concentración de C12 se mejora en la punta de la mecha, de modo que el componente de flujo del flujo es grande allí, pero el flujo de difusión está en la dirección inversa. Como otra comprobación, las fracciones en volumen de los componentes en la punta están en proporción inversa a su volatilidad, lo que demuestra nuevamente que los componentes de la fragancia se evaporarán en proporciones iguales, de modo que la composición de vapor coincidirá con la composición de la botella.

La evolución general del sistema a lo largo del tiempo se resume en las FIGS. 5A y 5B. La FIG. 5A representa cómo la composición del vapor evoluciona con el tiempo (donde el tiempo está en una escala logarítmica). Los tres componentes de la fragancia se emiten en proporciones iguales después de aproximadamente 0,1 días o aproximadamente 2 horas. La FIG. 5B muestra un flujo total o una velocidad de salida (expresada en ml/hora) de la composición de la fragancia como una función del tiempo. La velocidad del flujo total es inicialmente alta debido a que el vapor tiene inicialmente una alta proporción del componente de alta volatilidad, en el que la velocidad de flujo cae hasta su valor de equilibrio después de aproximadamente 2 horas.

Debido a que los componentes de la fragancia de las FIGS. 4A-5B se emiten a velocidades que coinciden con la composición de la botella, la composición en la botella no cambia con el tiempo y la mecha continúa suministrando una composición de vapor constante a una velocidad constante hasta que la botella se vacía. Por lo tanto, es deseable emitir componentes de la fragancia como se ve en las FIGS. 4A-5B.

El ejemplo relativo a las FIGS. 4A-5B es un caso en el que el fraccionamiento ocurre a una velocidad suficiente para dar una salida de vapor estable y constante que coincide con la composición de la botella. En un segundo ejemplo, se utiliza la misma composición de mecha y fragancia, pero el flujo de aire en la punta de la mecha se reduce, lo que reduce la velocidad de flujo. La FIG. 6A representa una distribución de los componentes de la fragancia después de 2 horas, en la que el componente de mayor volatilidad, C10, todavía se agota en la punta y el componente de menor volatilidad, C12, se mejora en su lugar. Los gradientes de concentración de los componentes no son tan fuertes como en la FIG. 4A porque la difusión dentro de la composición volátil tiene un efecto más fuerte con relación al flujo y actúa para suavizar las distribuciones.

La FIG. 6B muestra la distribución de los componentes de la fragancia después de 3 días, en la que las distribuciones tienen una pendiente significativa entre casi el fondo de la mecha (posición = 0 milímetros) y la punta de la mecha (posición = 20 milímetros). Por lo que la difusión afecta al flujo de los componentes a lo largo de toda la longitud de la mecha. En particular, la difusión afecta al flujo de los componentes de la fragancia de la botella. El flujo de C10 se mejora por difusión y el flujo de C12 se reduce por difusión, por lo que contribuye así a que C10 se libere en una mayor proporción y C12 en una proporción menor que la composición de botella.

La FIG. 7A muestra la composición del vapor en función del tiempo, que tiende hacia el estado estacionario (aplanamiento de todas las curvas) después de aproximadamente 3 días (la salida total es casi constante), pero continúa fluyendo lentamente y nunca alcanza realmente el equilibrio. Esto se debe a que la composición de la botella está cambiando con el tiempo, ya que C10 se libera a una velocidad mayor que C12. La FIG. 7C muestra el volumen de cada componente de la fragancia en la botella como una función del tiempo, en relación con su volumen inicial. Por ejemplo, después de 60 días, la proporción de C10:C11:C12 en la botella es 0,25:0,35:0,5 (es decir, 1:1,4:2), que es significativamente diferente de la relación de partida de 1:1:1. Finalmente, los componentes de alta

5 volatilidad se agotan casi completamente de la botella mientras quedan algunos componentes de baja volatilidad, lo que da lugar a un gran cambio en la composición del vapor. Por la misma razón, la velocidad de salida total cae lentamente con el tiempo después de 3 días, como se muestra en la FIG. 7B. El ejemplo de las Figs. 4A-5B (fraccionamiento que funciona bien) y el ejemplo de las FIGS. 6A-7C (fraccionamiento que no funciona bien) muestra que el fraccionamiento es efectivo cuando los gradientes de distribución de los componentes de la fragancia están contenidos dentro de la longitud de la mecha, es decir, no se extienden a la botella. El flujo de los componentes de la fragancia en la fase de vapor coincide entonces con el flujo de los componentes de la fragancia de la botella, es decir, en proporciones gobernadas por la composición de la botella. Una comparación de las FIGS. 5A y 5B con las FIGS. 7A y 7B también muestra que las mechas bien fraccionadas de las FIGS. 5A y 5B se equilibran mucho más rápidamente que las mechas con fraccionamiento pobre, y por lo tanto es deseable tener una mecha bien fraccionada.

Descripción matemática

15 Consideremos un modelo simple bidimensional de un dispensador, ilustrado en la FIG. 8. Una recarga 100 incluye una botella 102 con una mecha cónica 104 en contacto con un material volátil 106 en la botella 102 y que se extiende fuera de la botella 102. La mecha 104 es de naturaleza porosa y por lo tanto incluye los poros 108 (es decir, espacios libres disponible para el material volátil, en la que el número de referencia 108 apunta a algunos de los poros, no a todos). La mecha 104 incluye además una superficie de emanación 110 desde la cual se dispensa el material volátil 106. La mecha 104 tiene una longitud L que se extiende fuera del material volátil 106, con su superficie de emanación 110 dispuesta en $z = 0$ y el punto en el que la mecha 104 entra en contacto con el material volátil 106 en la botella 102 dispuesto en $z = -L$. Un área libre de la mecha 104 en cualquier punto z es $A(z)$, en la que el área libre se define como el área en sección transversal de la mecha 104 en el punto, z veces la porosidad de la mecha en el punto z . $A(z)$ puede variar con z , ya sea porque el área de la sección transversal y/o la porosidad varían con z .

20 La botella 102 contiene el material volátil 106 con una mezcla de N componentes, indexados mediante $i=1...N$. Supongamos que una fracción de volumen de cada componente de la fragancia es uniforme sobre la sección transversal de la mecha 104 en cada posición z : $f_i \equiv f_i(z,t)$. Se tiene en cuenta que las fracciones de volumen están

25 sujetas a la restricción
$$\sum_{i=1}^N f_i(z,t) = 1.$$

30 Sea $Q(t)$ la velocidad de flujo volumétrico total de la fragancia en el tiempo t . Sea D la difusividad mutua de los componentes de la fragancia. La difusividad mutua puede realmente diferir entre cada par de componentes de fragancia y también puede variar con la temperatura. Para las mezclas "no ideales" de fragancias, las difusividades mutuas también pueden depender de la concentración de los componentes de la fragancia. Sin embargo, en la práctica, un solo número es suficiente para describir el comportamiento en la mecha: $D=2e-9$ m²/s es típico para los hidrocarburos, por ejemplo.

35 En una estructura porosa, el valor de D necesita ser corregido para la tortuosidad de la estructura, que es la relación de distancia recorrida a través de los poros entre dos puntos en la mecha a una distancia en línea recta entre esos mismos dos puntos. La tortuosidad, a su vez, es una función de su porosidad (volumen libre como una fracción del volumen total) y la topología (por ejemplo, esferas empaquetadas, espuma de celda abierta, etc.). Las fórmulas para esta corrección se pueden encontrar fácilmente en la literatura académica.

40 El flujo de volumen total del componente de la fragancia i en la posición z $\Phi_i(z,t)$, que es el volumen del componente i que pasa a través de la sección transversal en z por unidad de tiempo, es una combinación del flujo debido al flujo y del flujo debido a la difusión:

Ecuación 1:
$$F_i(z,t) = -A(z)D \nabla_z f_i(z,t) + Q(t) f_i(z,t)$$

Sumando esta ecuación sobre i y utilizando el hecho de que $\sum_{i=1}^N f_i(z,t) = 1$ muestra que $Q(t)$ es el flujo total de todos los componentes de la fragancia en cualquier posición a lo largo de la mecha:

45 Ecuación 2:
$$\sum_{i=1}^N F_i(z,t) = Q(t)$$

La evolución de las fracciones de volumen proviene de la conservación del volumen (es decir, la conservación de la masa, que toma los componentes de la fragancia líquida para ser incompresibles):

Ecuación 3:
$$A(z) \nabla_t f_i(z,t) + \nabla_z F_i(z,t) = 0$$

La solución a estas ecuaciones se determina mediante las distribuciones de las fracciones de volumen iniciales en la mecha y las condiciones de contorno en la botella y la punta de la mecha. Sea el volumen de los componentes i en

la botella $V_i(t)$. El volumen total es $V(t) = \sum_{i=1}^N V_i(t)$. Asumiendo que el material volátil en la botella está bien

mezclado, la fracción volumétrica de cada componente de la fragancia es $b_i(t) = V_i(t)/V(t)$ y las condiciones de contorno en la botella son:

5

$$\begin{aligned} \text{Ecuación 4: } \quad & f_i(-L, t) = b_i(t) \\ & \nabla_t V_i(t) = -F_i(-L, t) \end{aligned}$$

La condición de contorno en la botella es que el flujo de cada componente en la fase líquida justo dentro de la punta de la mecha tiene que coincidir con el flujo de vapor debido a la evaporación. La siguiente explicación proporciona un modelo simple para la evaporación.

10 Sea T la temperatura absoluta de la punta de la mecha. Si la mecha contuviera solamente el componente de fragancia i , produciría un vapor a la presión de vapor de saturación para ese componente de la fragancia, que es una función de la temperatura, $P_{sat_i}(T)$. Para una mezcla de componentes de la fragancia en la punta de la mecha, la presión parcial del componente i justo fuera de la punta de la mecha es $f_i(0, t)P_{sat_i}(T)$.

15 El vapor saturado difunde lejos de la punta de la mecha y se vuelve arrastrado en el flujo de aire alrededor de la mecha. El efecto del flujo de aire se puede describir mediante un espesor δ equivalente de la capa de contorno, que es el espesor de la capa de contorno viscosa, en el que un borde de una región viscosa se encuentra en un punto en el que la velocidad del fluido es esencialmente igual a la velocidad de flujo libre. El espesor de la capa de contorno se define de tal manera que el flujo de vapor desde la punta de la mecha es el mismo que el debido a la difusión a través de una capa de aire fijo de espesor δ hasta una región de concentración de vapor cero. En principio, δ puede controlarse independientemente de la temperatura T de la mecha. Los parámetros δ y T , junto con las propiedades de los componentes de la fragancia, determinan el flujo de evaporación.

20

La concentración molar del vapor para el componente i justo fuera de la punta de la mecha es $f_i(0, t)P_{sat_i}(T)/(RT)$, donde R es la constante universal de los gases, y así el flujo molar del componente i desde la punta de la mecha es:

$$\text{Ecuación 5: } F_i(t) = f_i(0, t) \frac{P_{sat_i}(T)}{RT} \frac{D_{air_i}(T)}{d} A(0) \text{ donde } D_{air_i}(T) \text{ es la difusividad del componente de}$$

25 fragancia i a la temperatura T . Finalmente, el flujo volumétrico del componente de fragancia i en su fase líquida justo en el interior de la punta de la mecha se calcula utilizando su volumen molar V_i :

$$\text{Ecuación 6: } Q_i(t) = \frac{Q(t t_D) L}{A(0) D} \text{ donde } Q_i = v_i \frac{P_{sat_i}(T)}{RT} \frac{D_{air_i}(T)}{d} A(0)$$

La velocidad de flujo volumétrica Q_i es la velocidad de flujo que se induciría en la mecha si sólo contuviera el componente i . Al sumar la ecuación 6 sobre i y utilizar la ecuación 2 se determina la velocidad de flujo total:

30

$$\text{Ecuación 7: } Q(t) = \sum_{i=1}^N f_i(0, t) Q_i$$

Las ecuaciones 1, 3, 4, 6 y 7 conjuntamente dan un sistema de ecuaciones que determinan la evolución de las fracciones de volumen del componente en la mecha de cada componente en cada punto de la mecha y en todo momento y la composición de la botella en todo momento. La mayor parte de los resultados descritos en la presente memoria son el resultado de analizar estas ecuaciones, ya sea algebraica o numéricamente.

35 Sistema de ecuaciones adimensional

Las ecuaciones adimensionales destacan los factores independientes clave en un sistema que emplea una mecha con un material volátil que se mueve a su través y el flujo de aire que evapora el material volátil (tal como en la FIG. 8). Por lo tanto, la posición de la escala z por la longitud de la mecha, L : $x = z/L$; $x = -L$ corresponde al punto en el que la mecha entra en contacto con el material volátil en la botella, $x = 0$ corresponde a la punta de la mecha; el área de escala por el área de la punta: $a(x) = A(xL)/A(0)$; y el tiempo de escala por el tiempo de difusión para la longitud de la mecha, $t_D = L^2/D$: $\tau = tD/L^2$. Esto significa que los volúmenes se escalan mediante $A(0)L$ y los flujos de volumen se escalan mediante $A(0)D/L$. En particular, la velocidad de flujo volumétrica total se convierte en un número de Peclet, que es una forma adimensional de la velocidad de flujo volumétrica total, en la punta de la mecha:

40

Ecuación 8: $q(t) = \frac{Q(tt_D)L}{A(0)D}$

De forma similar, hay un número de Peclet en la punta de la mecha que describe la velocidad de flujo volumétrico si el componente de la fragancia i llena completamente la mecha:

Ecuación 9: $q_i(t) = \frac{Q_i L}{A(0)D}$

5 El flujo de volumen adimensional del componente i es:

Ecuación 10: $f_i(x, t) = \frac{F_i(xL, tt_D)L}{A(0)D}$

Los volúmenes de botella adimensionales son:

Ecuación 11: $b_i(t) = \frac{V_i(tt_D)}{A(0)L}, b(t) = \frac{V(t, t_D)}{A(0)L} = \sum_{i=1}^N b_i(t)$

El conjunto de ecuaciones del sistema se convierte en:

10

Ecuación 12:

$f_i(x, t) = -a(x)\nabla_x f_i(x, t) + q(t) f_i(x, t)$ ecuación de flujo

$a(x)\nabla_t f_i(x, t) + \nabla_x f_i(x, t) = 0$ ecuación de evolución

$f_i(-1, t) = b_i(t) = b_i(t) / b(t)$ condiciones de contorno en la botella

$\nabla_t b_i(t) = -f_i(-1, t)$ evolución de la botella

15

$f_i(0, t) = q_i f_i(0, t)$ condiciones de contorno en la punta

$q(t) = \sum_{i=1}^N q_i f_i(0, t)$ ecuación para la velocidad de flujo

Número de Peclet

El análisis de la Ecuación 12 ha demostrado que el comportamiento del sistema depende del número de Peclet medio Pe, que es un promedio de los números de Peclet para los componentes de la fragancia individuales (como se definen a continuación), definido por:

20

Ecuación 13: $Pe = a_{-1} q$ y $a_{-1} = \int_{-1}^1 \frac{1}{a(y)} dy$

La cantidad a_{-1} es la media armónica del área de la sección transversal de la mecha (promediada en su longitud) con relación al área de la sección transversal en la punta de la mecha, y se denominará el "factor de área". El factor de área describe todo lo que es importante sobre la forma de la mecha. Para ser explícito:

25

Ecuación 14: $a_{-1} = \frac{1}{L} \int_{-L}^0 \frac{A(0)}{A(z)} dz$

Vale la pena resaltar nuevamente que $A(z)$ es el área libre en la posición z , es decir, el área geométrica de la sección transversal veces la porosidad. Cuando no se indica lo contrario, "área de la sección transversal" se referirá al área de la sección transversal libre, que es un área ocupada por poros en la sección transversal.

30

Para una mecha recta o, más generalmente, para una mecha donde el área de la sección transversal no varía a lo largo de una longitud de la mecha, $a_{-1} = 1$. Para una mecha donde el área de la sección transversal aumenta desde

la botella hasta la punta de la mecha, $a_{-1} > 1$. Del mismo modo, un número de Peclet promedio para cada componente de la fragancia se define mediante:

$$\text{Ecuación 15: } P_i = a_{-1} q_i$$

5 Los números de Peclet promedio P_i para cada fragancia sólo dependen de la geometría de la mecha, una temperatura en la punta de la mecha y el flujo de aire. El Pe variará con el tiempo cuando la velocidad de flujo total varíe, pero si las fracciones de botella b_i no cambian mucho con el tiempo, entonces el sistema se aproximará al equilibrio. El valor de equilibrio de Pe es la solución única en el rango $[\min(P_i), \max(P_i)]$ de la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 16: } \sum_{i=1}^N \frac{Pe - P_i}{\exp(-Pe)Pe + [1 - \exp(-Pe)]P_i} b_i = 0$$

10 Cuando no se indica lo contrario, Pe se referirá a este equilibrio, el número de Peclet promedio para toda la composición de la fragancia. Lo más importante de Pe es que describe el equilibrio entre flujo y la difusión en la mecha: los gradientes de concentración en la mecha son significativos a una distancia de aproximadamente L/Pe desde la punta de la mecha. Por lo tanto, el requisito principal para un buen fraccionamiento es que Pe sea grande.

15 Otras consideraciones (por ejemplo, el tiempo de respuesta, como se describe a continuación) muestran que $Pe > 4$ es especialmente preferible. Para el sistema bien fraccionado presentado en las FIGS. 4A-5B, $Pe = 23$. Para el sistema poco fraccionado presentado en las FIGS. 6A-7C, $Pe = 1$.

Matemáticamente también se puede comprobar que un Pe grande da una composición de vapor que coincide con la composición de la botella. En el equilibrio, el flujo adimensional del componente de la fragancia i desde la punta de la mecha es:

$$\text{Ecuación 17: } f_i = \frac{Pe P_i}{\exp(-Pe)Pe + [1 - \exp(-Pe)]P_i} b_i$$

20 Cuando Pe es grande, de modo que $\exp(-Pe)$ es muy pequeña, esto sólo se convierte en $f_i \cong Pe b_i$, por lo que los flujos de los componentes de la fragancia son proporcionales a sus fracciones de botella, según se desee y se requieran.

25 Hay una advertencia, sin embargo, que cuando Pe es grande, los componentes con volatilidades muy bajas todavía pueden estar sub-representados en la composición del vapor. Matemáticamente, "baja volatilidad" significa bajo P_i : si Pe es grande pero P_i es comparable o menor que $\exp(-Pe)Pe$, entonces $f_i \cong Pe b_i / [1 + \exp(-Pe)Pe/P_i]$, que es menor $f_i \cong Pe b_i$. En la práctica, esto no es un problema significativo, por las siguientes razones: (1) como se mostrará más adelante, para que Pe sea grande, los componentes con P_i bajo sólo deben estar presentes en fracciones de botella muy bajas, b_i , (2) la proporción de componentes de muy baja volatilidad en la fragancia se puede aumentar para compensar su menor velocidad de liberación, (3) las fracciones de botella de los componentes de baja volatilidad aumentarán lentamente con el tiempo y la compensación puede tener esto en cuenta y (4), finalmente, justo al final de la vida de la fragancia en la botella, se agotan todos los componentes de la fragancia de mayor volatilidad y sólo queda un residuo de los componentes de baja volatilidad; el usuario se alegra de descartar la recarga en este punto.

Dependencia de Pe en los números de Peclet de componentes

35 La ecuación 16 permite calcular el número de Peclet Pe a partir de los números de Peclet P_i del componente de la fragancia y de las fracciones b_i de botella del componente. La ecuación 16 es una ecuación no lineal compleja. Sin embargo, el análisis de algunos regímenes extremos ayuda a comprender la naturaleza de la solución, de los que se ilustran tres regímenes en las FIGS. 9A-9C. La FIG. 9A representa un régimen "fraccionado pobremente" en el que todos los números de Peclet P_i del componente de la fragancia son pequeños y Pe es aproximadamente su media aritmética. Pe en la FIG. 9A está sesgado hacia el P_i más grande, pero todavía es pequeño. La FIG. 9B representa un régimen de "fraccionamiento mixto" en el que algunos números de Peclet P_i del componente de la fragancia son pequeños y algunos son grandes. Pe se determina mediante la fracción de botella combinada de todos los componentes de baja volatilidad b_{lo} . La FIG. 9C representa un régimen "bien fraccionado" en el que todos los números de Peclet P_i del componente de la fragancia son grandes y Pe es aproximadamente su media armónica, de modo que Pe está sesgado hacia el P_i más pequeño pero todavía es grande.

Las FIGS. 9A-9C muestran que el logro de $Pe > 4$ requiere que todos los números de Peclet del componente de la fragancia, P_i , sean grandes (por ejemplo > 1), o que la fracción de botella combinadas de todos los componentes de baja volatilidad sea baja, por ejemplo $B_{lo} < 1,8\%$.

La siguiente ecuación (derivada de las Ecuaciones 6, 9 y 15) ilustra cómo los números de Peclet del componente de la fragancia dependen de las propiedades del componente de la fragancia y de los parámetros de diseño para el dispensador:

$$\text{Ecuación 18: } P_i = V_i \frac{a_{-1} L}{d} \text{ donde } V_i = \frac{P_{sat,i} D_{air,i}(T) v_i}{RTD}$$

5 Todas las propiedades del componente de la fragancia surten efecto a través de una sola cantidad, la "volatilidad adimensional" del componente de la fragancia, V_i , que sólo es afectada por la temperatura (tenga en cuenta que D también puede ser una función de la temperatura, aunque no ha sido explícita hasta ahora). Toda la geometría del dispensador (los parámetros que describen la geometría de la mecha y del flujo de aire) tiene efecto a través del término $a_{-1}L/d$, que es la relación entre la "longitud efectiva" de la mecha, $a_{-1}L$, y el espesor de la capa de contorno del flujo de aire δ .

Número de Peclet y tiempo de estabilización

15 Inicialmente, la mecha contendrá todos los componentes de la fragancia uniformemente en sus concentraciones iniciales de botella y no se fraccionará. En un primer momento, los componentes de la fragancia de alta volatilidad se emitirán a una velocidad mayor que los componentes de la fragancia de baja volatilidad. Así, se toma un cierto tiempo para que la mecha alcance el equilibrio y, si las condiciones son correctas, se establece el fraccionamiento.

20 Es muy difícil encontrar soluciones analíticas para este comportamiento transitorio. Sin embargo, el conjunto adimensional de ecuaciones de la Ecuación 12 muestra que el comportamiento se determina mediante el perfil de área, $A(x)$, los números de Peclet de los componentes en la punta de la mecha q_i y sus fracciones iniciales de botella b_i (asumiendo que la botella es lo suficientemente grande para que estos no cambien mucho durante la transición inicial), con un factor de escala de tiempo total de $t_D=L^2/D$.

25 Las simulaciones numéricas sugieren que un tiempo de estabilización, el tiempo que tarda una mecha en aproximarse al equilibrio o al estado estacionario, depende principalmente del número de Peclet Pe y del factor de área a_{-1} . La FIG. 10 muestra los tiempos de estabilización adimensionales $\tau_s=t_s/t_D$ frente al número de Peclet Pe para una mecha recta (línea continua con cruces, que corresponde a $a(x)=1$) y una mecha exponencialmente cónica (línea discontinua con círculos, que corresponde a $a(x)=\exp(2x)$).

30 Para $Pe>4$, τ_s es proporcional a Pe^{-2} . Esto tiene sentido porque, en una mecha bien fraccionada, los perfiles de concentración se extienden sobre una longitud L/Pe y el tiempo que tarda en difundir esta distancia es $(L/Pe)^2/D=t_D/Pe^2$. Además, τ_s es mayor para la mecha cónica. Esto parece explicarse por el factor de área a_{-1} , que es 1 para la mecha recta y 3,2 para la mecha de forma exponencialmente cónica. Una ley de potencia ajustada a ambas curvas para $Pe>4$ está dada por:

$$\text{Ecuación 19: } t_s = 10 \frac{(La_{-1} / Pe)^2}{D} = 10 \frac{(L / qe)^2}{D}$$

En otras palabras, aunque el valor umbral para el fraccionamiento, 4, se determina mediante el número de Peclet medio Pe , el tiempo de estabilización se determina mediante el número de Peclet de la punta media $qe=Pe/a_{-1}$.

