

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 555**

51 Int. Cl.:

**C11D 17/00** (2006.01)

**B65D 1/02** (2006.01)

**B65D 41/26** (2006.01)

**B65D 83/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2011 PCT/EP2011/065453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12048955**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2011 E 11752243 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2627759**

54 Título: **Embalaje y distribución de composiciones detergentes**

30 Prioridad:

**14.10.2010 EP 10187507**

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

**29.11.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BONSALL, JUDITH, MARIA;  
CHAPPLE, ANDREW, PAUL;  
HUBBARD, JOHN, FRANCIS y  
KENINGLEY, STEPHEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 644 555 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

Embalaje y distribución de composiciones detergentes

5 La presente invención se refiere a la dosificación y la distribución de composiciones detergentes concentradas, en particular un producto embalado según el preámbulo de la reivindicación 1. Las composiciones detergentes concentradas ofrecen enormes beneficios potenciales derivados del reducido tamaño del embalaje, lo que tiene reducciones consecuentes en el ahorro en el transporte y beneficios ambientales. Sin embargo, con productos altamente concentrados, dichos ahorros pueden verse compensados rápidamente por una dosificación incorrecta. Incluso cantidades muy pequeñas de desperdicio de productos altamente concentrados pueden dar lugar a cantidades sustanciales de productos químicos cuando se considera el gran número de consumidores que llevan a cabo operaciones de lavandería de manera regular. Un problema con algunos líquidos altamente concentrados es que los líquidos se adhieren a la superficie del dispositivo de dosificación, de manera que la superficie del dispositivo de dosificación retendrá cierta cantidad de producto después de que el líquido haya sido vertido desde dicho dispositivo. Una disolución sería colocar el dispositivo de dosificación directamente en el licor de lavado. Sin embargo, esto requiere entonces un dispositivo de dosificación y de cierre separado, si el embalaje debe volver a cerrarse durante el procedimiento de lavado. 10 Los productos en partículas conocidos pueden dejar menos residuos de producto, en forma de finos. Sin embargo, esto sigue siendo indeseable.

El documento US 4269722 describe un producto detergente concentrado embalado según el preámbulo de la reivindicación 1.

20 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un producto detergente concentrado embalado que elimina o al menos reduce el producto "perdido" que permanece bloqueado en el embalaje sin aclarado.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un producto embalado según la reivindicación 1. La combinación según la invención es ventajosa en el sentido de que el cierre es el dispositivo de dosificación y no se necesitan dos dispositivos separados. Éstos son proporcionados por un único dispositivo común. La cantidad reducida de material implicada en un único dispositivo, es sustancial. Las partículas grandes de la invención no forman una película sobre el depósito. El revestimiento reduce la pegajosidad del núcleo tensioactivo higroscópico hasta un punto en el que las partículas fluyen libremente a través de una superficie. Esto, junto con el tamaño de partícula, significa que cualquier composición restante en el embalaje después del volcado/vertido, etc., está presente en cantidades localizadas. Un grifo suave los libera en caso de que queden residuos visibles, localizados, totalmente removibles. 25

30 La invención es altamente ventajosa para composiciones que se dosifican a través de dispositivos distribuidores de máquina, tales como el cajón de máquina de la mayoría de las lavadoras automáticas de carga frontal; o para aquellos procedimientos de lavado en los que la composición se dosifica directamente en el licor de lavado.

35 La provisión de un único dispositivo de dosificación y de cierre es especialmente ventajosa con embalajes que tienen una abertura de distribución estrecha. Entonces, esto requiere solo un tamaño de cierre más pequeño, de manera que el dispositivo de dosificación y de cierre puede manejarse fácilmente, en una mano. Esto permite una manipulación ágil durante el llenado del dispositivo de dosificación de la máquina, tal como el llenado del cajón de la lavadora en un procedimiento de lavado de colada.

Por consiguiente, el embalaje comprende preferentemente una abertura de distribución estrecha.