35 Una buena manera de entender la Ecuación 19 es reescribirla en términos de la velocidad de flujo en la punta de la mecha, $v(0)$, en lugar de su equivalente adimensional, el número de Peclet de la punta, $qe = QL/A(0)D = v(0)L/D$:

$$\text{Ecuación 20: } t_s = 10 \frac{D}{v(0)^2}$$

Esto, a su vez, puede escribirse como:

$$\text{Ecuación 21: } v(0)t_s = \sqrt{10Dt_s}$$

40 El término a la izquierda en la Ecuación 21 es la distancia que la fragancia viaja debido al flujo en un período de tiempo t_s . El término a la derecha es esencialmente la distancia que los componentes se difundirían en ese mismo tiempo. En otras palabras, el tiempo de estabilización es el intervalo de tiempo durante el cual el flujo y la difusión se equilibran entre sí. A través de intervalos de tiempo más pequeños, la difusión llevará moléculas más allá del flujo, pero después de un tiempo t_s , las moléculas que se han difundido lejos desde la punta de la mecha lejos de la punta y hacia la botella serán devueltas por el flujo.

Para $Pe < 4$, t_s varía como $\ln(c/Pe)$ para algún coeficiente c , aunque es difícil conseguir un buen ajuste a los datos. Sin embargo, la clave es que el tiempo de estabilización sea grande en un régimen fraccionado pobremente. Por ejemplo, donde $L=20\text{mm}$ y $D=2\text{e-}9\text{m}^2/\text{s}$, $t_D=2,3$ días y en el régimen fraccionado pobremente, el tiempo de estabilización es un múltiplo de esto.

5 Tiempo de estabilización para la salida de ciclos

El tiempo de estabilización requerido depende parcialmente de las necesidades de los usuarios, pero más específicamente de la frecuencia con la que se altera el nivel de salida del dispositivo. Por ejemplo, el nivel de salida puede alterarse varias veces al día, ya sea mediante control manual por el usuario o por control automatizado, por ejemplo, mediante un temporizador. Consideremos un dispensador que se enciende alternativamente durante un período de longitud t_{ON} y se apaga durante un período de longitud t_{OFF} , lo que crea un ciclo de longitud $t_{ON} + t_{OFF}$. Cuando el dispensador se enciende, las distribuciones de componentes de la fragancia a lo largo de la mecha evolucionarán hacia sus distribuciones de equilibrio con un tiempo de estabilización de $t_s = 10(La_{-1}/Pe)^2/D$. Suponiendo que $Pe > 4$, el dispensador alcanzaría un equilibrio bien fraccionado si se encendiese durante más de t_s . Cuando el dispensador se apaga, las distribuciones de componentes de la fragancia estarán sujetas solamente a la difusión y volverán a ser uniformes, con niveles de fragancia que coinciden con las fracciones de botella sobre la escala de tiempo de difusión de $t_D = L^2/D$. El comportamiento a largo plazo del dispensador depende de cómo t_{ON} se compara con t_s y de cómo t_{OFF} se compara con t_D .

Cuando $t_{ON} > t_s$ y $t_{OFF} > t_D$, cada vez que se enciende el dispensador es similar al dispensador que se enciende por primera vez. Durante el periodo de "encendido", el dispensador alcanza su equilibrio bien fraccionado y durante el periodo de "apagado" vuelve a tener componentes uniformemente distribuidos a través de la mecha en sus fracciones de botella. Durante un período inicial después de que se encienda, el dispensador emitirá las fragancias de alta volatilidad a una velocidad mayor que las fragancias de baja volatilidad, pero este comportamiento de arranque no afecta significativamente a las tasas de producción promedio cuando $t_{ON} > t_s$. Por lo tanto, en este régimen, la composición de vapor promedio coincide con la composición de la botella y permanece estable desde un período de "encendido" al siguiente.

Cuando $t_{ON} > t_s$ y $t_{OFF} < t_D$, el dispensador no tiene tiempo para relajarse completamente durante el periodo de "apagado". Cuando el dispensador se vuelve a encender, ya está parcialmente fraccionado y hace la transición al equilibrio más rápidamente que cuando $t_{OFF} > t_D$. Esto reduce el efecto de la transición inicial cuando se enciende. Como antes, la composición de vapor promedio coincide bastante bien con la composición de la botella y, además, se reducen las fluctuaciones en la composición de vapor.

Cuando $t_{ON} < t_s$ y $t_{OFF} > t_D$, el dispensador no tiene tiempo para alcanzar el equilibrio durante el periodo de "encendido" y se relaja completamente durante el periodo de "apagado". El vapor se libera siempre cuando el dispensador está en un estado transitorio, lo que da lugar a componentes de la fragancia de mayor volatilidad que se liberan a una velocidad media mayor que los componentes de la fragancia de baja volatilidad y la composición de vapor varía con el tiempo a medida que los componentes de la fragancia de mayor volatilidad se agotan en la botella.

Cuando $t_{ON} < t_s$ y $t_{OFF} < t_D$, es posible un nuevo tipo de equilibrio. Cuando el dispensador se enciende por primera vez, el dispensador no tiene tiempo para alcanzar el equilibrio estacionario. Pero cuando el dispensador se apaga, tampoco se relaja completamente, por lo que cuando el dispensador se enciende por segunda vez, comienza más cerca del equilibrio que la primera o la vez anterior. Después de varios ciclos, el dispensador se estabiliza en un patrón periódico, derivando hacia el equilibrio estacionario durante los períodos de "encendido" y alejándose del equilibrio durante los períodos de "apagado". La composición de la salida de vapor del dispensador puede fluctuar durante los períodos de encendido, pero siempre que no haya difusión significativa dentro o fuera de la botella, la cantidad promedio de vapor que sale de la punta de la mecha coincide con la cantidad promedio del vapor que fluye fuera de la botella.

Cuando t_{ON} y t_{OFF} son ambos pequeños, el dispensador se comporta como si fuera "modulación de ancho de pulso". Las volatilidades de los componentes de la fragancia se modulan rápidamente, pero el comportamiento global del dispensador se gobierna mediante el tiempo medio de estas volatilidades. Los números de Peclet P_i del componente de la fragancia se pueden calcular para estas volatilidades promediadas en el tiempo, y el número de Peclet total Pe se puede calcular a partir de los números de Peclet P_i del componente de la fragancia igual que en el caso estacionario. Con la condición $Pe > 4$, el dispensador generará una salida consistente en escalas de tiempo mayores que el tiempo de ciclo de $t_{ON} + t_{OFF}$, incluso si la salida de vapor fluctúa dentro de cada ciclo.

La FIG. 11 representa los parámetros de rendimiento de la mecha, en particular, la velocidad de flujo de equilibrio y el tiempo de estabilización, que dependen de los parámetros de diseño relativos a la mecha, la fragancia y el flujo de aire. Las cajas rectangulares contienen las cantidades adimensionales.

La regla de diseño clave para un dispensador que produce una composición de vapor consistente y una velocidad de salida, con una respuesta rápida a los cambios en el nivel de salida es $Pe > 4$. Las siguientes secciones mostrarán cómo combinar esto con otras consideraciones de rendimiento para desarrollar reglas de diseño.

Dominio de la tensión superficial - Requisito de tamaño del poro para las mechas porosas

La dinámica del fluido dentro de una mecha porosa puede controlarse adecuadamente si se elige adecuadamente el tamaño d del poro. La FIG. 12 es un esquema simple de la dinámica del fluido en una mecha porosa 120. La cuestión clave es: ¿qué fuerzas dinámicas fluidas soportan el flujo a través de la mecha 120 para proporcionar la velocidad de evaporación requerida? La presión capilar 122, es decir, la tensión superficial, es la fuerza primaria que arrastra el líquido hacia arriba. La presión capilar 122 es opuesta a la gravedad 124 y a la resistencia de flujo 126. Si la gravedad 124 y la resistencia de flujo 126 son demasiado grandes, el líquido en una parte superior de la mecha 120 no se rellena a una velocidad a la cual se evapora y una sección superior 130 de la mecha se seca en la sección seca 131. El líquido que se evapora en un contorno 132 húmedo/seco de la mecha 120 produce un vapor que también encuentra resistencia al flujo 134 a través de la sección seca 131 de la mecha 120, lo que se añade a la contrapresión sobre el líquido.

Cuando el contorno 132 húmedo/seco cae, también lo hace la resistencia de flujo 124 a través de una sección húmeda 140 de la mecha 120 y una presión de la gravedad, que es la presión en un fondo de una columna debido a un peso de líquido por encima de él. La velocidad de evaporación también puede disminuir debido a que el contorno 132 húmedo/seco alcanza una sección más fría de la mecha 120, lo que disminuye la velocidad de flujo requerida. Esto puede permitir que el contorno 132 húmedo/seco alcance una posición de equilibrio en la que la presión capilar 124 sea suficiente para mantener el flujo requerido o que la mecha 120 pueda progresar completamente hasta el secado.

Esta dinámica de fluidos se complica por el hecho de que casi todos los procesos, tales como la difusión, la resistencia al flujo debida a la viscosidad, la tensión superficial, etc., que ocurren dentro de la mecha 120 y la botella, dependen de la temperatura y algunos (tales como la viscosidad) dependen de la mezcla de componentes de la fragancia en cualquier lugar. La situación se simplifica en gran medida si la presión capilar domina, de modo que siempre se puede mantener la velocidad de flujo requerida, siempre se mantiene el contorno 132 húmedo/seco en la parte superior de la mecha 120 y se empareja cualquier cambio en la velocidad de flujo mediante un ligero cambio del área húmeda o de la curvatura de un menisco en la parte superior de la mecha.

Los siguientes cálculos apoyan esta teoría. La mecha 120 tiene un área libre A , un diámetro d del poro y una longitud L . La fragancia líquida tiene una densidad ρ , una viscosidad μ y una tensión superficial σ . La velocidad de flujo másico es Q . La presión capilar máxima es aproximadamente:

$$\text{Ecuación 22: } P_{cap} = \frac{2S}{d}$$

La presión de la gravedad es como máximo (para una mecha recta hacia arriba):

$$\text{Ecuación 23: } P_g = \rho g L$$

La caída de presión de viscosidad es:

$$\text{Ecuación 24: } P_Q = \frac{80mQ}{d^2} \int_0^L \frac{dz}{A(z)} = \frac{80mQ}{d^2} \frac{L}{A(0)} a_{-1}$$

donde el factor de 80 viene del modelo de Kozeny Carmen para la permeabilidad.

Tomando algunas cifras nominales para una mecha típica con una fragancia típica: $\sigma = 26 \times 10^{-3}$ N/m, $\mu = 15 \times 10^{-3}$ Pa.s, $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$ para la fragancia líquida; $Q = 1$ mL/día, $A = 16 \text{ mm}^2$, $L = 50 \text{ mm}$, $d = 25 \mu\text{m}$ que para una mecha recta da $P_{cap} = 2000$ Pa, $P_g = 392$ Pa, $P_Q = 70$ Pa.

Como se sugiere, la presión capilar domina. Esto depende en cierta medida del tamaño de los poros. Para los tamaños de poro mayores que $d = \frac{2S}{\rho g L} = 133 \mu\text{m}$, la presión capilar cae por debajo de la presión de gravedad.

Para los tamaños de poro por debajo de $d = \frac{40mLQ}{SA} = 0.75 \mu\text{m}$, la resistencia al flujo supera la presión capilar.

Sin embargo, esto deja una amplia gama de tamaños de poro en los que la presión capilar puede soportar la velocidad de flujo de 1 mL/día sin que se seque la mecha. Por ejemplo, un tamaño de poro de $d = 10 \mu\text{m}$ satisface fácilmente ambos requisitos. En general, la regla de diseño para el tamaño d de poro es:

$$\text{Ecuación 25: } \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2S}{\rho g L}$$

En particular, se puede encontrar un tamaño de poro adecuado si el término a la izquierda es mucho menor que el término a la derecha, lo que limita la velocidad de flujo que se puede utilizar:

$$\text{Ecuación 26: } Q \ll \frac{1}{20} \frac{s^2}{r g m} \frac{A(0)}{L^2 a_{-1}}$$

Poniendo esto en términos adimensionales se obtiene un límite superior en el número de Peclet de:

$$5 \quad \text{Ecuación 27: } Pe = \frac{m a_{-1} L}{r D A(0)} = \frac{Q a_{-1} L}{D A(0)} \ll \frac{1}{20} \frac{s^2}{r g m D} \frac{1}{L}$$

10 Téngase en cuenta que $\sigma^2/(20\rho g \mu D)$ tiene dimensiones de longitud y encapsula todas las propiedades de la fragancia. Por fortuna, $\sigma^2/(20\rho g \mu D)$ suele ser muy grande: para los números indicados anteriormente para la mecha típica y $D=2e-9$ m²/s, $\sigma^2/(20\rho g \mu D)$ es igual a 144m. Esto es mucho mayor que la longitud de la mecha, de tal manera que la ecuación 27 no coloca ninguna restricción real en Pe . Tomando de nuevo el argumento de la ecuación 25, esto significa que siempre hay una gama de tamaños de poro que se puede utilizar. La parte de la

Ecuación 27, $\frac{mL}{A}$ es mayor que aproximadamente $6,4e-6$ kgm⁻¹s⁻¹, opcionalmente mayor que aproximadamente $8e-6$ kgm⁻¹s⁻¹ y aún opcionalmente mayor que aproximadamente $10e-6$ kgm⁻¹s⁻¹. En otras realizaciones, el término $\frac{mL}{A}$ es menor que aproximadamente $1.e-4$ kgm⁻¹s⁻¹.

15 Cuando la tensión superficial domina, la tensión superficial también evita que la mecha gotee cuando se dirige hacia abajo. La única advertencia a esto es que la fragancia debe mantenerse dentro de poros individuales en la mecha. Si la fragancia puede formar una película continua sobre una superficie exterior de la mecha, la fuerza de tensión superficial se rige por una anchura de la mecha en lugar de por un diámetro de los poros y usualmente es insuficiente para evitar el goteo. Por lo general, el goteo puede evitarse mediante el diseño adecuado de la interfaz entre la botella y la mecha, de modo que la fragancia no pueda verterse de la botella por la superficie exterior de la mecha.

Tensión superficial y requerimientos para capilares

25 Un capilar es un tubo hueco delgado. Una mecha, o una sección de la mecha, podría comprender uno o más capilares en paralelo. En el caso de que la superficie de emanación esté constituida por el extremo o los extremos de uno o más capilares, el requisito sobre el diámetro capilar es esencialmente el mismo que el del diámetro de poro en una mecha porosa. La única diferencia es que, en la Ecuación 24 para la caída de presión de viscosidad, el factor de Kozeny Carmen de 80 se reemplaza por el factor de Poiseuille de $128/\pi \sim 41$. Dado que se buscan desigualdades fuertes en la Ecuación 25, esto no es una diferencia significativa.

Tamaño de poro variable

30 Una mecha puede tener un tamaño de poro que varía a lo largo de la longitud de la mecha: $d=d(z)$. Esto podría ser debido a que se usa una mecha porosa con una estructura graduada o un conjunto de secciones de mecha, por ejemplo una sección capilar que alimenta una sección porosa. Las ecuaciones para la presión capilar y la caída de presión de viscosidad se convierten en:

$$\text{Ecuación 28: } P_{cap} = \frac{2S}{d(0)}, \quad P_Q = 80mQ \int_{-L}^0 \frac{dz}{A(z)d(z)^2}$$

35 El requisito general de que $P_{cap} \gg P_Q$, P_g todavía se puede comprobar. Dado el análisis inmediatamente anterior, esto todavía es probable que permita una amplia gama de tamaños de poro.

Método de diseño

40 Todos los hallazgos anteriores pueden utilizarse para (1) evaluar un dispensador de material volátil para determinar si cumple con el número de Peclet y los criterios de tensión superficial discutidos anteriormente y (2) diseñar un dispensador de funcionamiento continuo o con ciclos para cumplir los criterios de rendimiento discutidos anteriormente.

Se ha desarrollado un método de diseño para determinar la geometría del dispensador y las condiciones de funcionamiento (por ejemplo, temperatura de la punta y flujo de aire) requeridas para conseguir una velocidad de flujo máxima para una fragancia. En particular, para cualquier fragancia dada, el método de diseño determinará una gama de posibles geometrías y condiciones de funcionamiento. El método de diseño describe además cómo seleccionar una geometría y condiciones de funcionamiento que se adapten a una serie de fragancias. Además, el método de diseño también se refiere a cómo el usuario variará la salida del dispensador para proporcionar menos que la velocidad de flujo máxima, discutido con mayor detalle a continuación.

El flujo de aire se parametriza en términos del espesor de la capa de contorno. En los dispensadores estándar, el espesor de la capa de contorno es una función complicada de la geometría del dispensador y del método para generar el flujo de aire. Se discuten a continuación los métodos para controlar el espesor de la capa de contorno con diseños sencillos.

Evaluación de un diseño de dispensador

Dadas una mecha y una fragancia con una velocidad de salida conocida, se pueden comprobar los criterios de diseño para un buen fraccionamiento y tensión superficial dominante de la siguiente manera: (1) determinar los

parámetros de geometría de la mecha (longitud L , área de la punta $A(0)$, factor de área $a_{-1} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{A(0)}{A(z)} dz$, y el

tamaño d del poro), (2) determinar las propiedades de fragancia a granel (densidad ρ , tensión superficial σ , viscosidad μ y difusividad en la mecha D (esto incluye el efecto de la tortuosidad de la mecha y se puede determinar, por ejemplo, al llenar una mecha con fragancia y medir el tiempo que tarda un componente en extenderse a lo largo de la mecha cuando se introduce en un extremo)), (3) determinar la velocidad de salida Q y (4) comprobar el número

de Peclet $Pe = \frac{Qa_{-1}L}{DA(0)}$ (un buen fraccionamiento se produce si $Pe > 4$, un tamaño de poro que permitiría dominar

la tensión superficial existe si $Pe \ll \frac{1}{20} \frac{S^2}{rgmDL}$, y el tamaño de poro real permite que la tensión superficial

domine si $\frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2S}{rgL}$. Téngase en cuenta que estos criterios dependen de las propiedades de la

fragancia, por lo que un dispensador puede satisfacer los criterios con algunas fragancias y no con otras.

Diseño de un dispensador de funcionamiento continuo

Cuando se trata de diseñar un dispensador, los parámetros de diseño que se deben determinar son: (1) la geometría de la mecha (longitud L , área de la punta $A(0)$ y factor de área a_{-1}) y (2) las condiciones de la punta (temperatura T y grosor de la capa del contorno del flujo de aire δ). Generalmente hay algunas restricciones en estos parámetros. La geometría de la mecha está restringida por la envoltura total o volumen tridimensional que tiene el dispensador para encajar dentro (no puede ser demasiado grande) y por la capacidad de fabricación de la mecha (no puede ser demasiado pequeña). Para cada fragancia, normalmente hay una temperatura máxima; exceder esta temperatura haría que la fragancia se quemara o se degradara de alguna otra manera. También existe un espesor de capa de contorno mínimo alcanzable, δ_{\min} . Para dispensadores que funcionan en convección forzada (por ejemplo, flujo de aire accionado por ventilador), δ_{\min} se determina mediante la velocidad máxima del aire. Para dispensadores que funcionan en convección libre, δ_{\min} se determina mediante la temperatura máxima de la fuente de calor que impulsa el flujo de aire. En ambos casos, δ_{\min} depende de una manera compleja de la geometría del dispensador, pero suele ser fácil especificar un orden de magnitud para δ_{\min} .

Generalmente se requiere que el dispensador trabaje con una gama de fragancias. Algunos de los parámetros de rendimiento se aplican a todas las fragancias, por ejemplo: (1) el tiempo de estabilización $t_s \leq t_r$ y (2) el número mínimo de Peclet $Pe \geq 4$. Otros parámetros de rendimiento son específicos para cada fragancia, principalmente la velocidad de salida máxima, Q_{\max} . Por lo tanto, cada fragancia se especifica mediante (1) sus propiedades, tales como la difusividad en la mecha D , la función de volatilidad de cada componente $V_i(T)$ y las fracciones de botellas b_i , (2) los parámetros de rendimiento deseados, tales como, la velocidad de salida máxima Q_{\max} y (3) las restricciones en el diseño, es decir, la temperatura máxima de la punta T_{\max} .

La FIG. 11 muestra cómo los parámetros de rendimiento dependen de las propiedades de la fragancia y los parámetros de diseño de una manera matemática, claramente definida. Se podría utilizar una gama de métodos matemáticos para encontrar parámetros de diseño que satisfagan los parámetros de rendimiento. Esta sección describirá algunos métodos posibles que son fáciles de seguir.

En primer lugar, es útil identificar los dos principales compromisos implicados en el diseño. El primer compromiso implica la longitud de la mecha. El aumento de la "longitud efectiva" de la mecha La_{-1} , siempre ayuda a conseguir el fraccionamiento, es decir, lograr un número de Peclet alto, porque ayuda a eliminar los gradientes de distribución de

componentes alejados de la botella. Esto se puede hacer al aumentar la longitud física de la mecha L o la cantidad de conicidad en la mecha, descrita mediante el factor de área a_{-1} , ambos restringidos por el tamaño total y la capacidad de fabricación del dispensador. La longitud L también está restringida por la necesidad de dominar de la tensión superficial. A partir de la ecuación 27, lograr $Pe > 4$ mientras que se permite que la tensión superficial domine requiere:

$$\text{Ecuación 29: } L \ll \frac{1}{80} \frac{S^2}{r g m D}$$

Esto tiene que ser satisfecho para cada fragancia. Sin embargo, la Ecuación 29 no es probable que sea una restricción práctica porque la longitud a la derecha de la ecuación es usualmente del orden de varias decenas de metros. Por lo tanto, la longitud y la conicidad deben hacerse tan grandes como la envolvente general para el dispensador lo permita.

El segundo compromiso implica al área de la punta de la mecha. Si se puede reducir el área de la punta mientras que se mantiene la velocidad de salida, esto aumenta la velocidad de flujo de la fragancia. Esto ayuda a lograr el fraccionamiento, que es todo sobre el flujo que supera la difusión. También ayuda a conseguir tiempos de estabilización bajos, como se describe mediante la Ecuación 20. Sin embargo, aumentar la velocidad de flujo de la fragancia requiere aumentar la velocidad de evaporación de la punta, lo que a su vez requiere aumentar la temperatura de la punta y/o disminuir el espesor de la capa de contorno. Esto está limitado por la temperatura máxima para la fragancia y el espesor mínimo alcanzable para la capa de contorno. Como resultado, se puede utilizar un área de la punta mínima. Como se mostrará más adelante en la presente memoria, diseñar el dispensador para trabajar con múltiples fragancias introduce un compromiso para el área de la punta, lo que conduce a un proceso de cinco etapas para diseñar un dispositivo.

Metodología de diseño de cinco etapas

La Etapa 1 en el diseño de un dispensador implica seleccionar una longitud de mecha L y una conicidad a_{-1} para la mecha. Se debería elegir una longitud máxima de mecha L que se ajuste con la envolvente permitida para el dispensador u otras restricciones de diseño generales. Comprobar que la L elegida cumple el criterio de tensión superficial para cada fragancia dada en la Ecuación 29. También se debería elegir una conicidad de mecha que consiga el mayor valor posible del factor de área a_{-1} .

La etapa 2 en el diseño de un dispensador implica calcular un número de Peclet mínimo Pe_{min} . El requisito de que el tiempo de estabilización sea menor que el tiempo de respuesta da un límite inferior al número de Peclet como sigue:

$$\text{Ecuación 30: } t_s \leq t_r \Rightarrow Pe^3 \geq La_{-1} \sqrt{\frac{10}{Dt_r}}$$

Pe_{min} se fija para ser el que sea más grande, el valor a la derecha, o 4, que es el mínimo requerido para el fraccionamiento.

La etapa 3 en el diseño de un dispensador implica calcular un número de Peclet máximo Pe_{max} para cada fragancia. Por cada fragancia, Pe se puede calcular como una función de la temperatura T y del espesor δ de la capa de contorno. (La Ecuación 18 calcula P_i para cada componente, basado en T y δ , y la Ecuación 16 calcula Pe a partir del componente P_i). El espesor de la capa de contorno frente a la temperatura se puede representar como un gráfico de contorno; como se muestra en la FIG. 13. A medida que Pe aumenta, los contornos se desplazan hacia valores más altos de T y valores inferiores de δ . Imponer la temperatura máxima para la fragancia T_{max} y el espesor mínimo δ_{min} de la capa de contorno para el dispensador determina el número máximo de Peclet que se puede utilizar para esa fragancia Pe_{max} . En la FIG. 13, Pe_{max} es ligeramente mayor que 10. En algunos dispensadores (por ejemplo, aquellos que se mueven por convección libre), la temperatura T y el espesor δ de la capa de contorno están relacionados. Esto puede representarse como una "línea de funcionamiento" en la gráfica $T-\delta$. Pe_{max} entonces se toma desde el punto donde esta línea cruza $T=T_{max}$ o $\delta=\delta_{min}$ (tomando el primer punto de cruce). Si Pe_{max} para una fragancia es menor que el Pe_{min} calculado en la Etapa 2, entonces no es posible entregar la velocidad de salida máxima para esa fragancia y lograr el fraccionamiento y el tiempo de respuesta deseado. Comprobar los cálculos en la Etapa 2 determinará si el fraccionamiento o el tiempo de respuesta proporcionan la restricción más estricta. Debe hacerse algún compromiso de diseño: bien se debe aceptar una velocidad de producción más baja, o bien un tiempo de respuesta más largo o un fraccionamiento deficiente (sólo se pueden satisfacer dos de tres). La necesidad de hacer este compromiso se debe generalmente a la fragancia que tiene una baja volatilidad general, lo que usualmente significa que hay una fracción demasiado grande de los componentes de baja volatilidad.

La Etapa 4 en el diseño de un dispensador implica seleccionar el área $A(0)$ de la punta. Hay una ecuación que relaciona la velocidad de producción con el número de Peclet y el área de la punta que se aplica para todas las fragancias:

$$\text{Ecuación 1 } Q = Pe \frac{DA(0)}{La_1}$$

La ecuación 9 se puede representar como un gráfico de contorno de Q frente a A(0) y Pe. La cuestión es si se puede elegir un área A(0) de la punta para que la velocidad de salida máxima Q_{max} para cada fragancia pueda alcanzarse dentro del intervalo de los números de Peclet entre Pe_{min}, calculado para el dispensador en la Etapa 2 y Pe_{max}, calculado para el Fragancia en la Etapa 3. El requisito para cada fragancia se puede representar mediante el segmento del contorno Q_{max} que se extiende entre Pe_{min} y Pe_{max}. La FIG. 14 muestra un ejemplo de esto para dos fragancias. El segmento de contorno de cada fragancia cubre un rango de valores de A(0). Si, como se muestra en la FIG. 14, los rangos de A(0) para todas las fragancias se superponen, entonces A(0) se debería seleccionar para que se caiga en el rango de solapamiento. Si los rangos de A(0) para las fragancias no se superponen, entonces se requiere algún compromiso. Si se selecciona un valor de A(0) que está por debajo del rango para alguna fragancia, no será posible obtener Q_{max} para esa fragancia. Lograr Q_{max} requeriría utilizar temperaturas excesivamente altas o un espesor de la capa de contorno marginalmente imposible. Si se selecciona un valor de A(0) que está por encima del rango para una fragancia, entonces Q_{max} para esa fragancia sólo se puede lograr con un número de Peclet inferior a Pe_{min}, es decir, al aumentar el tiempo de estabilización o fraccionamiento perdido (lo que depende de cual era la condición limitante en la Etapa 2).

La Etapa 5 en el diseño de un dispensador implica seleccionar un tamaño d del poro. Se debe elegir un tamaño d del poro que satisfaga la Ecuación 25 para cada fragancia.

Diseño de un dispositivo con ciclos

En lo que antecede, se detalla cómo un dispensador responde al tener un ciclo de encendido durante un tiempo t_{ON} y de apagado durante el tiempo t_{OFF}. Hay dos regímenes en los que se logra una salida consistente: (1) "Encendido estacionario": t_{ON} > t_s, de modo que el dispositivo se estabiliza en su comportamiento en estado estacionario en cada período de encendido y (2) "PWM": t_{ON} < t_s, t_{OFF} < t_D, y el número de Peclet para la velocidad de salida promediada en el tiempo que todavía satisface Pe > 4.

El método de diseño en el régimen de "encendido estacionario" es idéntico al de un dispensador de funcionamiento continuo. El método de diseño en el régimen "PWM" es también idéntico al de un dispensador que funciona continuamente, excepto que la velocidad de salida especificada debería ser la velocidad de salida media y las volatilidades de los componentes también deberían tener sus valores promediados en el tiempo. Hay un área gris, en la que t_{ON} < t_s pero t_{ON} no es lo suficientemente pequeño como para caer en el régimen de "PWM". Una aproximación a este caso es asumir que el régimen de PWM se mantiene (es la opción conservadora porque usa una velocidad de flujo inferior (promediada en el tiempo)) y a continuación comprobar el diseño calculado al resolver numéricamente las ecuaciones en la Ecuación 12 con la modulación PWM aplicada a los términos q_i.

Opciones para modular la salida

Un aspecto importante de un diseño de dispensador de material volátil es la capacidad del usuario para variar la salida. Hay una dicotomía en cómo se logra esto: (1) se varían las condiciones de funcionamiento - temperatura de la punta y/o flujo de aire - lo que da lugar a que varíe el número de Peclet y el tiempo de estabilización o (2) se varía la geometría de la mecha, lo que puede hacerse de una manera que preserve el número de Peclet y el tiempo de estabilización. Las ecuaciones para el número de Peclet y el tiempo de estabilización se pueden escribir en términos de la velocidad de salida Q, como sigue:

$$\text{Ecuación 32: } Pe = La_1 \frac{Q}{A(0)D}, \quad t_s = \frac{10}{D} \left[\frac{A(0)D}{Q} \right]^2$$

Estas ecuaciones muestran que, si la geometría de la mecha (descrita por L, a₁, A(0)) es fija, reducir la velocidad de flujo reducirá el número de Peclet y aumentará el tiempo de estabilización. En particular, reducir el número de Peclet corre el riesgo de poner el dispositivo en el régimen de fraccionamiento deficiente. Por ejemplo, un primer método común para modular la velocidad de salida Q de un dispensador es variar la temperatura de la punta T y/o el flujo de aire, es decir, el espesor δ de la capa de contorno. Este método tiene el efecto de alterar los números de Peclet del componente P = V_i(T) La₁/δ, y por lo tanto el número de Peclet medio Pe (según se determina mediante la Ecuación 16). En particular, si se reduce la temperatura o se incrementa el espesor de la capa de contorno con el fin de reducir la velocidad de salida, esto reduce Pe y, por lo tanto, se corre el riesgo de poner el dispensador en el régimen de fraccionamiento deficiente.

Un segundo método para modular la salida que no afecta al número de Peclet implica variar el área A(0) de la punta. Considérese una mecha compuesta de varias piezas paralelas, como se muestra en la FIG. 2F, o una mecha hecha a partir de un haz paralelo de capilares. El flujo se puede modular al variar el número de piezas o capilares activos, por ejemplo, al bloquear el área del extremo de algunas piezas. El área A(0) de la punta se refiere entonces al área

combinada de las piezas activas. Cada pieza activa puede funcionar con la misma temperatura y el mismo flujo de aire y tiene el mismo factor de longitud y área, y por lo tanto tiene el mismo número de Peclet. Téngase en cuenta que este método varía realmente el área de la sección transversal a lo largo de toda una longitud de la mecha. No es suficiente con variar sólo el área $A(0)$ de la punta, por ejemplo, al bloquear simplemente una parte del área de la punta en una mecha sinterizada. Esto sólo reduce la velocidad de flujo por debajo de la punta y una vez que la velocidad del flujo no puede competir con la difusión, la mecha falla para lograr un buen fraccionamiento. En términos del análisis matemático, en la presente memoria, bloquear parte del área de la punta alteraría el campo de flujo (como se ilustra en la FIG. 2). Esto altera la función $A(z)$ del área, reduce el factor de área a_{-1} , y por lo tanto reduce el número de Peclet.

- 5
- 10 La elección entre los dos métodos para variar Q (variar la temperatura de la punta T y/o el flujo de aire y variar el área de la punta) se puede ilustrar en el gráfico de $Pe-A(0)$ mostrado en la FIG. 15. La FIG. 15 muestra un círculo negro en el que $A(0)$ y Pe se eligen para dar la salida máxima, Q_{max} , para una fragancia; Pe cae dentro de Pe_{max} (determinado por T_{max} para la fragancia y δ_{min} para el dispensador) y Pe_{min} (determinado por el tiempo de estabilización y el fraccionamiento). Si la salida se reduce al reducir T o al aumentar d , esto corresponde a una trayectoria vertical en la gráfica, que cruza los contornos Q pero que también reduce Pe , y así corre el riesgo de ir por debajo de Pe_{min} . Si el área de la sección transversal se reduce, al reducir $A(0)$, esto da una trayectoria horizontal en la gráfica, cruzando de nuevo los contornos Q , pero manteniendo Pe .
- 15

Métodos para controlar el espesor de la capa de contorno

- 20 Diseñar una mecha implica proporcionar medios para controlar el espesor de la capa de contorno del flujo de aire, δ . En un dispensador que utiliza convección forzada, es decir, uno en el que el flujo de aire se acciona mediante una bomba o ventilador, δ se determina por el caudal y la geometría del dispensador, cualquiera de los cuales se puede variar. En un dispensador que utiliza convección libre, es decir, uno en el que el flujo de aire se impulsa por diferencias de temperatura en el sistema, δ depende de esas diferentes temperaturas. Por ejemplo, el flujo de aire se impulsa mediante el aire que se calienta cerca de un calentador y un refrigerador por encima del calentador, lo que crea un efecto de chimenea. Sin embargo, en ambos casos, los factores externos pueden tener un efecto sobre el flujo de aire y/o la temperatura, y por lo tanto en δ . Por ejemplo, el flujo producido por una bomba o un ventilador puede verse afectado por objetos que bloquean la trayectoria del aire cerca de una entrada o una salida del dispensador. También por ejemplo, el flujo producido por convección libre puede verse afectado por la orientación del dispensador, la temperatura ambiente y/o fuentes de calor externas.
- 25

- 30 Un método para controlar el espesor de la capa de contorno del flujo de aire δ , que es relativamente insensible a factores externos, es definir mecánicamente un volumen de aire estancado por encima de la superficie de emanación de la mecha y pasar un flujo rápido de aire por encima de la parte superior del volumen. El espesor total de la capa de contorno es entonces la suma de la profundidad del volumen de aire estancado más el espesor de la capa de contorno del flujo de aire, pero si el flujo de aire es lo suficientemente rápido, la profundidad del volumen de aire estancado dominará y será fijo. El volumen de aire estancado podría formarse al colocar una malla o pantalla perforada 200 a una distancia fija de la superficie de emanación, como se muestra en la FIG. 16A. Alternativamente, un conjunto giratorio de paletas 202 podría barrer el aire a cierta distancia por encima de la punta, como se muestra en la FIG. 16B y 16C. Las paletas podrían accionarse mediante un motor, o mediante un flujo de aire.
- 35

Realizaciones - Aplicación de la metodología de diseño descrita anteriormente

- 40 La metodología de diseño descrita anteriormente se aplicará ahora para determinar los parámetros de la geometría de la mecha y los parámetros de funcionamiento que satisfagan los principios de la presente descripción.

La Tabla 1 siguiente muestra la composición de tres fragancias modelo que se utilizarán en los cálculos para las realizaciones descritas a continuación. Los componentes de la fragancia son n-alcenos y se identifican mediante el número de átomos de carbono en la molécula, n . La fragancia "Alta" está dominada por alcanos pequeños con alta volatilidad: C8-C12. La fragancia "Baja" está dominada por alcanos grandes con baja volatilidad: C12-C16. La fragancia "Media" tiene una difusión más amplia: C8-C16.

45

Tabla 1: Composiciones de la fragancia de referencia, % en masa

#carbonos (n)	8	9	10	11	12	13	14	15	16
"Alta"	20	20	20	20	20				
"Media"	20		20		20		20		20
"Baja"					20	20	20	20	20

- La FIG. 17 muestra las volatilidades de los n-alcenos con 8, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono en función de la temperatura. Las volatilidades se calcularon a partir de la Ecuación 18, utilizando los siguientes datos para las propiedades de alcanos: los datos de presión de vapor de saturación se tomaron de www.thermo.com/research/kdb/, se asumió una densidad de líquido de 800kg/m³ (para todos los n) para calcular volúmenes molares, se tomó una
- 50

correlación para la difusividad en el aire de Fuller, Schettler y Giddings, 1966, documentada en "Diffusion" por EL Cussler, Tercera Edición, Sección 5.1.3, y se asumió una difusividad líquida de $D=2e-9m^2/s$ (para todo n). Las propiedades generales de la fragancia y sus velocidades de salida requeridas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades generales de la fragancia

Fragancia	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (10 ⁻³ Pa·s)	Tensión superficial (10 ⁻³ N/m)	Temperatura máxima (°C)	Velocidad de salida máxima (mL/día)
"Alta"	800	3,5	25	90	1
"Media"	800	3,5	25	90	0,3
"Baja"	800	3,5	25	90	0,1

- 5 Se utilizaron los siguientes parámetros de diseño para las realizaciones siguientes: (1) longitud de la mecha $L=50$ mm (esto significa que es la longitud más larga que el diseño del dispensador puede acomodar, véase la etapa 1 anterior), (2) tiempo de respuesta $t_r=8$ horas, (3) porosidad de un material de mecha sinterizada $\epsilon=0,5$ y (4) espesor de la capa de contorno mínimo $\delta_{min}=0,1$ mm.

Al seguir la Etapa 1 de la metodología de diseño anterior, se puede ver que la longitud satisface fácilmente el

10 requisito de que domina la tensión superficial: $L \ll \frac{1}{80} \frac{S^2}{r \rho g m D} = 142m$, lo que significa que será posible elegir

un tamaño de poro adecuado, como se ha discutido anteriormente en la presente memoria.

Realización 1: mecha recta

15 Consideremos una mecha cilíndrica recta de longitud L y radio r . El área de la punta de la mecha es $A(0)=\epsilon\pi r^2$ y el factor de área es $a_{-1}=1$. La salida de la mecha se variará al variar la temperatura de la punta T y/o el flujo de aire a través del espesor δ de la capa de contorno. Téngase en cuenta que las teorías de la presente memoria se refieren únicamente al área de la sección transversal de la mecha, no a la forma de dicha sección transversal. Por ejemplo, los resultados que se muestran a continuación también se aplicarían a una mecha con una sección transversal rectangular de ancho w y profundidad h , con $A(0)=\epsilon wh$. Por etapa 2 anterior, el número de Peclet mínimo requerido

20 para alcanzar la respuesta temporal es $La_{-1} \sqrt{\frac{10}{Dt}} = 20,8$. Esto es mayor que el valor de 4 requerido para el fraccionamiento, por lo que $Pe_{min}=20,8$.

25 En un sistema de convección forzada que emplea una mecha recta, el número de Peclet más grande alcanzable ocurre con el grosor δ_{min} de la capa de contorno más pequeña y la temperatura máxima para cada fragancia T_{max} . Al utilizar las ecuaciones 16 y 18, los números máximos de Peclet para las fragancias respectivas son: (1) fragancia "alta": $Pe_{max}=402$; (2) fragancia "Media": $Pe_{max}=21,5$; y (3) fragancia "baja": $Pe_{max}=15,1$. El Pe_{max} para la fragancia "Low" es menor que Pe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para esa fragancia como el tiempo de respuesta y, por lo tanto, se requiere algún compromiso.

30 La FIG. 18 muestra la FIG. 14 aplicada al diseño de mecha recta. Un área de la punta de $A(0)=4mm^2$ satisface las restricciones para las fragancias "Alta" y "Media", es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en sus curvas $Pe \sim A(0)$. Para la fragancia "Baja", esta elección de $A(0)$ significa que la velocidad de salida máxima se alcanzará a un número de Peclet de aproximadamente 7: se conseguirá el fraccionamiento, pero el tiempo de estabilización será más largo que el tiempo de respuesta deseado.

La FIG. 19 muestra la misma gráfica que la FIG. 18, pero el requisito de tiempo de respuesta se ha abandonado, de modo que sólo el fraccionamiento determina Pe_{min} . Un área $A(0)$ de la punta de entre $4mm^2$ y $7mm^2$ sería adecuada para las tres fragancias. Escogiendo $A(0)=4mm^2$, el intervalo de tamaños de poro adecuados viene dado por la

35 Ecuación 25: $0,8um = \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL} = 127um$, donde el valor de la izquierda es mayor para

la fragancia "Alta". Claramente hay mucha libertad en la elección del tamaño d del poro.

40 En un sistema de convección libre que emplea una mecha recta, la temperatura T de la punta determina el flujo de aire y, por tanto, el espesor δ de la capa de contorno. La FIG. 20 muestra una característica $\delta-T$ plausible. El número de Peclet más grande posible se produce cuando la característica $\delta-T$ cruza primero $\delta=\delta_{min}$ o $T=T_{max}$; En este caso, $T=T_{max}$ es la condición limitante, en la que $\delta=0,46$ mm. Usando las Ecuaciones 16 y 18, los números máximos de Peclet para las fragancias respectivas son: (1) fragancia "Alta": $Pe_{max}=87,8$; (2) fragancia "Media": $Pe_{max}=4,78$; y (3)

fragancia "Baja": $Pe_{max}=3,39$. Pe_{max} para las fragancias "Baja" y "Media" es menor que Pe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para estas fragancias como el tiempo de respuesta. Pe_{max} para la fragancia "Baja" es también menor que 4, por lo que tampoco es posible alcanzar la velocidad de salida máxima para esta fragancia y el fraccionamiento. Al igual que con el caso de convección forzada, se requiere algún compromiso.

La FIG. 21 muestra la FIG. 14 aplicada a un sistema de convección libre que utiliza una mecha recta, usando solamente el requisito de fraccionamiento para Pe_{min} . Un área de la punta de $A(0)=20mm^2$ satisface las restricciones para las fragancias "Alta" y "Media", es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en sus curvas $Pe \sim A(0)$. Para la fragancia "Baja", esta elección de $A(0)$ significa que la velocidad de salida máxima se alcanzará a un número de Peclet de aproximadamente 1,5, lo que significa que no se alcanzará el fraccionamiento. Para la fragancia "Alta", esta elección de $A(0)$ significa que la velocidad de salida máxima se alcanzará a un número de Peclet de 15, menor que el requerido para alcanzar el tiempo de respuesta deseado. Al escoger $A(0)=20mm^2$, la gama de tamaños de

poro adecuados viene dada por la Ecuación 25: $0,16um = \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL} = 127um$, en la que

el valor de la izquierda es el mayor para la fragancia "Alta". Una vez más, hay mucha libertad en la elección del tamaño d del poro.

Realización 2: Mecha cónica

Consideremos una mecha sinterizada de longitud L que es cónica, de modo que su factor de área sea $a_{-1}=4$. La salida de la mecha se varía al variar la temperatura T de la punta y/o el flujo de aire a través del espesor δ de la capa de contorno. El número de Peclet mínimo requerido para alcanzar la respuesta en el tiempo es

$La_{-1} \sqrt{\frac{10}{Dt_r}} = 83,3$. Esto es mayor que el valor de 4 requerido para el fraccionamiento, por lo que $Pe_{min}=83,3$.

En un sistema de convección forzada que utiliza una mecha cónica, el número de Peclet más grande que se logra se produce en el grosor δ_{min} de la capa de contorno más pequeño y a la temperatura máxima para cada fragancia T_{max} . Usando las Ecuaciones 16 y 18, los números máximos de Peclet para cada una de las fragancias respectivas son: (1) fragancia "Alta": $Pe_{max}=1610$; (2) fragancia "Media": $Pe_{max}=86,0$; y (3) fragancia "Baja": $Pe_{max}=60,2$. Pe_{max} para la fragancia "Baja" es menor que Pe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para esa fragancia como el tiempo de respuesta, por lo que se requerirá algún compromiso.

La FIG. 22 muestra la FIG. 14 aplicado al diseño de la mecha cónica. Un área de la punta de $A(0)=4mm^2$ satisface las restricciones para las fragancias "Alta" y "Media", es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en sus curvas $Pe \sim A(0)$. Para la fragancia "Baja", esta elección de $A(0)$ significa que la velocidad de salida máxima se alcanzará con un número de Peclet de 30 y, por lo tanto, se conseguirá el fraccionamiento, pero el tiempo de estabilización será más largo que el tiempo de respuesta deseado.

Comparar las FIGS. 18 y 22 muestra que la conicidad en la mecha ha aumentado todos los números de Peclet, lo que hace que el fraccionamiento sea más fácil de conseguir, pero el requisito de tiempo de respuesta es todavía limitante y todavía se requiere un compromiso. Escogiendo $A(0)=4mm^2$, el rango de tamaños de poro adecuados

viene dado por la Ecuación 25: $0,8um = \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL} = 127um$, en la que el valor de la

izquierda es mayor para la fragancia "Alta". De nuevo, hay mucha libertad en la elección del tamaño d del poro.

En un sistema de convección libre que emplea una mecha cónica, asumiremos que se aplica la misma característica $\delta-T$ como se muestra en la FIG. 20 y como se utiliza para la mecha recta. De nuevo, el número de Peclet más grande alcanzable se produce en $T=T_{max}$ y $\delta=0,46mm$. Usando las Ecuaciones 16 y 18, los números máximos de Peclet para las fragancias respectivas son: (1) fragancia "Alta": $Pe_{max}=350$; (2) fragancia "Media": $Pe_{max}=18,8$; y (3) fragancia "Baja": $Pe_{max}=13,1$. Pe_{max} para las fragancias "Baja" y "Media" es menor que Pe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para estas fragancias como el tiempo de respuesta. No obstante, es posible lograr el fraccionamiento con las tres fragancias.

La FIG. 23 muestra la FIG. 14 aplicada a un sistema de convección libre que emplea una mecha cónica y que usa solamente el requisito de fraccionamiento para Pe_{min} . Un área de punta, $A(0)$ entre $20mm^2$ y $30mm^2$ satisface las restricciones para las tres fragancias, es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en sus curvas $Pe \sim A(0)$. La elección del área más pequeña dará el menor tiempo de estabilización, aunque éste será más largo que el tiempo de respuesta requerido para las fragancias "Media" y "Baja". Al escoger $A(0)=20mm^2$, la gama de tamaños de poro

adecuados viene dada por la Ecuación 25: $0,65um = \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL} = 127um$ en la que el

valor de la izquierda es el mayor para la fragancia "Alta". De nuevo, hay mucha libertad en la elección del tamaño d del poro.

Realización 3: Alimentación capilar de una mecha sinterizada

5 La FIG. 24 muestra un diseño para la mecha 218 que tiene un capilar 220 que alimenta una mecha sinterizada hemisférica 222, en la que el capilar 220 tiene un radio r_0 y una longitud L_0 y la mecha 222 tiene un radio exterior r_1 . Una longitud global L de la mecha 218 es $L=L_0+r_1$. El capilar 220 puede ser un solo tubo o un haz de tubos. El capilar 220 tiene un diámetro interior d_0 y una porosidad ϵ_0 y la mecha sinterizada 222 tiene un tamaño d_1 de poro y una porosidad ϵ_1 .

10 Utilizar la mecha 218, ahora se demostrará que es fácil conseguir valores muy grandes para el factor de área a_{-1} , da como resultado números de Peclet muy grandes. En particular, el gran área superficial del hemisferio de la mecha sinterizada 222 crea una buena velocidad de salida, lo que crea una gran velocidad de flujo a través del capilar 220, que supera fácilmente la difusión dentro del capilar 220. En otras palabras, es muy fácil de establecer el fraccionamiento y solo el tiempo de respuesta coloca un límite superior en el área de la punta. Los grandes números de Peclet también simplifican las ecuaciones de diseño. Esto es afortunado, porque de otro modo la metodología de diseño descrita anteriormente se convertiría en circular: el factor de área a_{-1} se escoge en la Etapa 1, lo que requiere establecer r_0 , r_1 y L_0 , pero el área de la punta se calcula en la Etapa 4, lo que dicta r_1 .