40 Normalmente, no sería deseable una abertura de distribución estrecha en un embalaje para composiciones de lavandería en partículas convencionales. Sin embargo, el flujo fiable y predecible de la composición en partículas de la invención lo permite. El flujo puede continuar sin los bloqueos asociados normalmente con los polvos de lavado conocidos fluyendo a través de aberturas de distribución estrechas.

45 El flujo fiable, lento y constante es proporcionado por las partículas revestidas. A partir de experimentos con los consumidores, se ha determinado que este comportamiento de flujo beneficioso es debido a la manera en la que las partículas siguen fluyendo incluso después de cualquier apisonamiento o apriete aplicado al recipiente. El gran formato de las partículas reduce el impacto de la pegajosidad ya que el número de potenciales puntos de puenteo se reduce y la fuerza ejercida por cada partícula cuando intenta moverse es mucho mayor que un polvo convencional debido a que la masa de cada partícula es de aproximadamente 25 veces mayor. De esta manera, las partículas pueden ser descritas como partículas de alta masa. Por consiguiente, según un aspecto, la invención comprende un producto embalado según la reivindicación 1. La abertura de distribución estrecha es preferentemente de 2 - 5 cm de diámetro.

50 El embalaje puede comprender un depósito vertical alargado para almacenar la composición; por ejemplo, una botella.

Por supuesto, pueden usarse otros embalajes con la invención, tales como recipientes de plástico anchos, y éstos comprenden preferentemente una abertura de distribución estrecha.

5 El mecanismo de cierre evita que las propiedades de flujo se vean afectadas por la entrada de grandes cantidades de humedad, lo que podría conducir a pegajosidad o adherencia. El mecanismo de cierre puede comprender un mecanismo a rosca para asegurar un cierre apropiado. De manera alternativa, el mecanismo de cierre puede comprender un mecanismo de ajuste a presión, preferentemente con realimentación audible para indicar positivamente al consumidor que el embalaje está cerrado. Debido a las propiedades de las partículas, no es esencial un revestimiento suave del depósito. Los artefactos, tales como rebordes necesarios por el procedimiento de moldeo para cierres de plástico, no representan un problema importante, lo que no sería el caso para una composición en polvo o líquida de detergente conocida.

10 La abertura de distribución estrecha puede ser flexible y/o puede comprender un material flexible de manera que se permita la flexión de la abertura.

Preferentemente, la abertura de distribución estrecha puede comprender un vertedor.

15 Preferentemente, la abertura de distribución estrecha, por ejemplo, la boquilla, se proporciona cortando/desgarrando el paquete o retirando una parte del embalaje, por ejemplo, a lo largo de una línea de debilitamiento. Por ejemplo, la abertura puede ser proporcionada por una tira de desgarramiento definida por perforaciones en el material de embalaje. En realizaciones que comprenden una parte ahusada, esto sólo puede ser evidente después de la eliminación de una parte del embalaje.

En esta solicitud, a menos que se indique lo contrario, se pretende que todos los porcentajes sean porcentajes en peso.

20 El dispositivo de dosificación y de cierre único es preferentemente de material o construcción suficientemente rígido de manera que una parte, por ejemplo, una base o una pared lateral, pueda ser golpeada para mover las partículas en el interior del dispositivo. Preferentemente, dicho golpeo crea una realimentación audible para el usuario para guiarlo en lo que se refiere al paso de las partículas. Para este propósito, es ventajoso un dispositivo rígido.

Preferentemente, el o cada embalaje comprende al menos una parte transparente. Esto proporciona retroalimentación positiva al consumidor del vaciado apropiado del dispositivo de dosificación y de cierre.

En lo que respecta al embalaje, "transparente" significa que su transmitancia luminosa es mayor del 25% a una longitud de onda de aproximadamente 410-800 nm.

25 La capa transparente del embalaje según la invención tiene preferentemente una transmitancia de más del 25%, más preferentemente más del 30%, más preferentemente más del 40%, más preferentemente más del 50% en la parte visible del espectro (aproximadamente 410-800 nm).