15 En la mecha sinterizada hemisférica 222, el flujo pasará a través de casquetes hemisféricos de material con radios que van desde r_0 a r_1 . El área (libre) con el radio r es:

Ecuación 33: $A(r) = 2\pi e_1 r^2$ y el factor de área es:

20
$$a_{-1} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{A(z)}{A(z)} dz$$

Ecuación 34:
$$= \frac{1}{L} \left[\frac{2\pi e_1 r_1^2}{\pi e_0 r_0^2} L_0 + \int_0^1 \frac{2\pi e_1 r^2}{2\pi e_1 r^2} dr \right]$$

$$= \frac{2L_0 r_1 e_1 + e_0 r_0 r_1 - e_0 r_0^2}{(L_0 + r_1) e_0} \frac{r_1}{r_0^2}$$

En el caso de que $L_0 \gg r_0$ (es decir, el capilar sea largo y delgado), el factor de área se aproxima bien mediante:

Ecuación 35:
$$a_{-1} = 2 \frac{e_1}{e_0} \frac{L_0}{L_0 + r_1} \frac{r_1^2}{r_0^2}$$

25 Los términos $2e_1/e_0$ y $L_0/(L_0+r_1)$ son ambos aproximadamente igual a aproximadamente 1 y lo que hace a_{-1} potencialmente muy grande es la relación r_1^2/r_0^2 . Esta parte de la Ecuación 35 podría hacerse grande aumentando r_1 , pero esto está limitado por la longitud total $L=L_0+r_1$, o disminuyendo r_0 . El único límite para r_0 es la necesidad de tensión superficial para impulsar el flujo a través del capilar contra el arrastre de viscosidad y la gravedad. Esto se

expresa en la Ecuación 25 en términos de un tamaño d del poro: $\frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL}$. Utilizar la expresión

30 para a_{-1} en la Ecuación 35 y $A(0)=2\pi e_1 r_1^2$ permite que el miembro izquierdo se escriba en términos de r_0 :

Ecuación 36:
$$\frac{40mL}{\pi e_0 s r_0^2} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL}$$

Además, en el capilar 220, el tamaño de poro no puede ser mayor que $2r_0$, es decir $d < 2r_0$. Así que, $\frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll 2r_0$.

Ecuación 37:
$$r_0 \gg \left[\frac{20}{\pi e_0} \frac{m}{s} L_0 Q \right]^{1/3}$$

Utilizar $L_0=50\text{mm}$ y $Q=Q_{max}$ para la fragancia "Alta" se obtiene $r_0 \gg 74\mu\text{m}$. Si elegimos $r_0=300\mu\text{m}$, $r_1=10\text{mm}$, $L_0=40\text{mm}$, y $\varepsilon_1=\varepsilon_0$, esto da $a_{-1}=890$, es decir, un número muy grande. Como se verá más adelante, el valor de r_1 en realidad se necesita elegir teniendo en cuenta todas las fragancias, pero todavía da como resultado un valor grande para a_{-1} .

- 5 Un valor grande de a_{-1} da valores grandes para los números individuales de Peclet, $P_i = V_i \frac{a_{-1} L}{d}$. Como se ha discutido anteriormente, el número de Peclet promedio Pe se puede entonces aproximar estrechamente por la media armónica de los números individuales de Peclet P_i . Al doblar el factor de área a_{-1} se duplica tanto el P_i como el Pe . En este caso, es preferible para el método de diseño trabajar con el número de Peclet qe de la punta en lugar de con los números de Peclet promedio. El número de Peclet qe de la punta es la media armónica de $q_i = P_i / a_{-1} = V_i L / \delta$.

10 Ecuación 38: $qe = \left[\sum_i \frac{b_i}{q_i} \right]^{-1} = \frac{L}{d} \left[\sum_i \frac{b_i}{V_i(T)} \right]^{-1}$

El límite inferior de qe viene del requisito del tiempo de respuesta (c.f. Ecuación 30):

Ecuación 39: $qe_{min} = L \sqrt{\frac{10}{Dt_r}}$

- 15 Para cada fragancia, hay un límite superior en qe , qe_{max} , que corresponde a la utilización de $\delta=\delta_{min}$ y/o $T=T_{max}$ en la Ecuación 37. El área $A(0)$ de la punta se puede elegir considerando la velocidad de salida Q como una función de $A(0)$ y de qe (c.f. Ecuación 31):

Ecuación 40: $Q = qe \frac{DA(0)}{L}$

Se puede construir una gráfica similar a la de la FIG. 14 para ayudar en la elección de $A(0)$ con el eje Pe reemplazado por el eje qe .

- 20 En un sistema de convección forzada, el número de Peclet de la punta mínimo es $qe_{min}=20,8$. Al utilizar la Ecuación 37, los números máximos de Peclet de la punta para las fragancias respectivas son: (1) fragancia "Alta": $qe_{max}=402$; (2) fragancia "Media": $qe_{max}=21,5$; y (3) fragancia "Baja": $qe_{max}=15,1$. Como es evidente, qe_{max} para la fragancia "Baja" es menor que qe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para esa fragancia como el tiempo de respuesta y, por lo tanto, se requerirá algún compromiso.

- 25 La FIG. 25 muestra la FIG. 14 aplicada al sistema de convección forzada que utiliza la alimentación capilar de la mecha sinterizada (con un eje qe en lugar de un eje Pe). Un área de la punta de $A(0)=4\text{mm}^2$ satisface las restricciones para las "Alto" y "Media", es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en sus curvas $qe \sim A(0)$. Para la fragancia "Baja", esta elección de $A(0)$ significa que la velocidad de salida máxima se alcanzará en un número de Peclet de la punta menor que qe_{min} , lo que significa que el tiempo de estabilización será más largo que el tiempo de respuesta deseado. Al escoger $A(0)=4\text{mm}^2$, el rango de tamaños de poro adecuados viene dado por la

- 30 Ecuación 25: $0,8\mu\text{m} = \frac{40mLa_{-1}}{SA(0)} Q \ll d \ll \frac{2s}{rgL} = 127\mu\text{m}$ en la que el valor de la izquierda es el mayor para la fragancia "Alta". De nuevo, hay mucha libertad en la elección del tamaño d del poro.

- 35 En un sistema de convección libre, asumiremos que se aplica la misma característica δ - T que se muestra en la FIG. 20 y que se utiliza para la mecha recta. De nuevo, el número más grande de Peclet de la punta que se puede conseguir se produce en $T=T_{max}$ y $\delta=0,46\text{mm}$. Utilizando la Ecuación 37, los números máximos de Peclet de la punta para las fragancias respectivas son: (1) fragancia "Alta": $qe_{max}=87,6$; (2) fragancia "Media": $qe_{max}=4,69$; y (3) fragancia "Baja": $qe_{max}=3,28$. Como se puede ver, qe_{max} para las fragancias "Baja" y "Media" es menor que qe_{min} , por lo que no es posible alcanzar tanto la velocidad de salida máxima para estas fragancias como el tiempo de respuesta.

- 40 La FIG. 26 muestra la FIG. 14 aplicada al sistema de convección libre que utiliza el capilar que alimenta la mecha sinterizada (con un eje qe en lugar de un eje Pe). Un área de la punta $A(0)$ entre $4,5\text{mm}^2$ y 15mm^2 satisface las restricciones para la fragancia "Alta", es decir, cae dentro de los segmentos de línea gruesa en su curva $Pe \sim A(0)$. La elección del área más pequeña dará el menor tiempo de estabilización, aunque éste será más largo que el tiempo de respuesta requerido para las fragancias "Media" y "Baja".

Realización 4: Secciones de mecha paralelas

Una mecha recta hecha de un haz de tubos capilares tiene una teoría de diseño idéntica a la de la mecha recta sinterizada de la primera realización. La única diferencia es que una velocidad de salida de la mecha recta con un haz de tubos capilares puede controlarse de una manera diferente, en particular, al bloquear una serie de tubos en lugar de variar la temperatura de la punta y/o un flujo de aire. Este método de control permite reducir la velocidad de salida sin reducir el número de Peclet (lo que daría como resultado un fraccionamiento pobre) y sin aumentar el tiempo de estabilización.

Resultados de la prueba

Experimento 1

Se llevó a cabo una primera prueba utilizando una primera recarga que tenía un recipiente y 15 gramos de un líquido que incluía una mezcla molar 1:1 de decano (C10) y tetradecano (C14), alcanos normales dispuestos dentro del recipiente. El recipiente es el recipiente utilizado en la recarga disponible vendida comercialmente por S. C. Johnson & Son, Inc. y que incluye un cuerpo simétrico con paredes delanteras y traseras que tienen protuberancias en forma de concha que se extienden desde las mismas. Se insertó una primera mecha sinterizada, como se ve en la FIG. 27, que tenía una primera parte 250 generalmente cilíndrica con un diámetro de aproximadamente 2,5mm (0,105 pulgadas) y una superficie 252 de evaporación en forma de disco dispuesta en un extremo de la parte cilíndrica 250 y que tenía un diámetro de aproximadamente 6,35mm (0,25 pulgadas) y un espesor de aproximadamente 3,5mm (0,14 pulgadas), dentro del recipiente en contacto con la fragancia para formar la recarga. Antes de la inserción, se insertó una vaina protectora sobre el vástago para proteger el vástago durante la aplicación de calor. Por lo tanto, una superficie de evaporación de la mecha es de aproximadamente 31,67mm² (0,0491pulgadas²). Se instalaron tres recambios dentro de los dispositivos de aceite perfumado enchufable estándar, en particular, dentro de los dispositivos de PlugIns® Scented Oil disponibles comercialmente vendidos por S.C. Johnson & Son, Inc., con una sección de la parte cilíndrica 250 y la superficie de evaporación 252 de la mecha dispuesta adyacente a un calentador del dispositivo. Cada dispositivo se ajustó a uno de los ajustes de calor más altos de "5", alimentado a 120 voltios. Las recargas se colocaron en balanzas y las recargas se pesaron cada minuto durante entre dos y tres días. La FIG. 28 representa la masa (en gramos) del líquido perdido frente al tiempo (en horas) para cada uno de las recargas (A1, A2, A3). Se encontró que la recarga A3 se comportó extrañamente, en particular, el líquido se evaporó más rápidamente al comienzo de la prueba. Esto es un suceso común y, por esta razón, A3 fue eliminado/rechazado del estudio. La FIG. 29A representa la masa (en gramos) del líquido perdido frente al tiempo (en horas) para solamente las recargas A1, A2 no rechazadas durante un período de 10 horas y la FIG. 29B representa el mismo gráfico que se muestra en la FIG. 29A con explicaciones de los parámetros de la ecuación 41, como se expone y se describe en detalle a continuación.

La primera prueba incluyó además una segunda recarga que tenía un recipiente y 15 gramos de líquido que incluía una mezcla molar 1:1 de decano (C10) y tetradecano (C14), alcanos normales dispuestos dentro del recipiente. El recipiente es el recipiente utilizado en la recarga disponible vendida comercialmente por S. C. Johnson & Son, Inc. y que incluye un cuerpo simétrico con paredes delanteras y traseras que tienen protuberancias en forma de concha que se extienden desde las mismas. Una segunda mecha sinterizada, como se ve en la FIG. 30, que tiene una parte generalmente cilíndrica 260 con un diámetro de aproximadamente 6,35mm (0,25 pulgadas) se dispuso dentro del recipiente en contacto con la fragancia. Un área superficial 262 de evaporación de la mecha es igual que el diámetro de la mecha y la misma que la superficie de evaporación de la mecha dispuesta dentro de la primera recarga, que es de 31,67mm² (0,0491 pulgadas²). La recarga se instaló dentro de un dispositivo de aceite perfumado enchufable estándar, tal como el dispositivo PlugIns® Scent Oil vendido por S.C. Johnson & Son, Inc., con una sección superior de la parte cilíndrica 260 dispuesta junto a un calentador del dispositivo. Cada dispositivo se ajustó a uno de los ajustes de calor más altos de "5", alimentado a 120 voltios. Los recambios se colocaron en balanzas y las recargas se pesaron cada minuto durante entre dos y tres días. La FIG. 31 representa la masa (en gramos) de la fragancia perdida frente al tiempo (en horas) para cada una de las recargas (B1, B2, B3). Se encontró que la recarga B1 se comportó extrañamente en comparación con las recargas B2 y B3 y, por lo tanto, fue rechazada del estudio. La FIG. 32 representa la masa (en gramos) del líquido perdido frente al tiempo (en horas) para sólo las recargas no rechazadas B2, B3 durante un período de 10 horas.

La ecuación 41 a continuación se utilizó para ajustar los datos recogidos para las recargas A1, A2 y B2, B3 a un modelo no lineal que incluía 4 parámetros, como sigue:

$$\text{Ecuación 41: Cambio de masa predicho} = \text{Parámetro4} + (\text{Parámetro3} * T) + (\text{Parámetro2} * \exp(-T/\text{Parámetro1}))$$

en la que el cambio de masa predicho es un cambio de masa predicho en el instante T para cada punto de tiempo calculado mediante la ecuación de ajuste óptimo para determinar el modelo no lineal (como se ve mediante las líneas continuas en las FIGS. 29A y 32). Haciendo referencia a la FIG. 29B, el Parámetro1 es una constante de tiempo, que describe la rapidez con que la pérdida de peso se convertirá en una pérdida de peso en estado estacionario. El Parámetro2 es un parámetro complejo basado en una pendiente inicial de la línea de pérdida de

peso, una pendiente de estado estacionario y una constante de tiempo, como se muestra en la FIG. 29B. El Parámetro3 es la velocidad de evaporación en estado estacionario, que es la pendiente de una línea de estado estacionario y el Parámetro4 es el punto en un gráfico de cambio de peso frente al tiempo en el que la línea de estado estacionario cruza el eje de cambio de peso. Además, "T" se refiere al tiempo transcurrido para un punto de datos particular. "El estado estacionario" es la velocidad media de evaporación en el punto en que el sistema o los sistemas alcanzan el estado estacionario o una velocidad de pérdida de peso constante.

El tratamiento estadístico de los datos permite estimar los valores de los parámetros de la Ecuación 41, así como los límites de confianza para estas estimaciones a un nivel de confianza del 95%. Todos los datos de los conjuntos de datos no rechazados se utilizaron junto con un programa de software con el nombre JMP®, versiones 5 y 9 (www.jmp.com) para determinar las estimaciones de la constante de tiempo y la velocidad de evaporación en estado estacionario. Se encontró que la constante de tiempo estimada para las primeras mechas (A1 y A2) era 0,36 horas \pm 0,06 horas, con una velocidad de evaporación en estado estacionario de aproximadamente 0,026 gramos/hora. Se encontró que la constante de tiempo estimada para las segundas mechas B2 y B3 era de 1,5 horas \pm 0,2 horas, con una velocidad de evaporación en estado estacionario de aproximadamente 0,020 gramos por hora. La conclusión tomada de estos resultados es que las segundas mechas (B2 y B3) tienen una constante de tiempo significativamente más alta, lo que se traduce en un tiempo más largo hasta el estado estacionario (tiempo de estabilización). Otra conclusión tomada de estos resultados es que existe una clara dependencia de la geometría de la mecha, por ejemplo, una mecha que tiene un vástago de diámetro más fino que aumenta el flujo de material volátil a través de la misma y tiene un área superficial de evaporación de mayor diámetro tiene una constante de tiempo menor, lo que se traduce en un tiempo más corto hasta el estado estacionario. Como se demostrará a continuación, la constante de tiempo y el tiempo hasta el estado estacionario dependen de unos pocos factores, siendo uno de ellos la geometría de la mecha, de modo que un sistema en su conjunto (es decir, dispensador, elemento(s) de difusión, material volátil, mecha, etc.) deben optimizarse para tener una constante de tiempo más baja y un número de Peclet más alto, como se describe a continuación.

Haciendo referencia a la Ecuación 41, el término que incluye el Parámetro2 cambia no linealmente con el tiempo. De hecho, este término se acerca a cero a medida que avanza el tiempo. En (tiempo = 3*constante de tiempo), el valor de la parte exponencial de este término es 0,05; el término ha caído 95% desde su valor inicial. Por lo tanto, para (tiempo=3*constante de tiempo), el sistema está al 95% del estado estacionario.

Como se ha indicado anteriormente, se desea mantener una composición de botella que sea la misma que la composición de botella inicial. Una forma de hacer esto es crear un sistema que fuerce al sistema hacia el estado estacionario tan pronto como sea posible. Este experimento muestra que la constante de tiempo, que puede ser vista como una manifestación experimental del número de Peclet para el sistema, y disminuye a medida que aumenta el número de Peclet, influirá en el tiempo hasta el estado estacionario. Como se ha indicado anteriormente, se desea tener un número de Peclet más alto y, por tanto, se sigue que se desea tener una constante de tiempo más baja. En particular, en una realización, un sistema tiene una constante de tiempo inferior o igual a aproximadamente 1,0 horas y mayor que 0 horas. En otras realizaciones, la constante de tiempo es menor o igual a aproximadamente 0,9 horas y mayor que 0 horas. En todavía otras realizaciones, la constante de tiempo es menor o igual a aproximadamente 0,8 horas y mayor que 0 horas.

Para determinar la constante de tiempo para un sistema particular, se registraría la pérdida de peso de la recarga cada minuto y se utilizará la Ecuación 41 para estimar la constante de tiempo, tal como se describe en la presente memoria. La creación de tales datos para múltiples recargas idénticas en el sistema idéntico y promediar o combinar los datos de otra manera conseguirían una constante de tiempo más precisa, aunque esto no es necesario.

Experimento 2

En el Experimento 2, se diseñaron un sistema y una recarga con una mecha para analizar, entre otras cosas, el efecto del área de la sección transversal de la mecha, el tamaño del poro de mecha, el área superficial de la mecha y el tiempo en el perfil de la velocidad de evaporación. La mecha, como se ve en la FIG. 33, se diseñó teniendo una parte 270 en contacto con la fragancia y una superficie de evaporación 272 que se extiende fuera de la recarga. La parte 270 tiene una anchura W1 y un espesor T y la superficie de evaporación 272 tiene una altura H y una anchura W2. La anchura W1 es mayor que el espesor T y, por lo tanto, la mecha aparece generalmente plana (aunque el espesor T podría variar a lo largo de la anchura W1 y/o la anchura W1 podría variar a lo largo del espesor T). El líquido utilizado fue el mismo que para el Experimento 1. El sistema, como se ve en la FIG. 34, incluye un dispensador (279) de material volátil. Para fines de ensayo, el sistema incluye una báscula de pesada 280 (precisión hasta 10 μ gm) sobre la que se recibe la recarga 282 que tiene la mecha 284 en contacto con el líquido. La báscula de pesada 280 se utiliza para realizar mediciones precisas de cuánta cantidad de líquido de dentro de la recarga 282 se ha suministrado (cualquier cambio de peso en un sistema controlado con precisión se debe a la pérdida de peso del líquido). El sistema incluye un túnel u otro espacio cerrado con un ventilador 286 y un calentador 288 dispuesto en el mismo. La mecha 284 se extiende dentro del túnel de tal manera que la mecha 284 se dispone adyacente al calentador 288 y el aire del ventilador 286 choca con la mecha 284. Se separa también una sonda infrarroja 290 de la superficie de evaporación 272 de la mecha para medir un área superficial de evaporación de la misma.

Para el Experimento 2, se utilizaron dos conjuntos de mechas con el primer conjunto de mechas que tenían un espesor T de aproximadamente 1,6 mm y el segundo conjunto de mechas que tenían un espesor T de aproximadamente 4,8 mm, siendo todas las otras dimensiones de las mechas iguales entre los dos conjuntos de mechas. El sistema de la FIG. 34 se colocó en una habitación a temperatura ambiente y se accionó el ventilador.

5 Para cada conjunto de mechas, se probaron tres escenarios diferentes, un primero con una velocidad de aproximadamente 1 m/s a través del túnel, un segundo con una velocidad de aproximadamente 2 m/s a través del túnel y un tercero con una velocidad de aproximadamente 3 m/s a través del túnel. El calentador no fue activado. Los datos recogidos se muestran en el cuadro siguiente:

Velocidad	C (Mecha con 1,6 mm de espesor) CONSTANTE DE TIEMPO	C VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN	D (Mecha con 4,8 mm de espesor) CONSTANTE DE TIEMPO	D VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN
1 m/s	1,71 horas ± 0,04 horas	0,007 gramos/hora	1,78 horas ± 0,011 horas	0,011 gramos/hora
2 m/s	1,15 horas ± 0,03 horas	0,010 gramos/hora	1,16 horas ± 0,017 horas	0,017 gramos/hora
3 m/s	1,03 horas ± 0,05 horas	0,014 gramos/hora	0,97 horas ± 0,07 horas	0,022 gramos/hora

10 Como era de esperar, las velocidades de evaporación en estado estacionario de las mechas C y D aumentan a medida que aumenta el flujo de aire (y presumiblemente a medida que aumenta la temperatura). Además, para velocidades de evaporación más altas, un vástago con un área de sección transversal más pequeña conduce a constantes de tiempo más cortas, que es el resultado deseado.

15 La FIG. 35 traza las constantes de tiempo promedio (horas) y las velocidades de evaporación en estado estacionario (gramos/hora) de las mechas A y B y también representa las constantes de tiempo y las velocidades de evaporación de las mechas C y D en cada una de las velocidades de 1 m/s, 2 m/s y 3 m/s (como se muestra en la tabla anterior).

20 En resumen, la segunda parte del Experimento 2 demuestra que el tiempo (al menos al principio) y un área superficial de evaporación tienen un fuerte efecto sobre la velocidad de evaporación, y que el tamaño del poro (de la mecha) y el área de la sección transversal del vástago tienen un efecto débil sobre la velocidad de evaporación. Al utilizar estos hallazgos, se puede seleccionar una mecha y una superficie de evaporación que minimicen el tiempo hasta el estado estacionario, minimizando así el tiempo durante el cual la composición de la fragancia en la recarga puede cambiar.

Aplicabilidad industrial

25 Los sistemas y las recargas/mechas de la presente descripción se destinan a permitir la emisión de material volátil a lo largo de la vida útil de la recarga, que es generalmente la misma que la composición de la recarga inicial antes de que la recarga se haya instalado dentro del sistema. Se utilizan varios parámetros y ecuaciones para determinar sistemas y recargas/mechas adecuados.

30 Serán evidentes numerosas modificaciones de la presente descripción para los expertos en la técnica en vista de la descripción anterior. Por consiguiente, esta descripción se debe interpretar solo como ilustrativa y se presenta con el propósito de permitir a los expertos en la técnica hacer y utilizar la descripción y enseñar el mejor modo de llevarla a cabo. El derecho exclusivo a todas las modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones inminentes está expresamente reservado.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para emitir consistentemente un material volátil, el sistema que incluye:
un dispensador (279) de material volátil que tiene un elemento de difusión (286, 288); y
- 5 una recarga (282) adaptado para disponerse dentro del dispensador (279) de material volátil y que incluye un recipiente que tiene un material volátil dispuesto en el mismo y una mecha (284) que tiene un primer extremo dispuesto en contacto con el material volátil en el recipiente y un segundo extremo que se extienden fuera del recipiente;
- caracterizado por que
- 10 una constante de tiempo (Parámetro 1) para el sistema es menor o igual a aproximadamente 1,0 horas cuando se estima al utilizar la ecuación:
1,0 horas cuando se estima al utilizar la ecuación: $\text{Cambio de masa predicha} = \text{Parámetro4} + (\text{Parámetro3} * T) + (\text{Parámetro2} * \exp(-T / \text{Parámetro1}))$;
- 15 en la que el Parámetro 1 es una constante de tiempo que describe la rapidez con que la pérdida de peso se convertirá en una pérdida de peso en estado estacionario; el Parámetro 2 es un parámetro que satisface la ecuación: $\text{Parámetro2} = \text{Parámetro1} * (\text{la pendiente inicial de la línea de pérdida de peso} + \text{Parámetro 3})$; el parámetro 3 es la velocidad de evaporación en estado estacionario, que es la pendiente de una línea de estado estacionario; el Parámetro 4 es el punto en un gráfico de cambio de peso frente al tiempo en el que la línea de estado estacionario cruza el eje de cambio de peso; y T es el tiempo transcurrido para un punto de datos particular.
- 20 2. El sistema de la reivindicación 1, en el que la constante de tiempo para el sistema es menor o igual a aproximadamente 0,9 horas.
3. El sistema de la reivindicación 2, en el que la constante de tiempo para el sistema es menor o igual a aproximadamente 0,8 horas.
- 25 4. El sistema de la reivindicación 1, en el que la mecha (284) incluye un vástago (250) generalmente cilíndrico que tiene un primer diámetro y una superficie de evaporación (252) generalmente en forma de disco dispuesta en el segundo extremo de la mecha y que tiene un segundo diámetro que es mayor que el primer diámetro.
5. El sistema 1 de la reivindicación 4, en el que el segundo diámetro es al menos el doble del primer diámetro.
6. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que la mecha (284) es cónica hacia fuera entre el primer extremo y el segundo extremo (50).
- 30 7. El sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que la mecha incluye un vástago (250) que tiene un espesor que es menor que una anchura del vástago y una superficie de evaporación (252) dispuesta en el segundo extremo de la mecha y que tiene una anchura que es mayor que la anchura del vástago.
- 35 8. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el elemento de difusión es un calentador dispuesto adyacente al segundo extremo de la mecha cuando se inserta la recarga en el dispensador para ayudar a evaporar el material volátil desde una superficie de evaporación de la mecha.
9. El sistema de la reivindicación 8, en el que una composición del material volátil permanece generalmente igual a lo largo de toda la vida útil de la recarga y permanece generalmente igual que una composición de la recarga inicial antes de que la recarga se haya instalado dentro del dispensador.
- 40 10. El sistema de las reivindicaciones 1-7, en el que el elemento de difusión (286, 288) es un ventilador (286) dispuesto dentro del dispensador (279), y la mecha (284) de la recarga se dispone dentro de una trayectoria del flujo de aire creada por el ventilador (286) cuando la recarga (282) se instala en el dispensador (279) para ayudar a evaporar el material volátil desde una superficie de evaporación (252, 262) de la mecha (282).
- 45 11. El sistema de la reivindicación 10, en el que una composición del material volátil permanece generalmente igual a lo largo de la vida útil de la recarga y permanece generalmente igual que una composición de la recarga inicial antes de que la recarga se haya instalado dentro del dispensador.
12. El sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mecha (284) incluye un tubo capilar (70) con un primer extremo dispuesto en contacto con el material volátil y un segundo extremo que se extiende fuera del recipiente y una mecha hemisférica (72) dispuesta adyacente al segundo extremo del tubo.

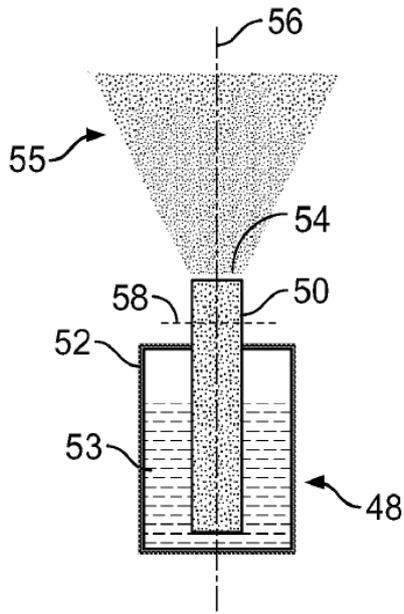


FIG. 1

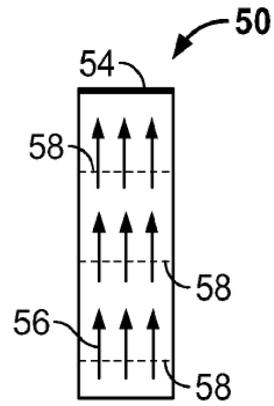


FIG. 2A

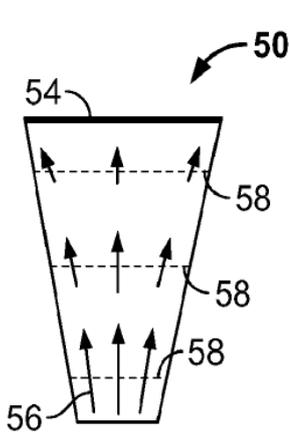


FIG. 2B

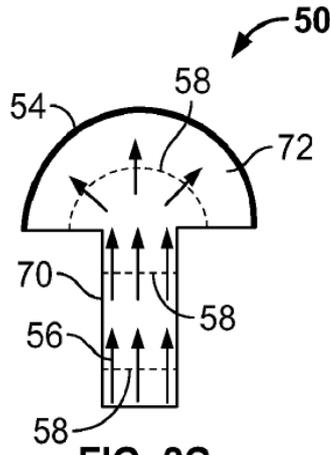


FIG. 2C

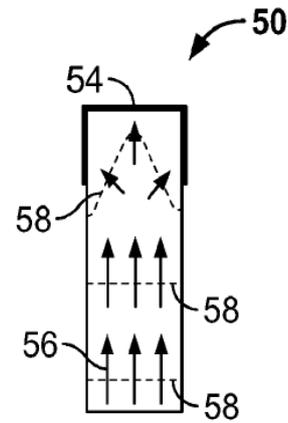


FIG. 2D

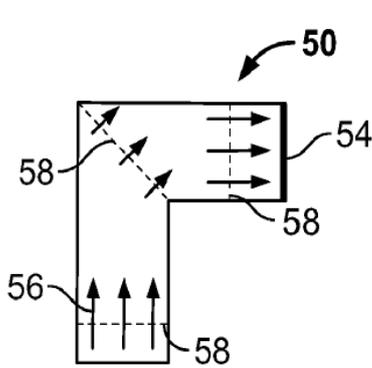


FIG. 2E

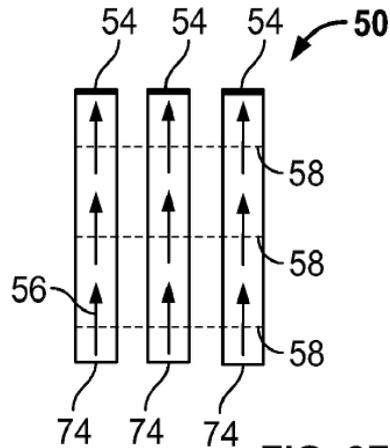


FIG. 2F

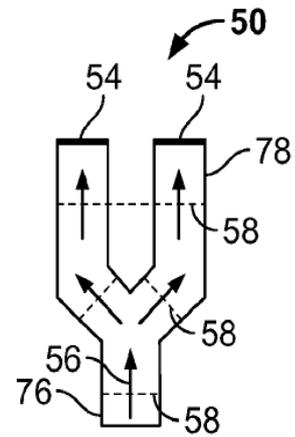


FIG. 2G

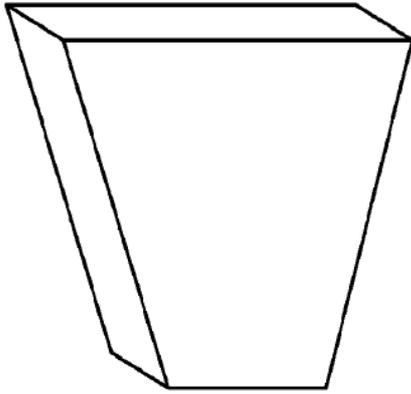


FIG. 3A

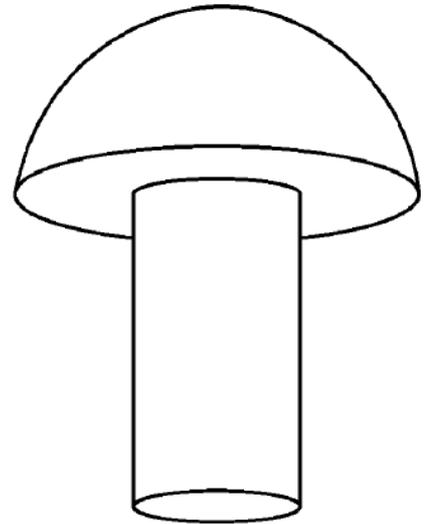


FIG. 3B

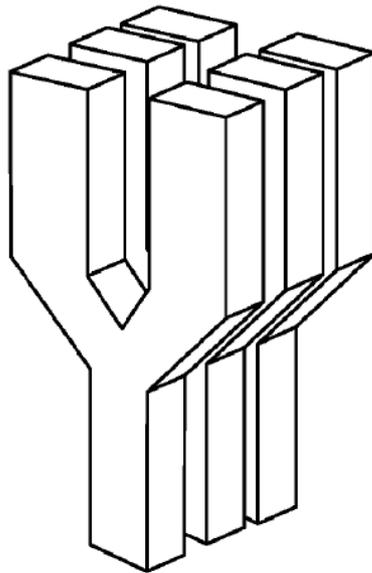


FIG. 3C

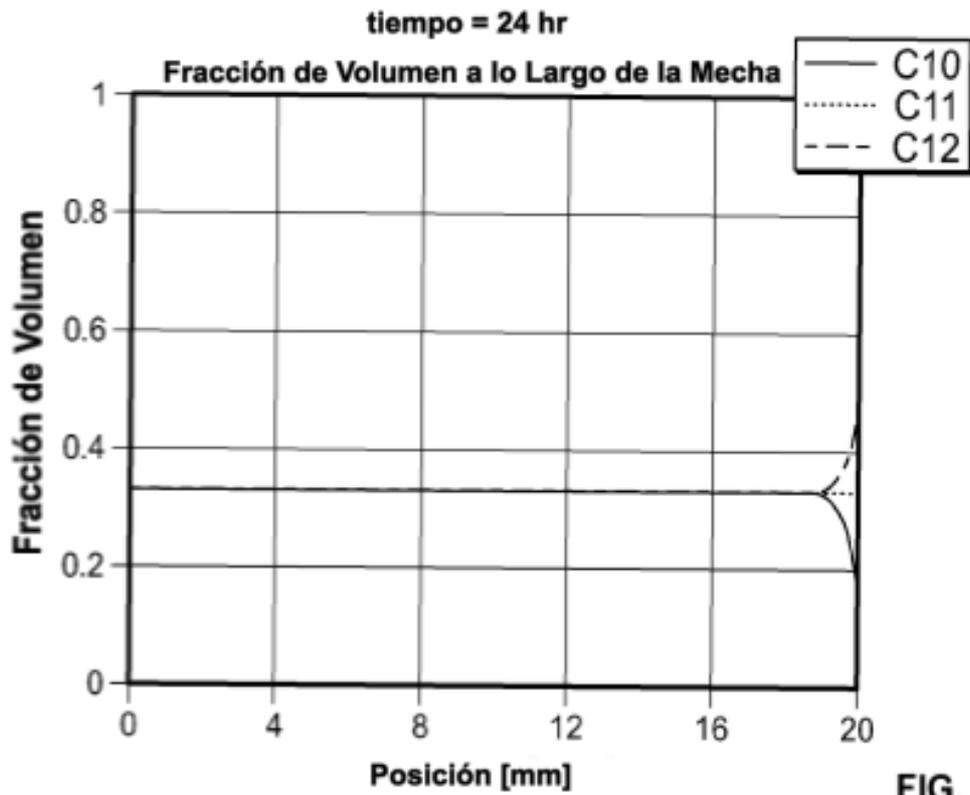


FIG. 4A

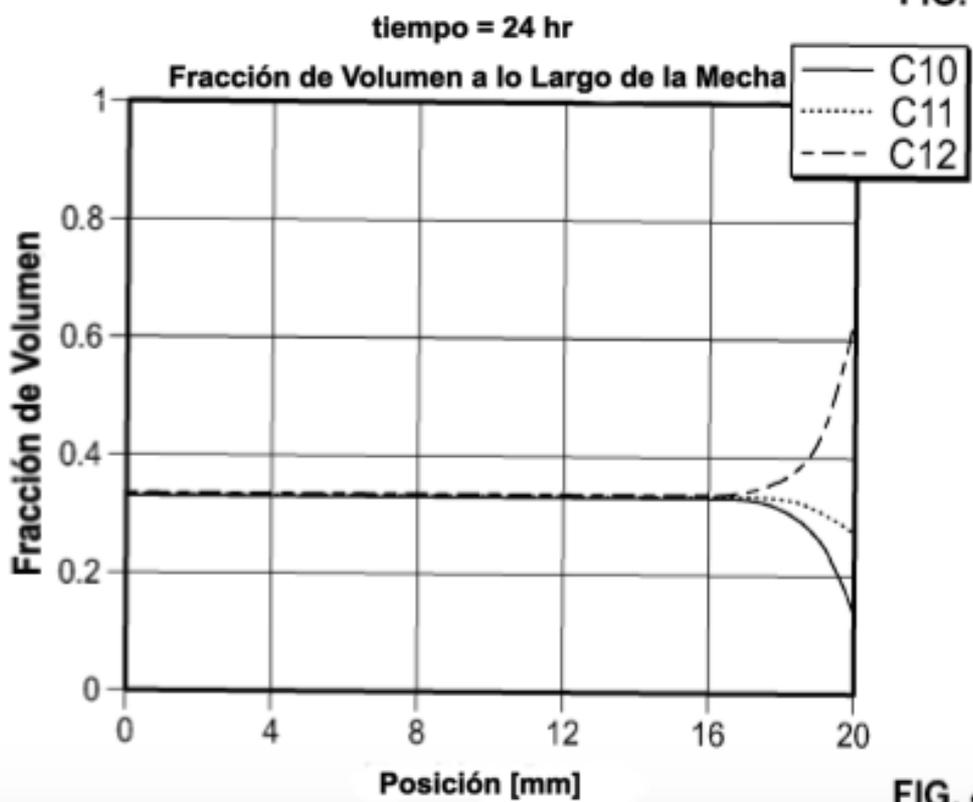


FIG. 4B

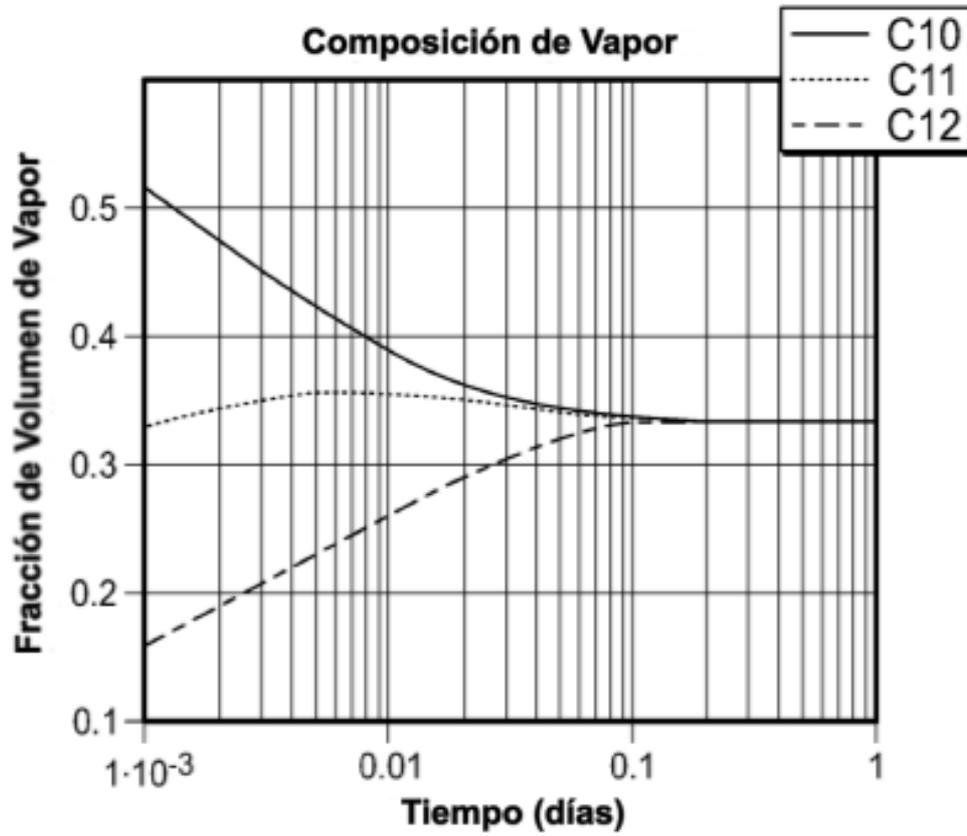


FIG. 5A

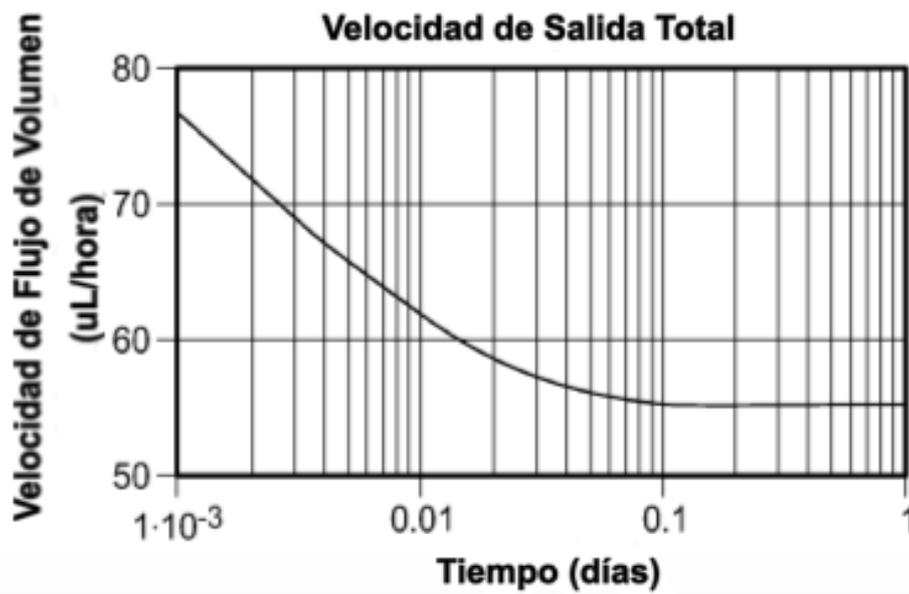
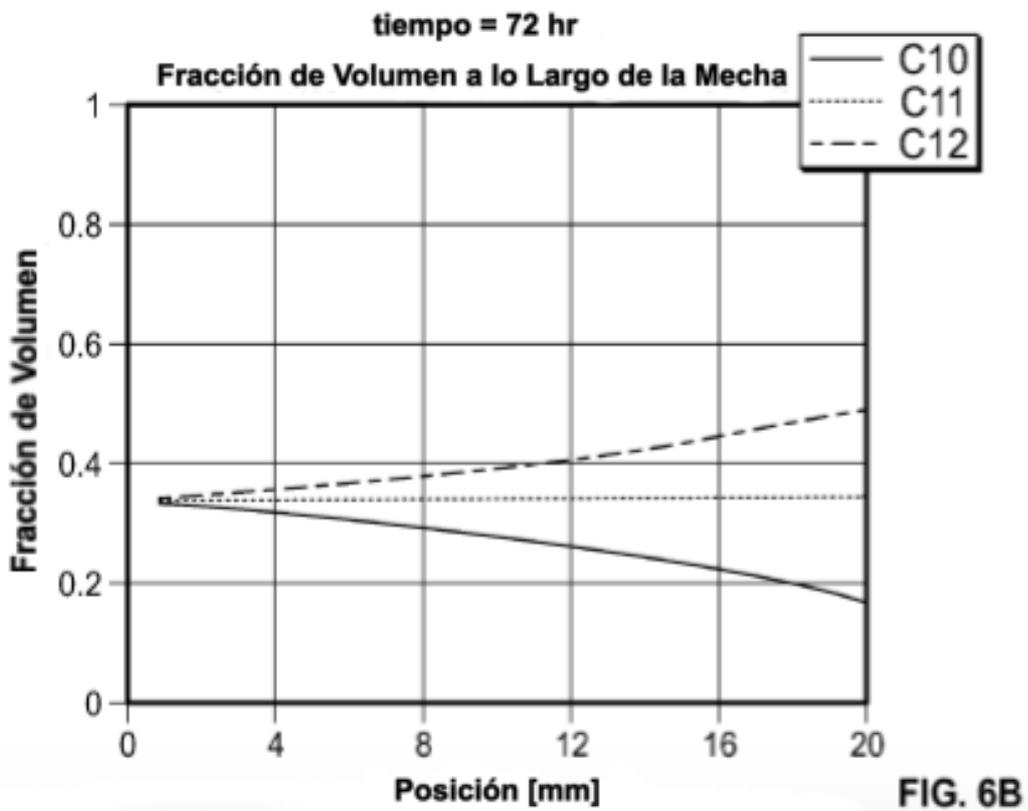
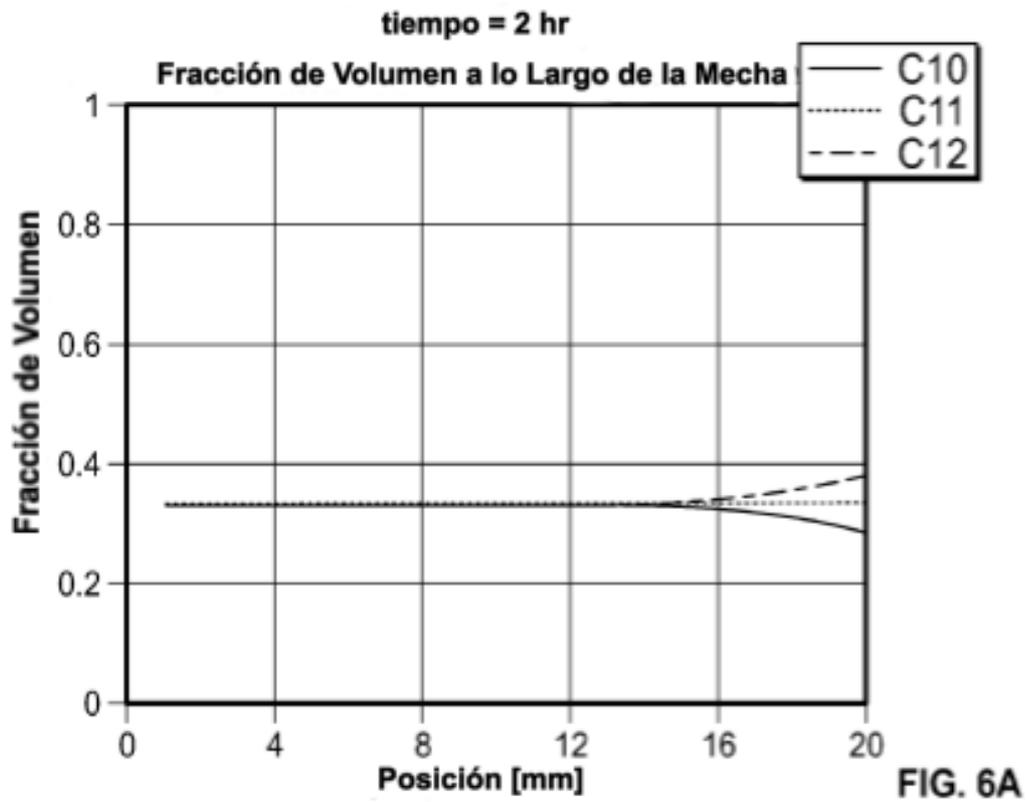
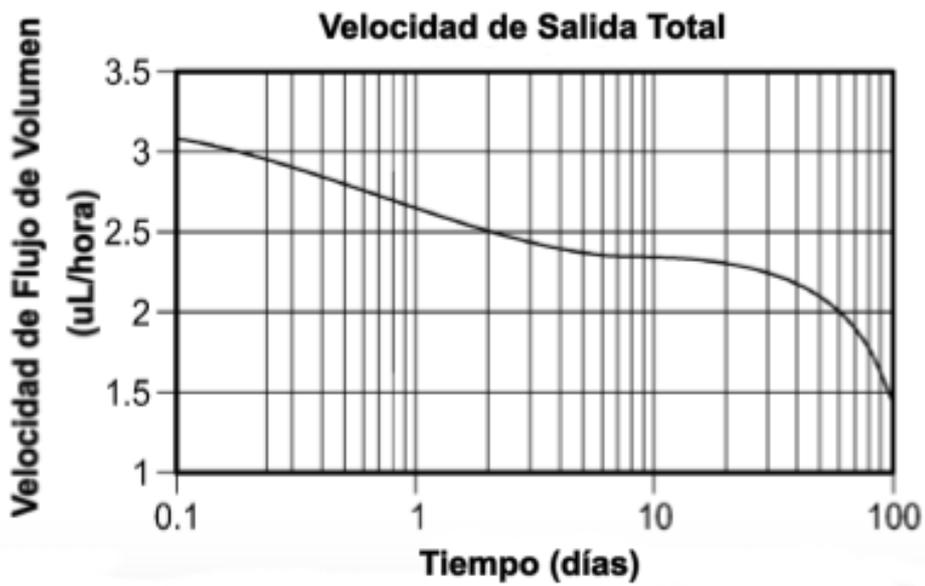
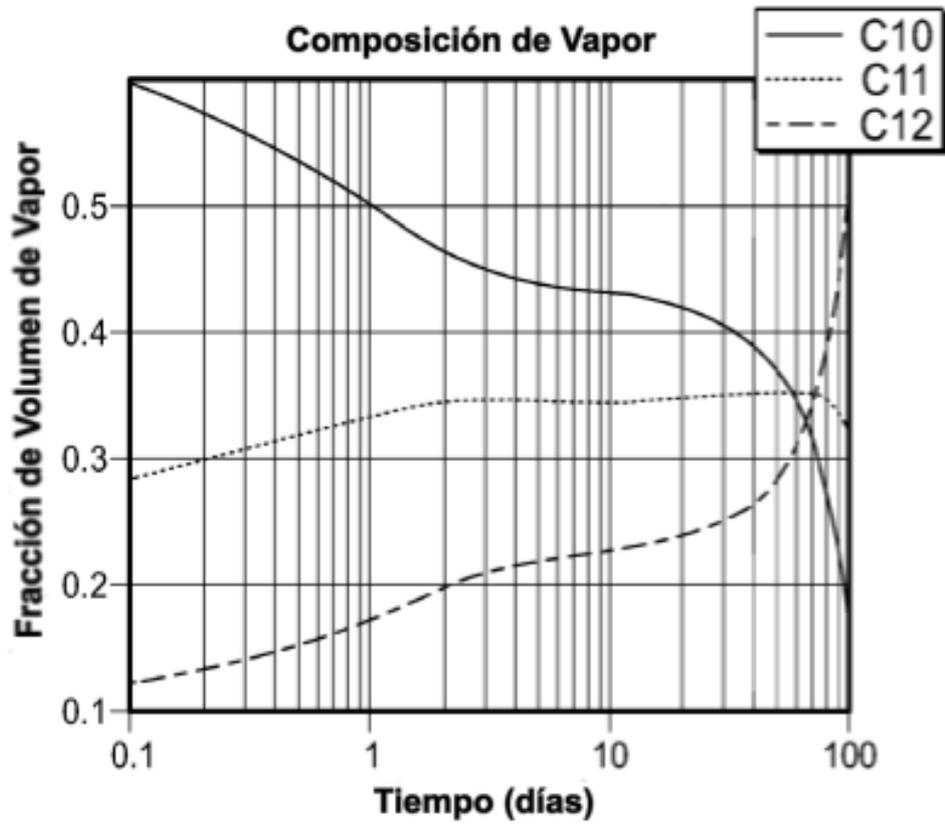
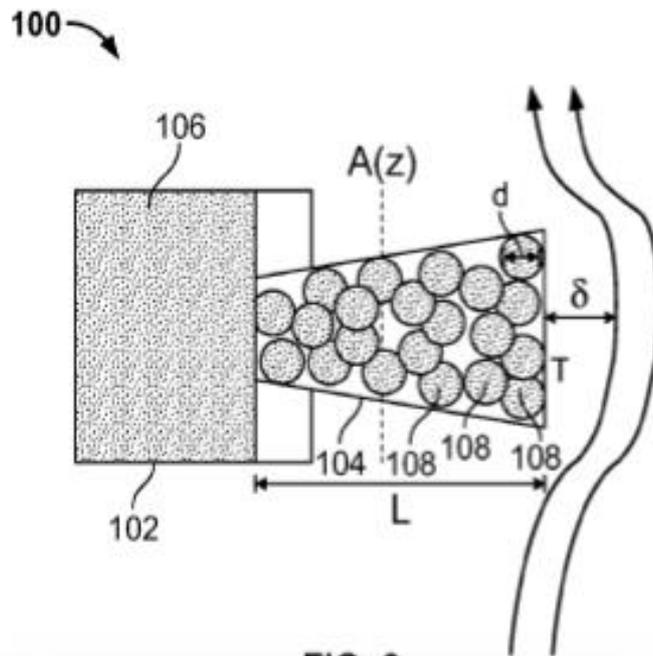
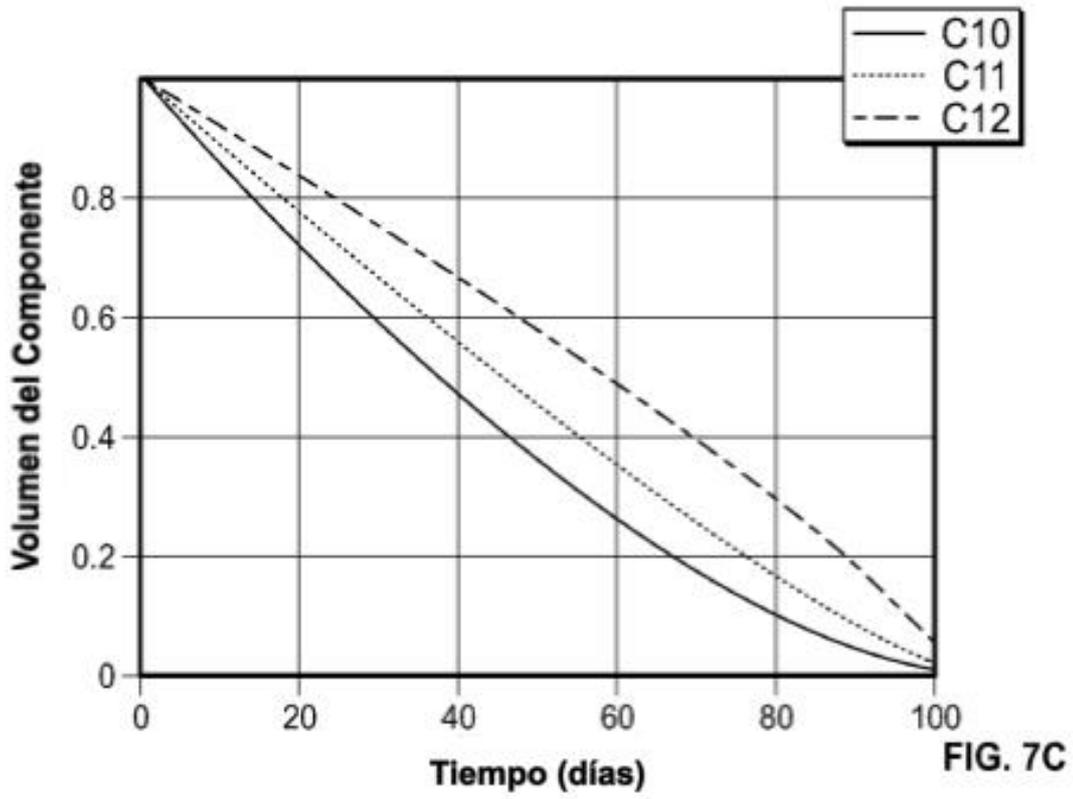
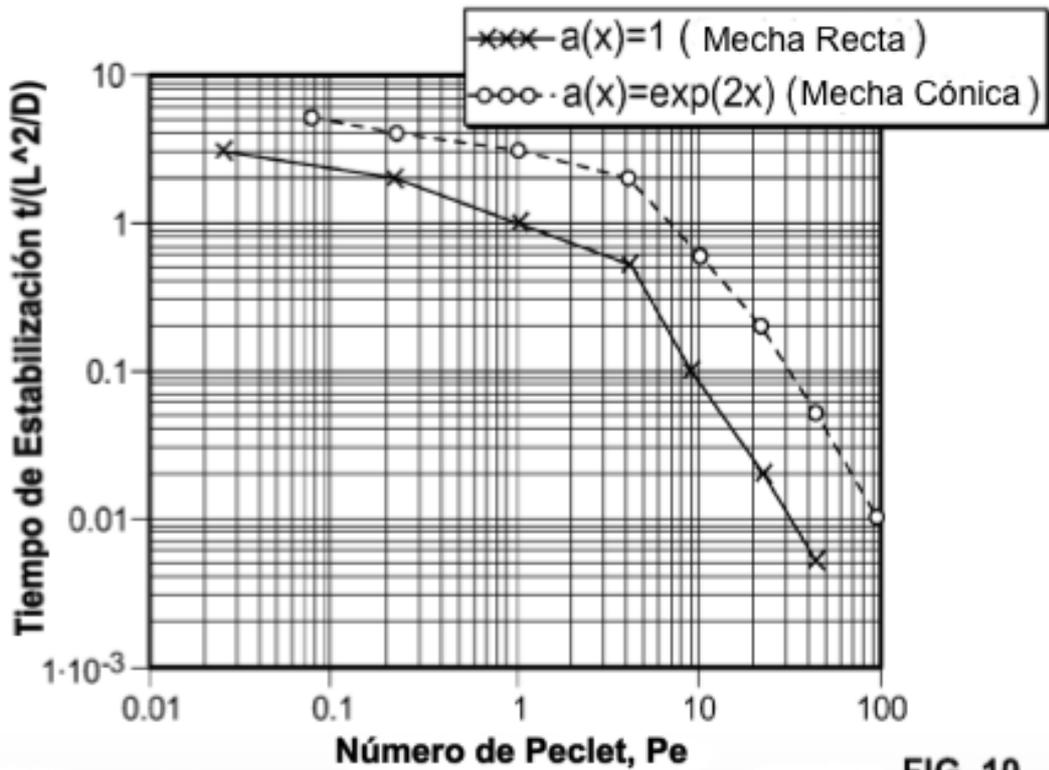
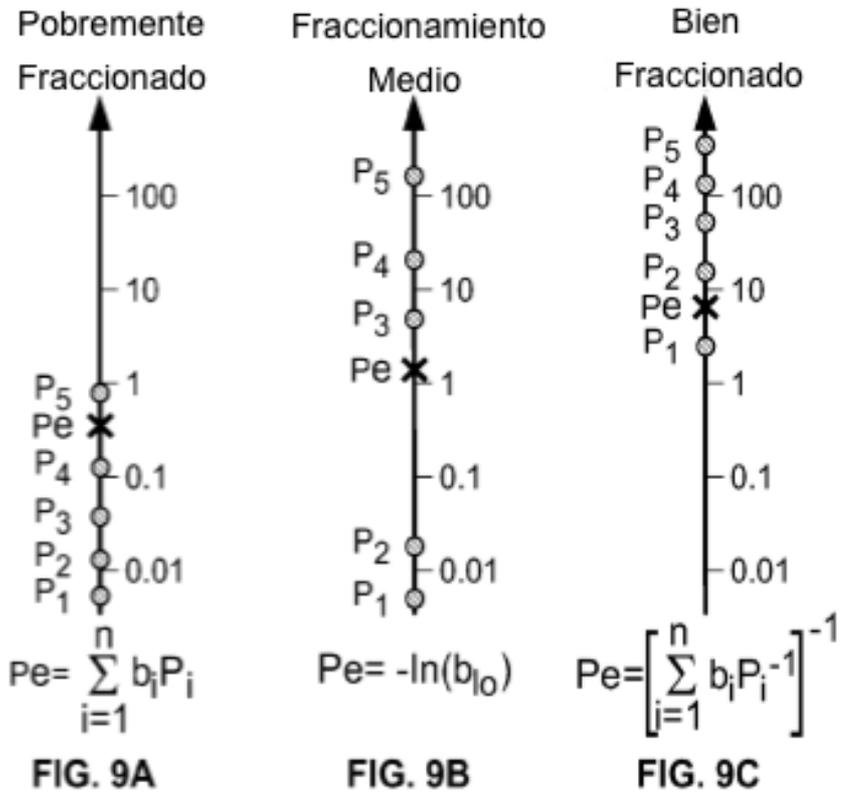