De manera alternativa, la absorbencia de la capa transparente puede medirse como menos de 0,6 (aproximadamente equivalente al 25% de transmisión) o con una transmitancia mayor del 25% en el que el % de transmitancia es igual a:

30

$$\frac{1}{10 \text{ absorbencia}} \times 100\%$$

Por el contrario, la absorbencia de la capa opaca puede medirse como más de 0,6. Para los propósitos de la invención, siempre que una longitud de onda en el intervalo de luz visible tenga una transmitancia superior al 25% el recipiente se considera transparente.

35 De manera alternativa, la absorbencia de una botella puede medirse como menos de 0,6 (aproximadamente equivalente al 25% de transmisión) o con una transmitancia mayor del 25% en el que el % de transmitancia es igual a:  $1 - 10^{\text{absorbencia}} \times 100\%$  y los correspondientes niveles de absorbencia para los restantes niveles preferentes indicados anteriormente.

40 Los materiales adecuados para el embalaje incluyen, pero no se limitan a: polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poliamidas (PA) y/o tereftalato de polietileno (PETE), policloruro de vinilo (PVC); y poliestireno (PS). El recipiente puede formarse mediante extrusión, moldeo, por ejemplo, moldeo por soplado a partir de una preforma o mediante termo-formación o mediante moldeo por inyección.

Preferentemente, la composición comprende más del 50% en peso de tensioactivo detergente. Preferentemente, el núcleo comprende principalmente tensioactivo. Preferentemente, las partículas embaladas tienen sustancialmente la misma forma y el mismo tamaño.

45 De manera ventajosa, la cantidad de revestimiento sobre cada partícula revestida es del 10 al 45, más preferentemente del 20 al 35% en peso de las partículas.

El porcentaje en número de la composición embalada de partículas que comprende el núcleo y el revestimiento es preferentemente de al menos el 85%.

Preferentemente, el revestimiento comprende sal inorgánica soluble en agua. Las partículas revestidas comprenden preferentemente del 0,001 al 3% en peso de perfume.

El núcleo de las partículas revestidas comprende preferentemente menos del 5% en peso, incluso más preferentemente menos del 2,5% en peso de materiales inorgánicos.

5 El revestimiento es preferentemente carbonato sódico, opcionalmente mezclado con una cantidad menor de SCMC y además opcionalmente mezclado con uno o más de entre silicato sódico, agente fluorescente soluble en agua, pigmento o colorante soluble o dispersable en agua. Cada partícula tiene dimensiones perpendiculares x, y y z, donde x es de 0,2 a 2 mm, y es de 2,5 a 8 mm (preferentemente de 3 a 8 mm) y z es de 2,5 a 8 mm (preferentemente de 3 a 8 mm).  
10 Idealmente, las partículas son esferoides achatados o aplanados con un diámetro de 3 a 6 mm y un espesor de 1 a 2 mm.

Al menos algunas partículas, y preferentemente una mayor parte en número de las mismas, pueden tener un color distinto del blanco, ya que esto facilita su visión para determinar que se ha alcanzado el nivel de dosis requerido. Se ha encontrado que las partículas de múltiples colores, por ejemplo, algunas azules y algunas blancas, proporcionan todavía un mayor atractivo visual.

15 En los documentos PCT/EP2010/055256 y PCT/EP2010/055257 se describe un procedimiento de fabricación de partículas de detergente que comprende las etapas de:

a) formar una mezcla de tensioactivos líquidos que comprende una cantidad principal de tensioactivo y una cantidad menor de agua, en la que la parte de tensioactivo comprende al menos el 51% en peso de sulfonato de alquilbenceno lineal y al menos un co-tensioactivo, en el que la mezcla de tensioactivos comprende como  
20 máximo 20% en peso de tensioactivo no iónico;

b) secar la mezcla de tensioactivos líquidos de la etapa (a) en un evaporador o secador hasta un contenido de humedad menor del 1,5% en peso y enfriar la salida desde el evaporador o el secador;