FIG. 5B









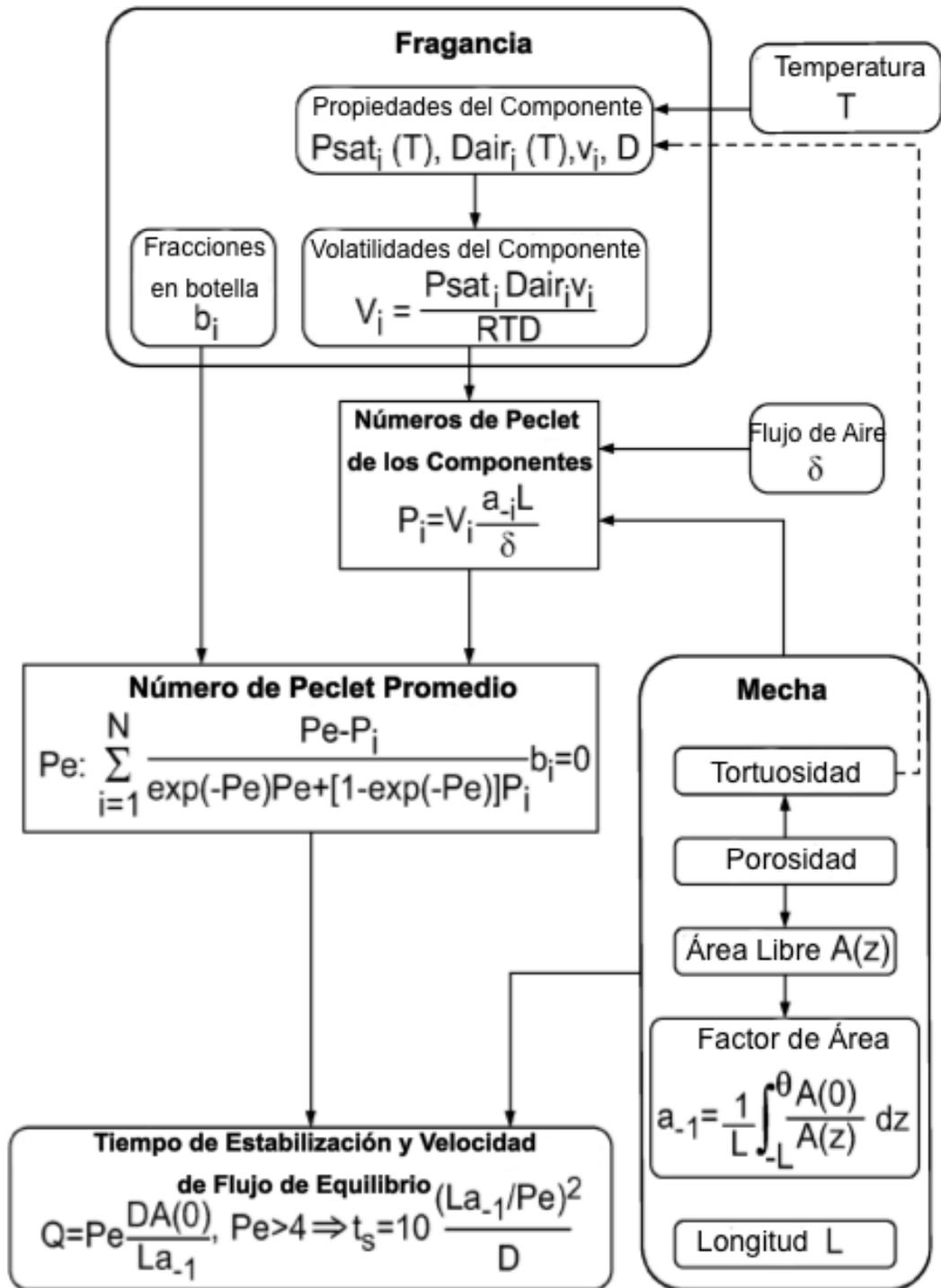


FIG. 11

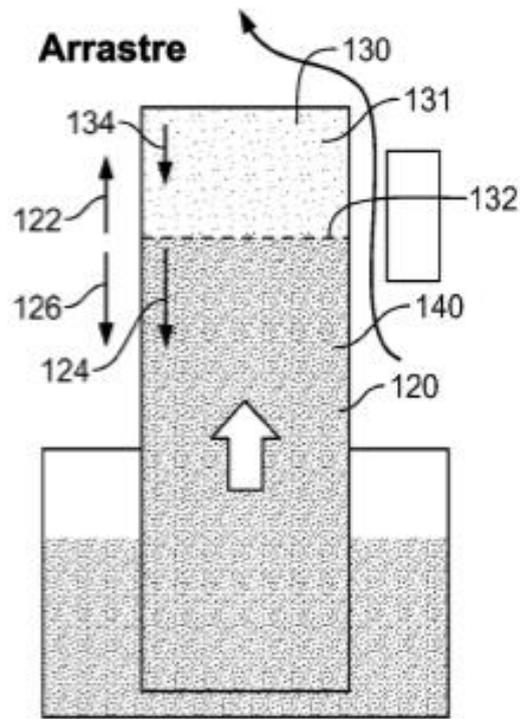


FIG. 12

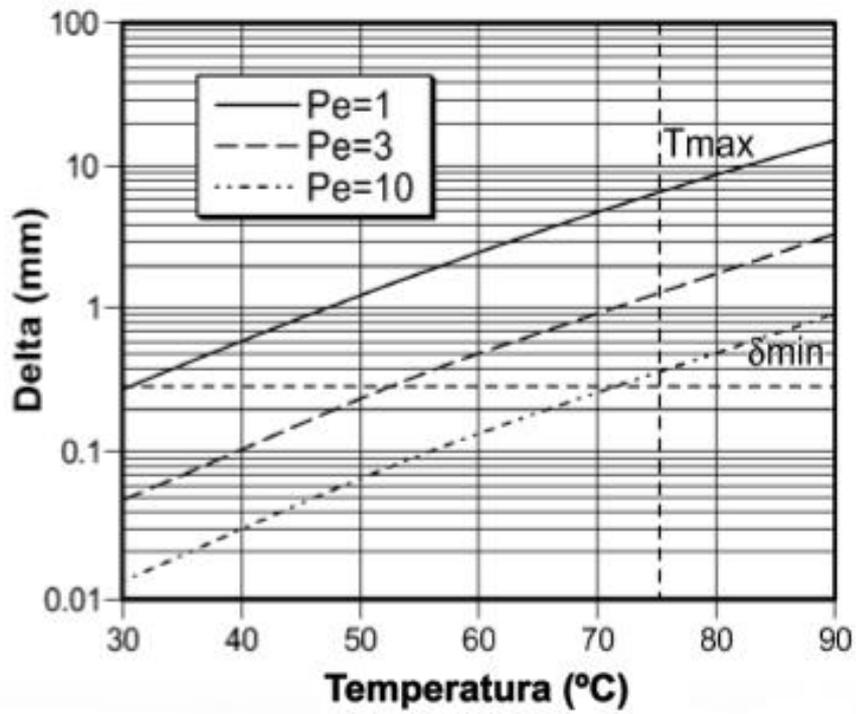


FIG. 13

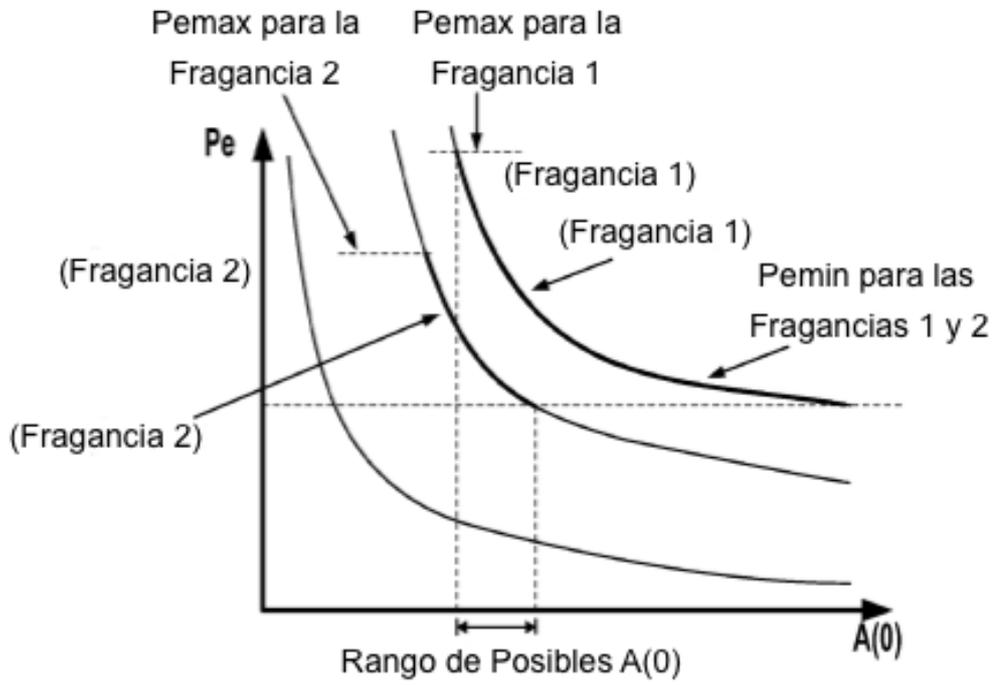


FIG. 14

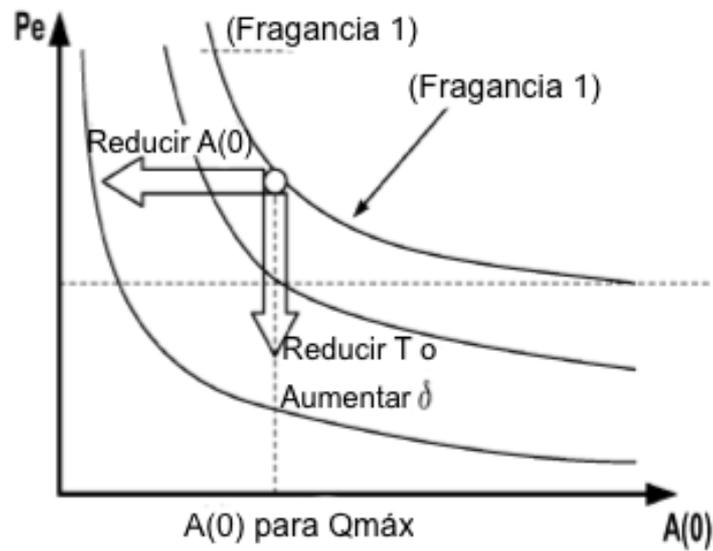


FIG. 15

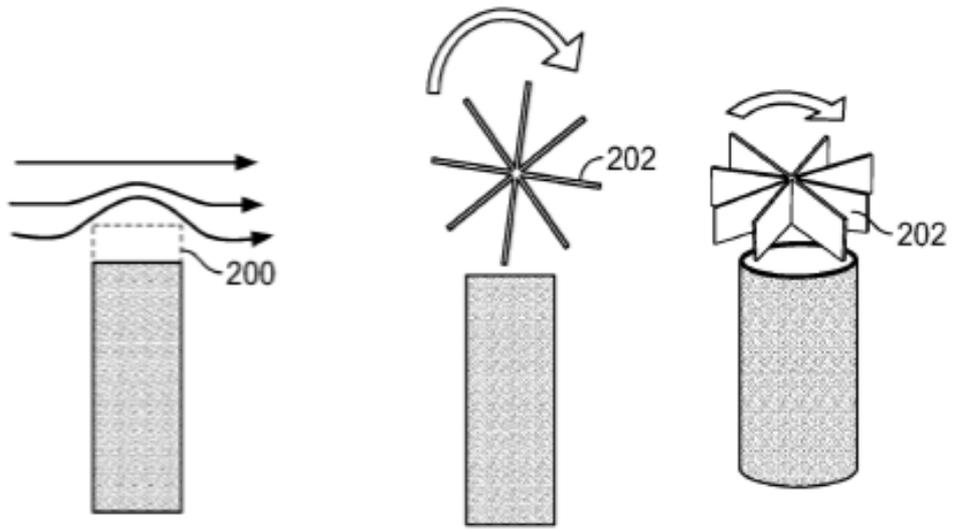


FIG. 16A

FIG. 16B

FIG. 16C

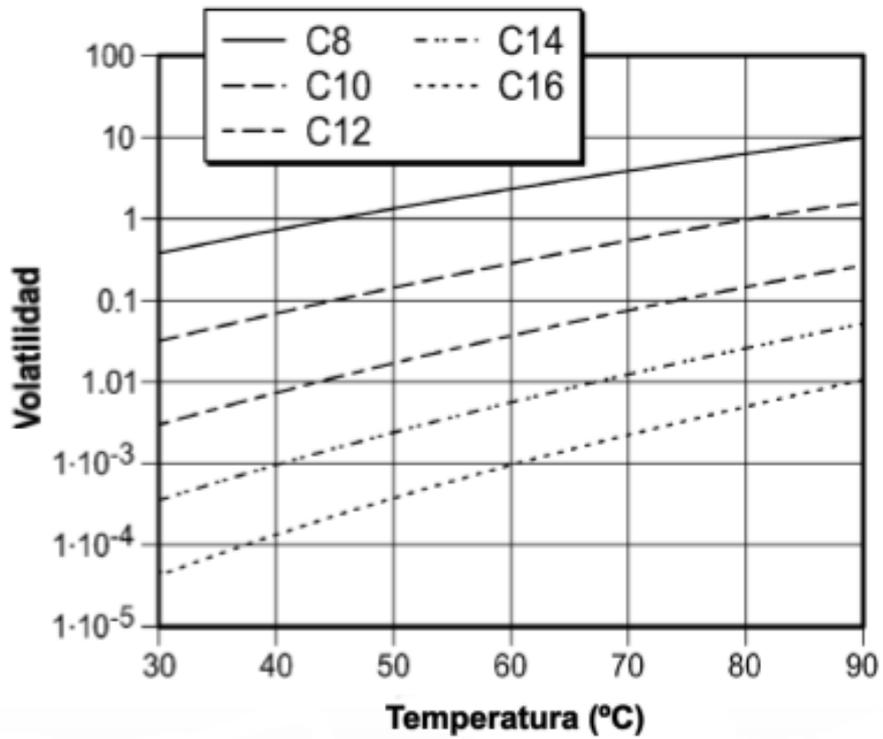


FIG. 17

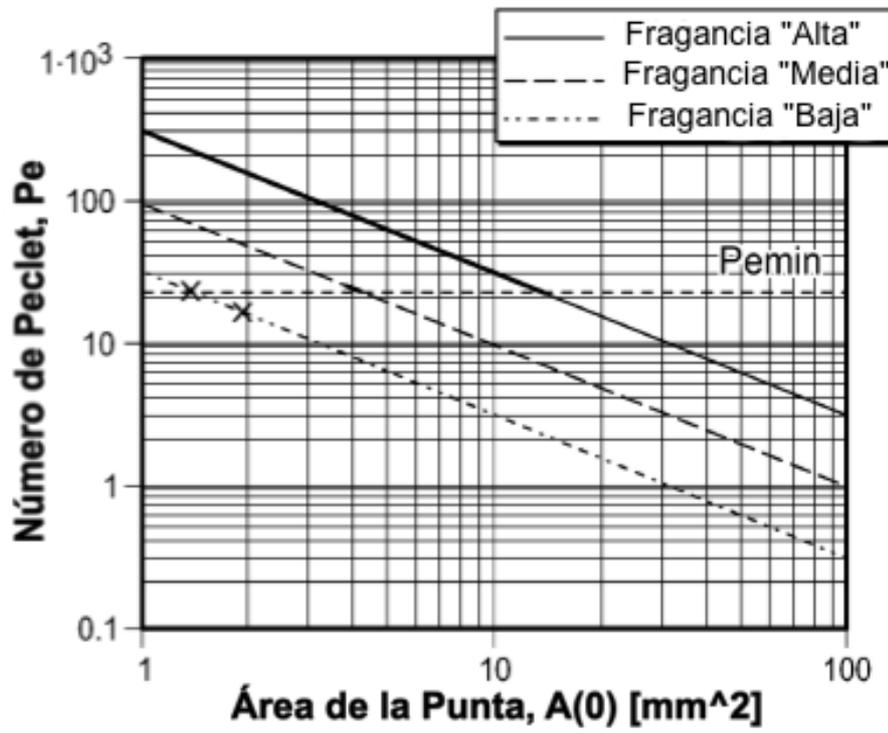


FIG. 18

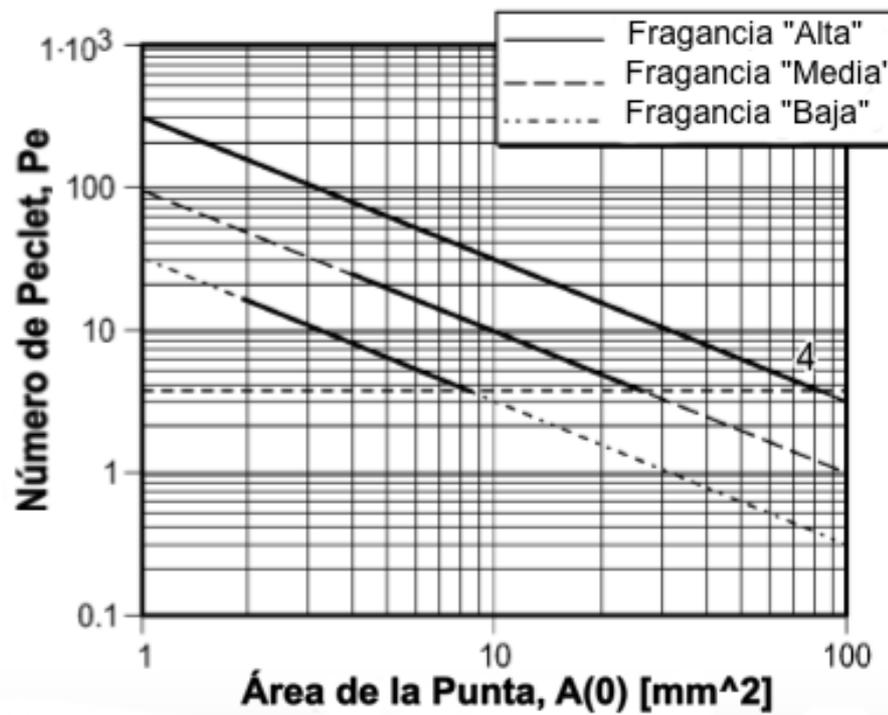


FIG. 19

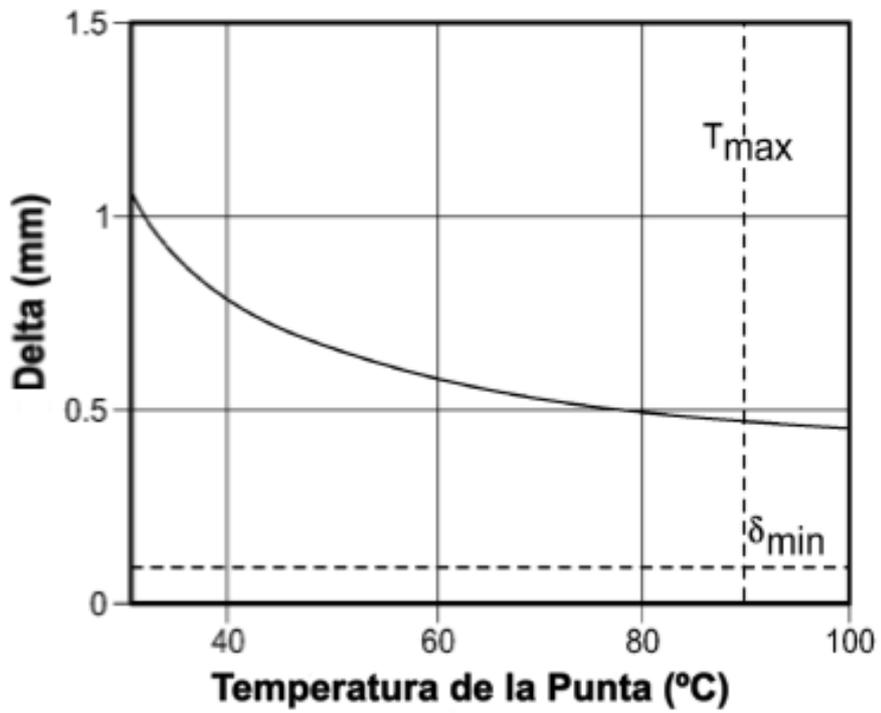


FIG. 20

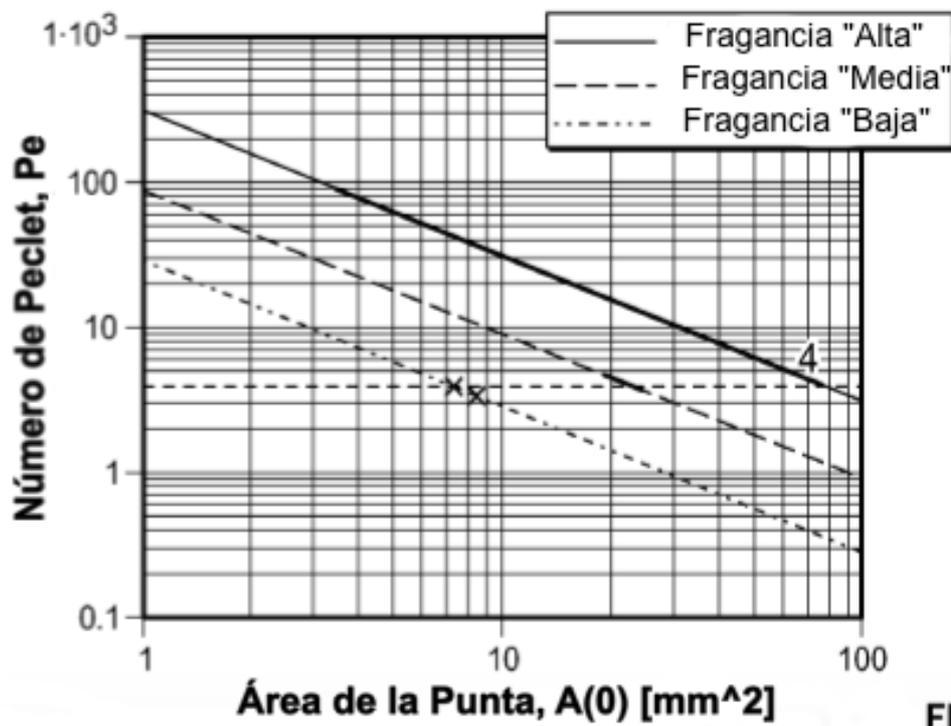


FIG. 21

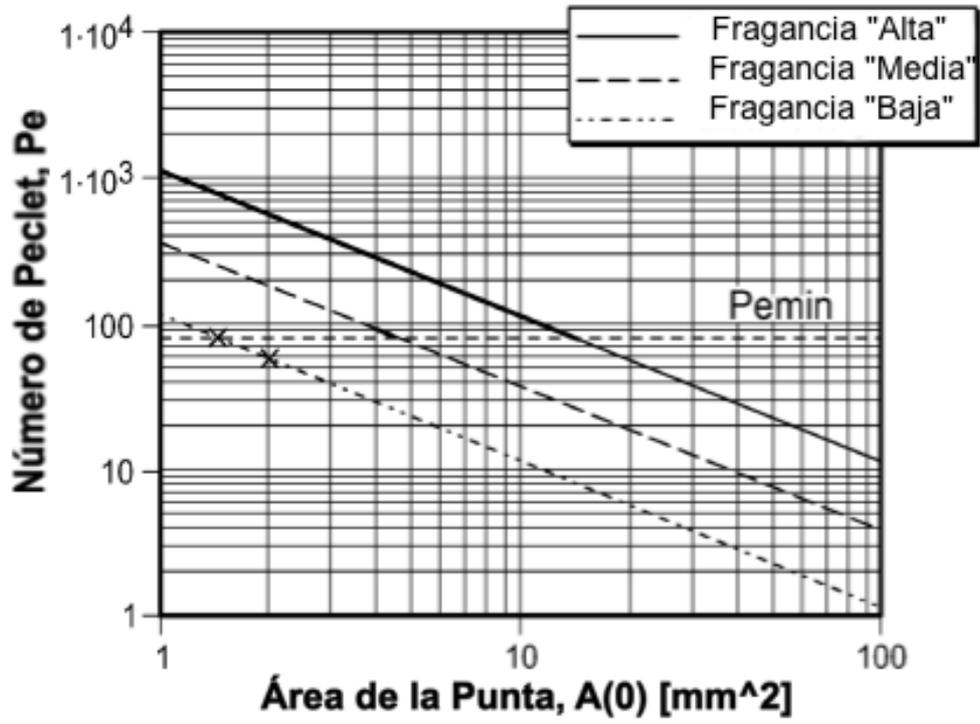


FIG. 22

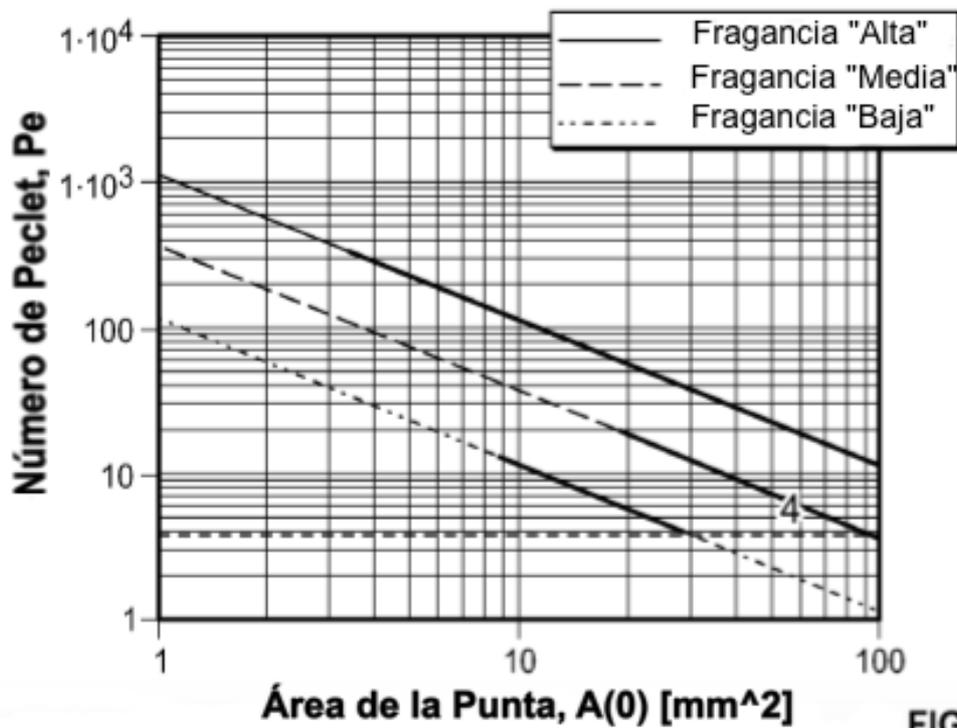


FIG. 23

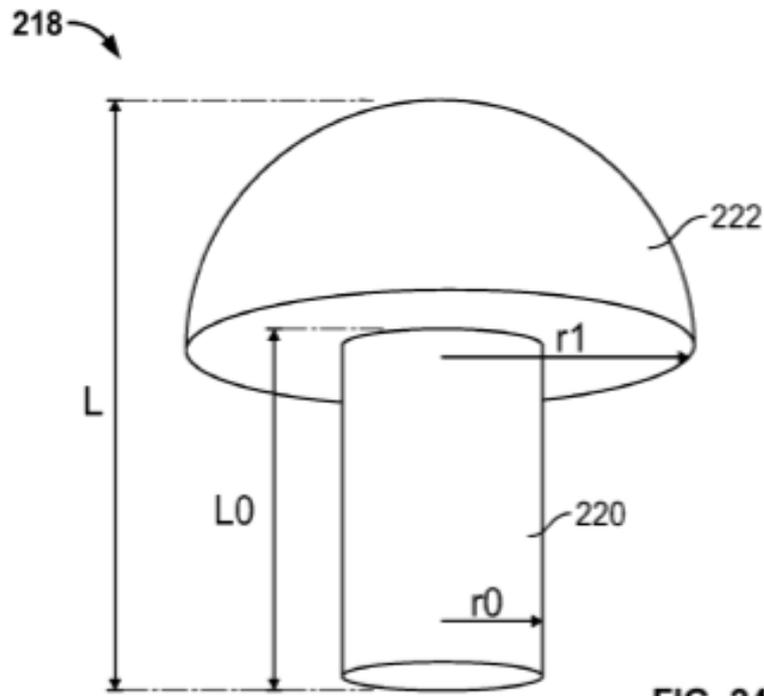


FIG. 24

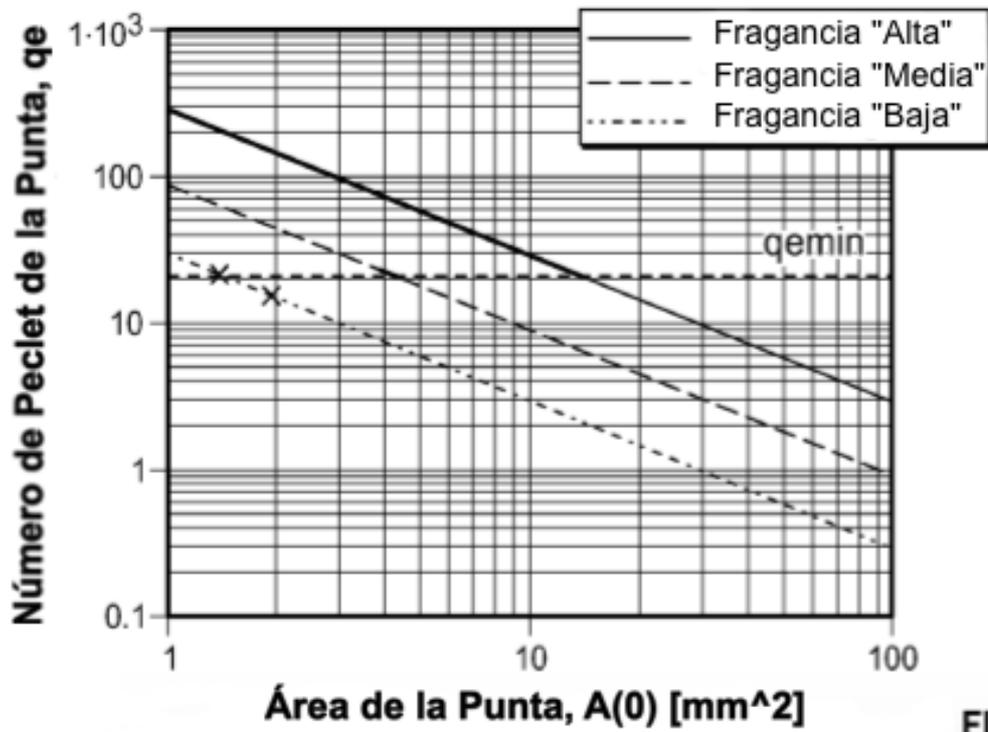


FIG. 25

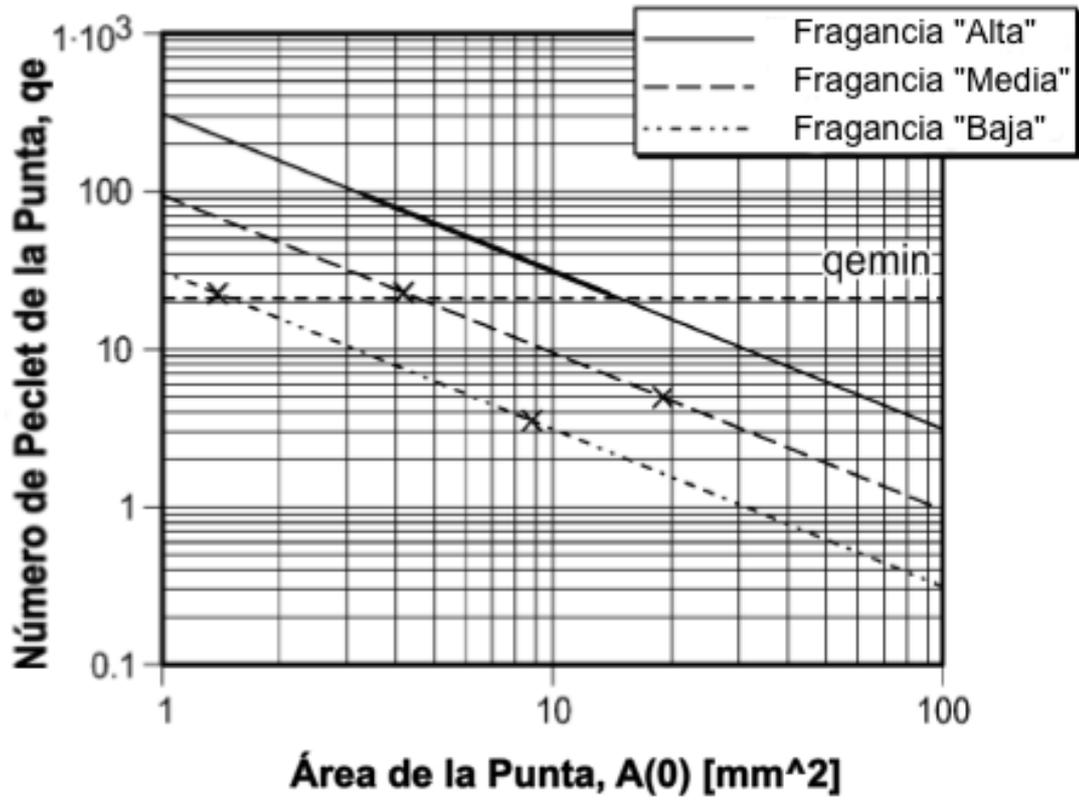


FIG. 26

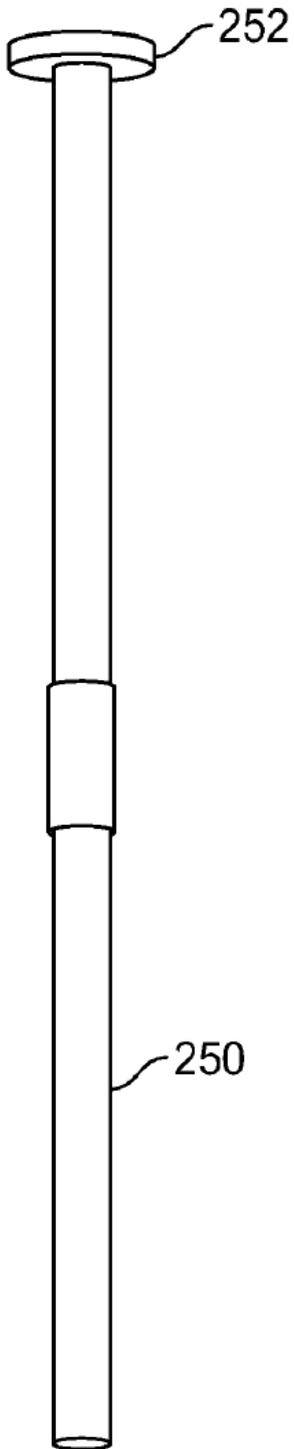


FIG. 27

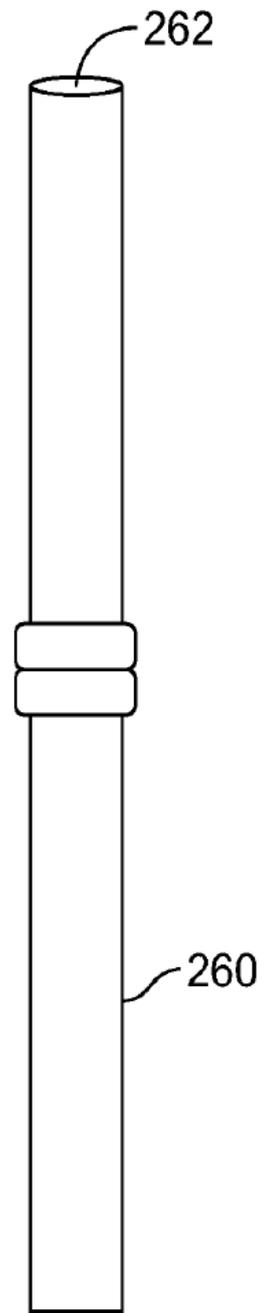


FIG. 30

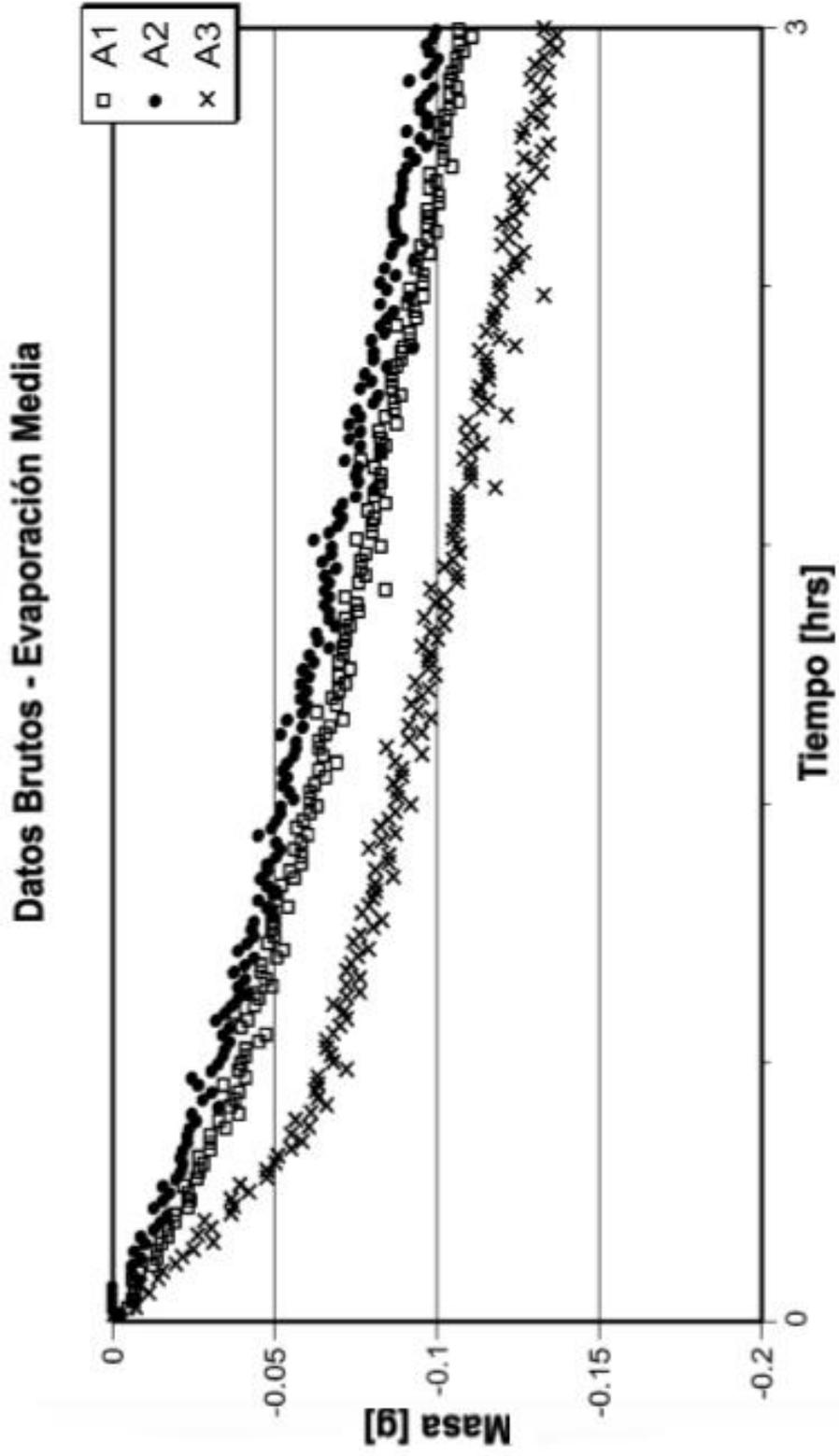


FIG. 28

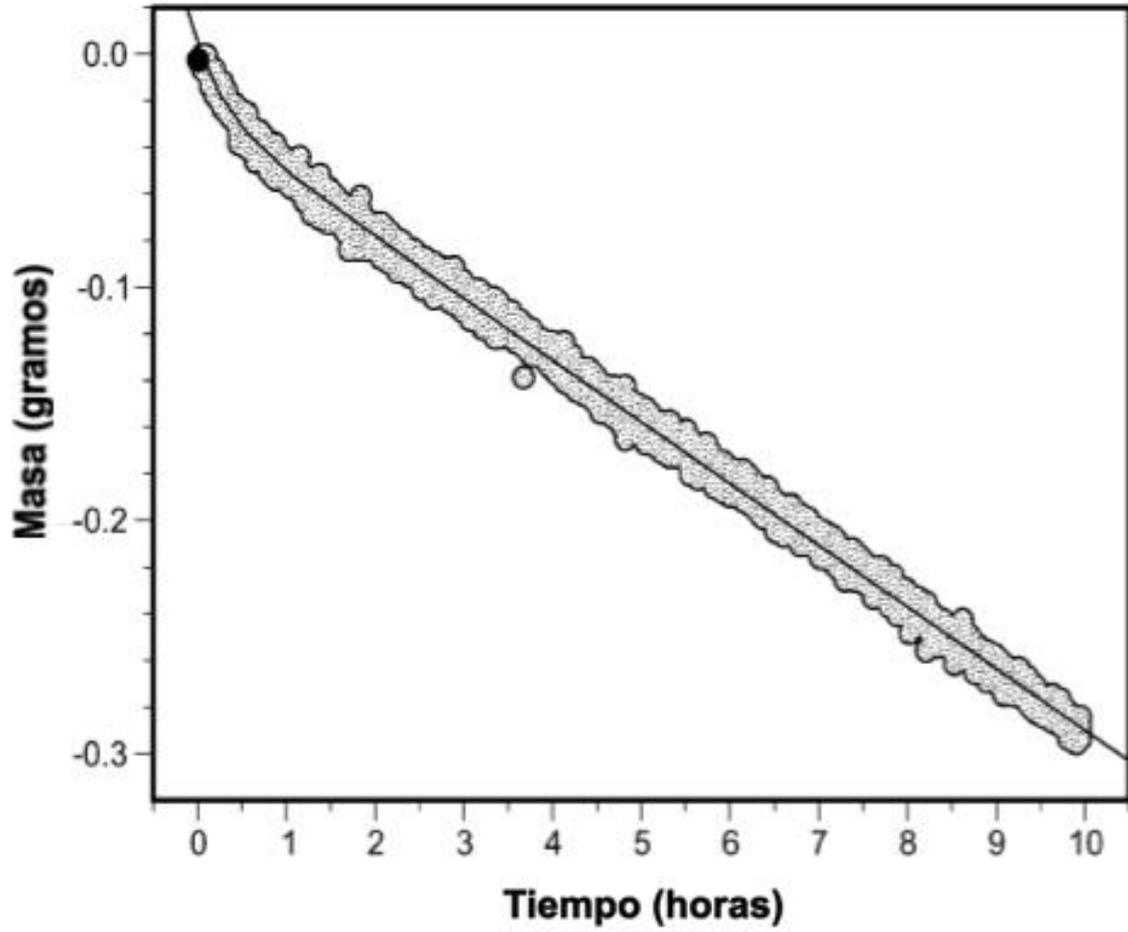


FIG. 29A

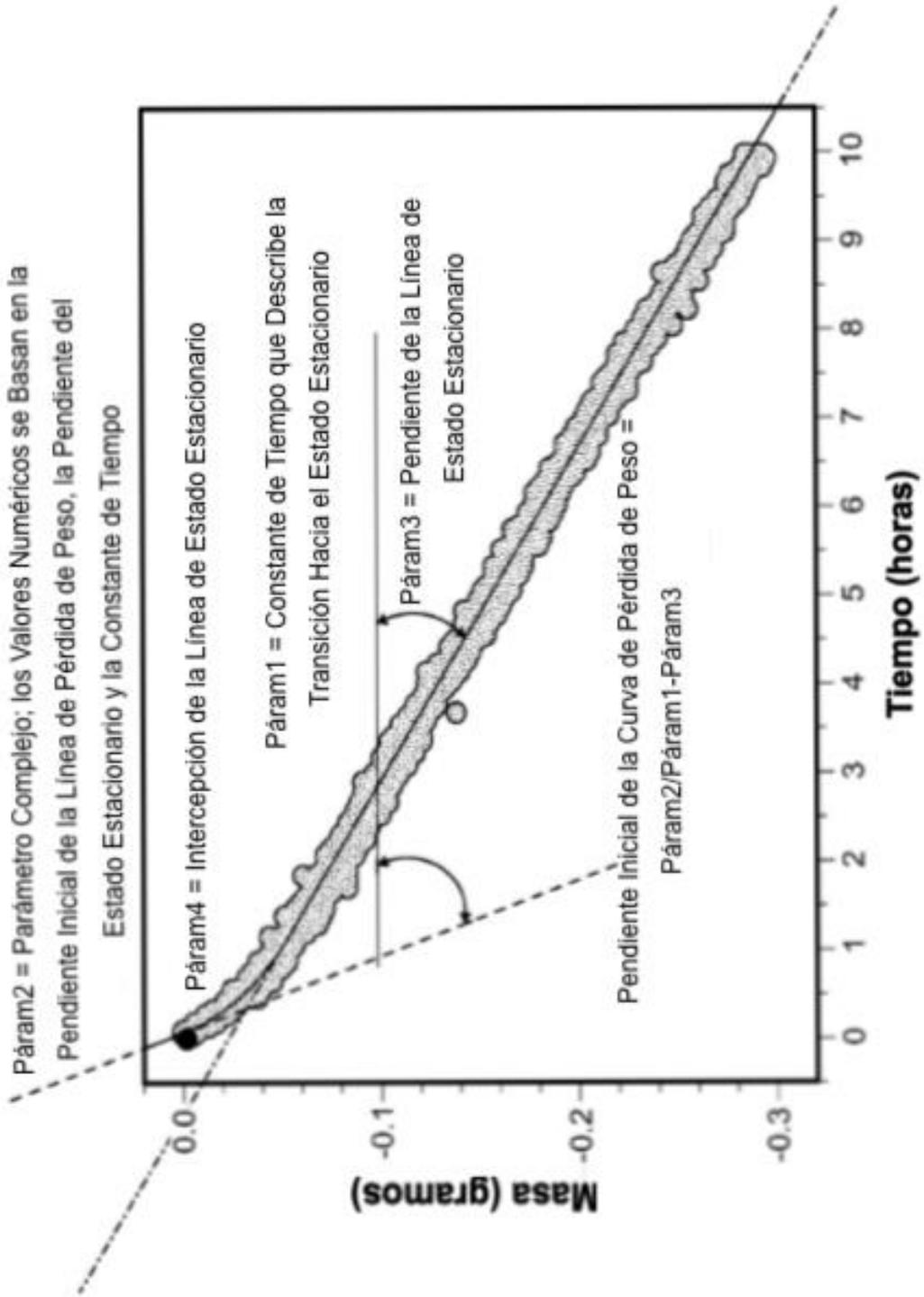


FIG. 29B

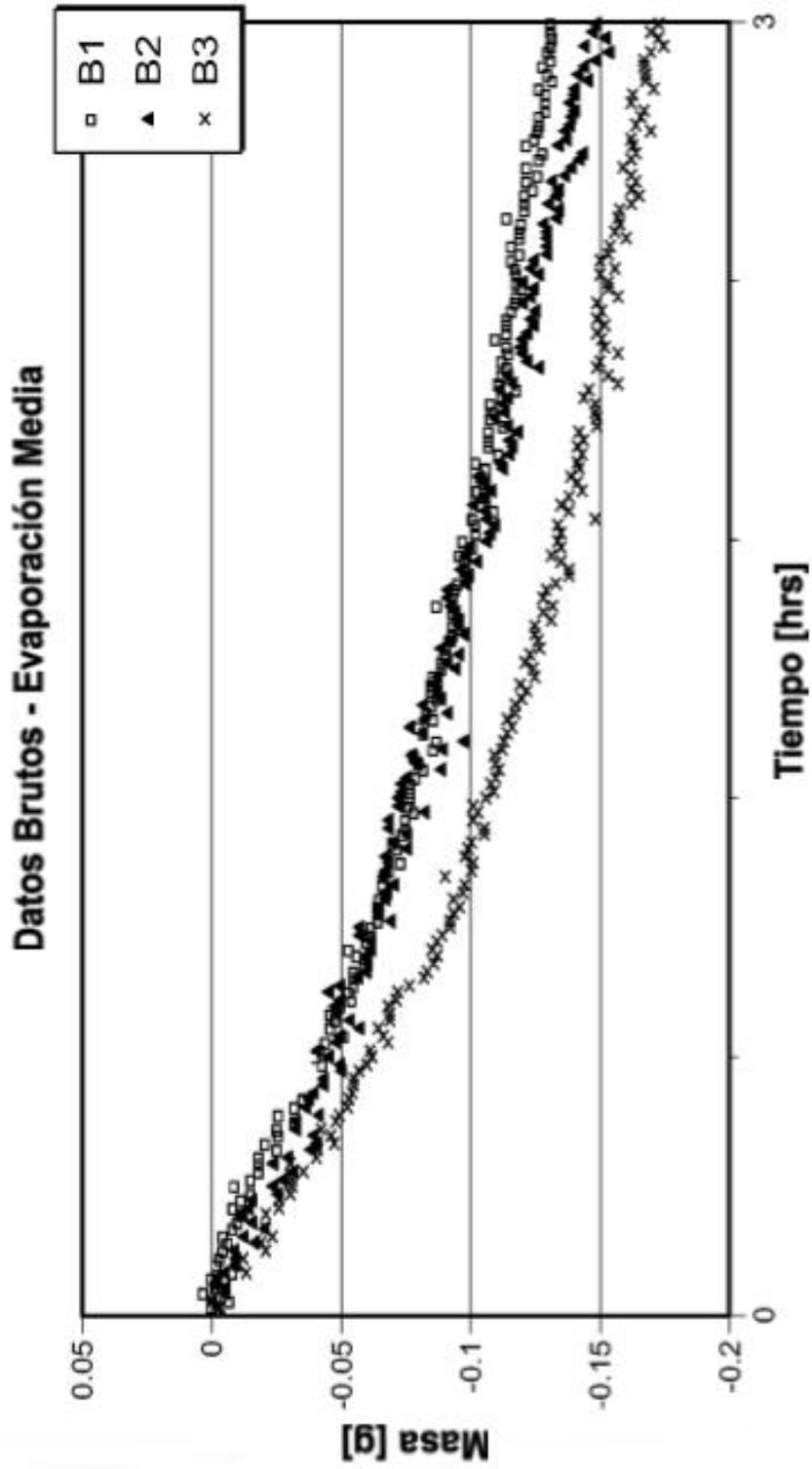


FIG. 31

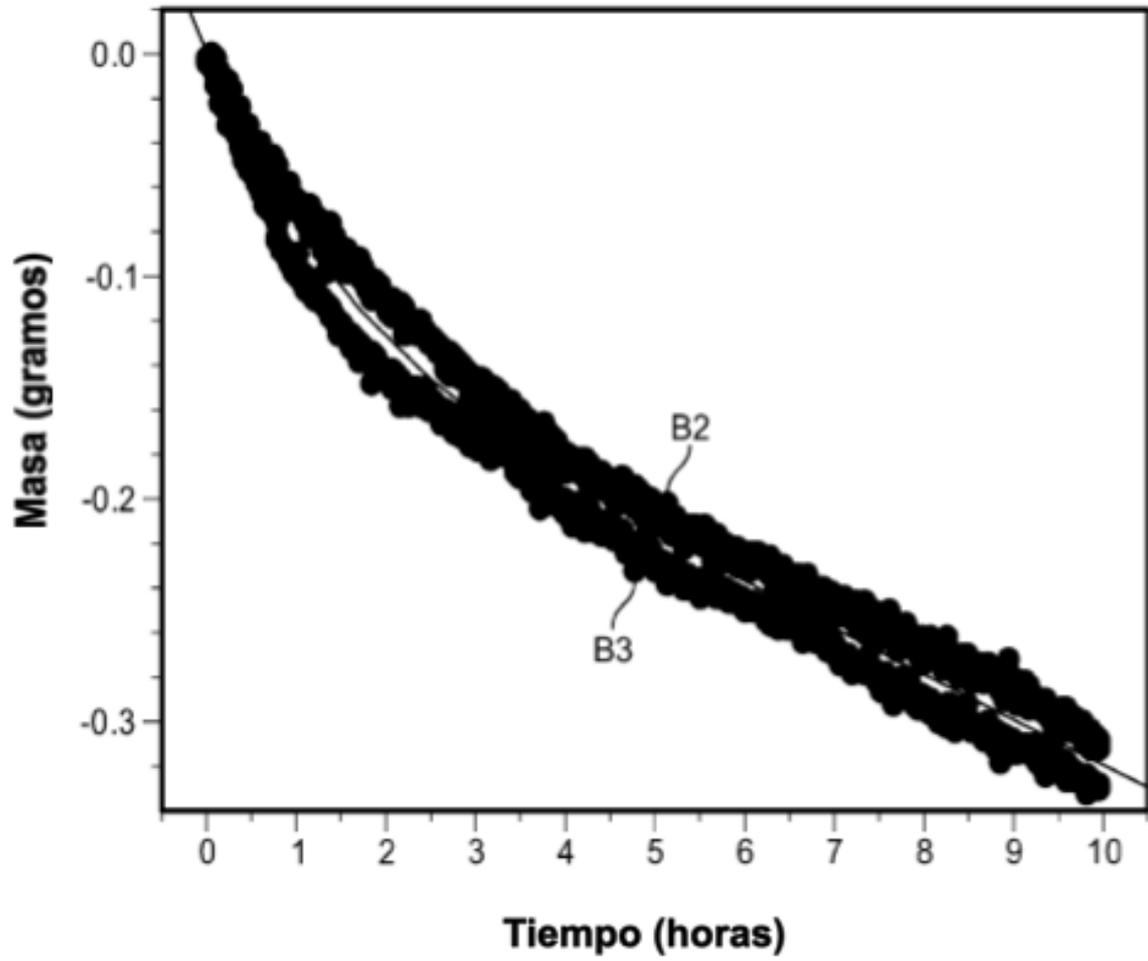


FIG. 32

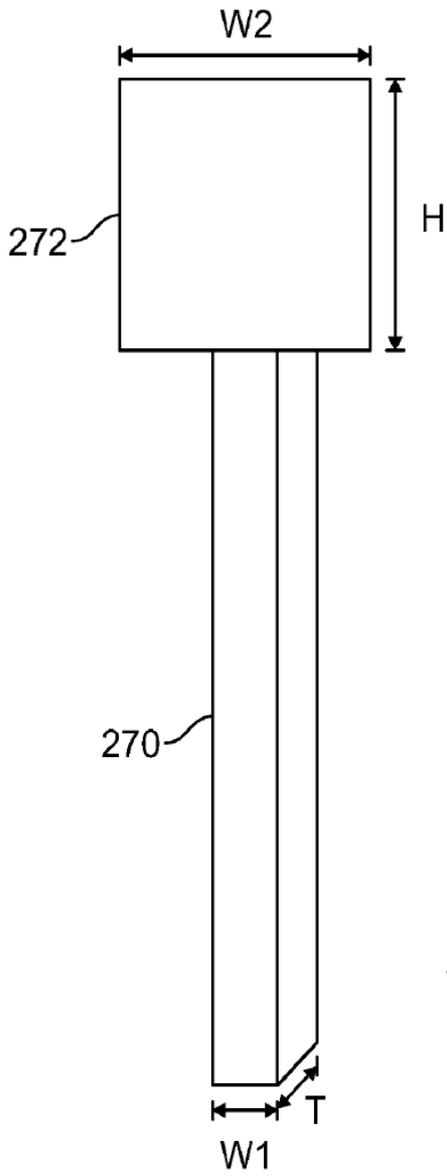


FIG. 33

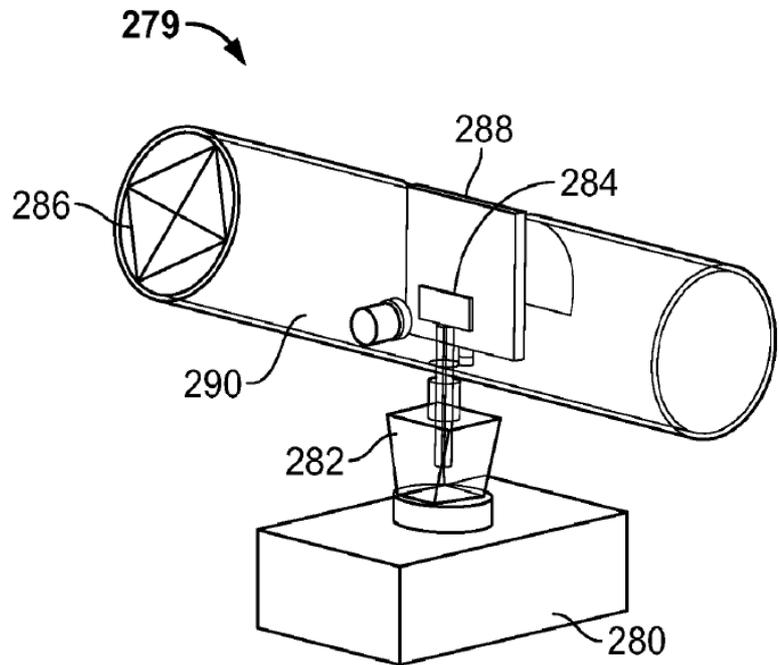


FIG. 34

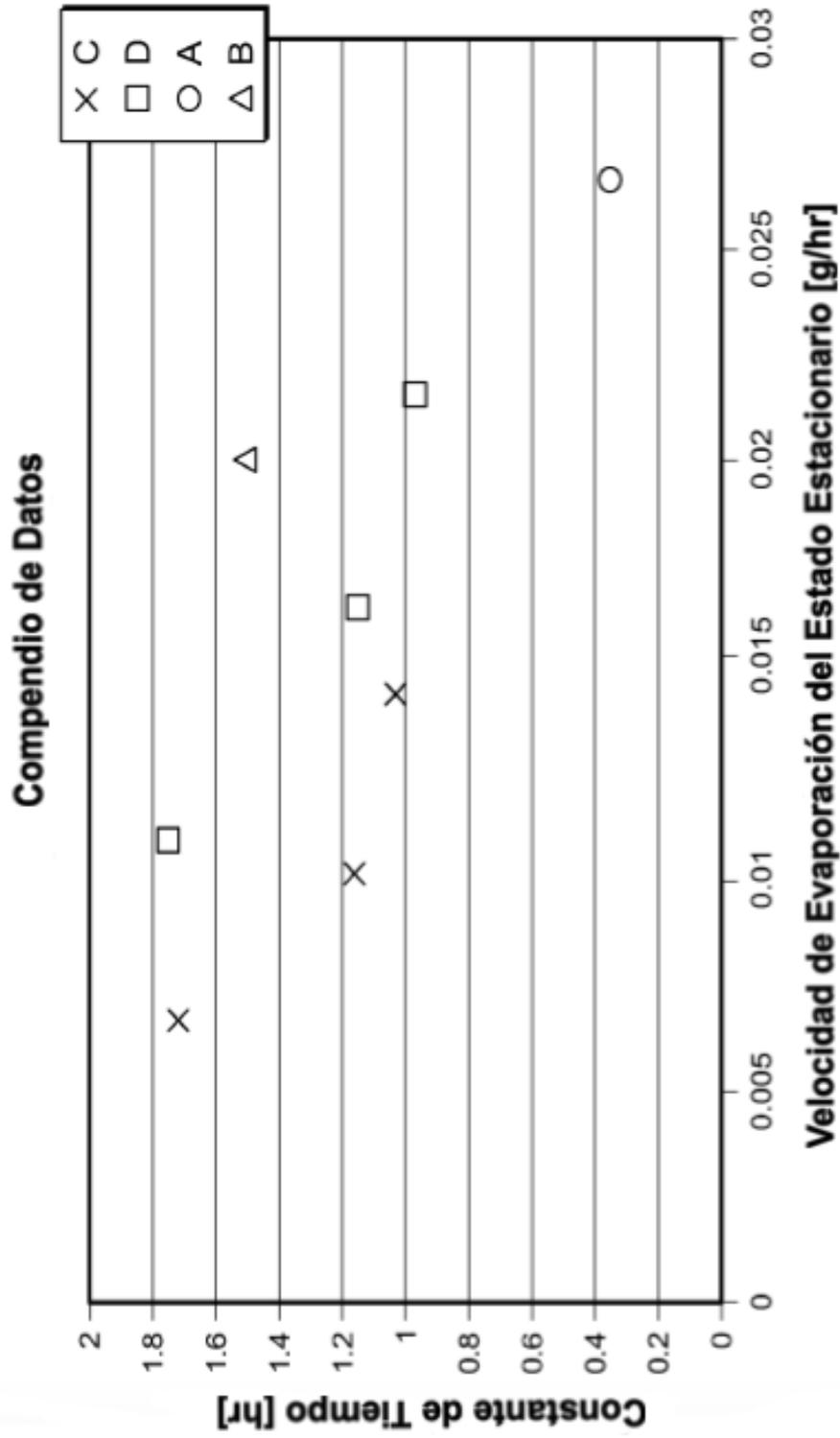


FIG. 35