c) alimentar el material enfriado, cuya salida comprende al menos el 93% en peso de mezcla tensioactiva con una parte principal de LAS, a un extrusor, opcionalmente junto con menos del 10% en peso de otros materiales, tales como perfume, agente fluorescente y extruir la mezcla de tensioactivos para formar un producto extruido mientras el producto extruido se corta periódicamente para formar partículas de detergente duras con un diámetro a través del extrusor de más de 2 mm y un espesor a lo largo del eje del extrusor de más de 0,2 mm, siempre que el diámetro sea mayor que el espesor;  
25

d) opcionalmente, revestir las partículas de detergente duras extrudidas con hasta el 30% en peso de material de revestimiento, preferentemente seleccionado de entre material inorgánico y mezclas de dicho material y material no iónico con un punto de fusión comprendido en el intervalo de 40 a 90°C.  
30

Para facilitar la extrusión, puede ser ventajoso que la salida secada y enfriada desde el evaporador o la etapa de secado (b) comprenda al menos el 95% en peso, preferentemente el 96% en peso, más preferentemente el 97% en peso, más preferentemente el 98% en peso de tensioactivo a ser transferido a un molino y ser molido en partículas de diámetro promedio menor de 1,5 mm, preferentemente menor de 1 mm antes de ser alimentado a la etapa de extrusión (c).  
35

Para modificar las propiedades del material molido puede añadirse al molino un adyuvante de flujo en polvo, tal como Aerosil®, Alusil® o Microsil®, con un diámetro de partícula de 0,1 a 10 µm, en una cantidad del 0,5 al 5%, preferentemente del 0,5 al 3% en peso (en base a la salida desde el molino) y mezclado en las partículas durante el molido.

40 La salida de la etapa b, o la etapa de molido intermedia, si se usa, se alimenta al extrusor, opcionalmente junto con cantidades menores (menos del 10% en peso total) de otros materiales, tales como perfume y/o agente fluorescente, y la mezcla de materiales alimentada al extrusor es extruida para formar un material extruido con un diámetro mayor de 2 mm, preferentemente mayor de 3 mm, más preferentemente mayor de 4 mm y preferentemente con un diámetro de menos de 7 mm, más preferentemente menor de 5 mm, mientras se corta periódicamente el producto extruido para  
45 formar partículas de detergente duras con un espesor máximo mayor de 0,2 mm y menor de 3 mm, preferentemente menor de 2 mm, más preferentemente menor de 1,5 mm y mayor de 0,5 mm, incluso de 0,7 mm. Aunque el material extruido preferente tiene sección transversal circular, la invención abarca también otras secciones transversales, tales como secciones transversales triangulares, rectangulares e incluso complejas, tales como una que imita una flor con pétalos con simetría rotacional. De hecho, la invención puede ser llevada a la práctica sobre cualquier material extruido  
50 que pueda ser forzado a través de un orificio en el extrusor o en la placa extrusora; en el que la clave es que el espesor medio del material extruido debería mantenerse por debajo del nivel en el que la disolución será lenta. Tal como se ha expuesto anteriormente, este es un espesor de aproximadamente 2 mm. Idealmente, se realizan simultáneamente múltiples extrusiones y todas ellas pueden tener la misma sección transversal o pueden tener diferentes secciones

transversales. Normalmente, todas tendrán la misma longitud cuando son cortadas por la cuchilla. La cuchilla de corte debería ser tan delgada como sea posible para permitir una extrusión a alta velocidad y una distorsión mínima del material extruido durante el corte. La extrusión debería tener lugar preferentemente a una temperatura de menos de 45°C, más preferentemente de menos de 40°C para evitar la pegajosidad y para facilitar el corte. Los materiales extruidos según el presente procedimiento se cortan de manera que su dimensión principal se encuentre a través del extrusor y la dimensión menor se encuentre a lo largo del eje del extrusor. Esto es lo opuesto a la extrusión normal de tensioactivos. El corte de esta manera aumenta el área superficial que es una superficie "cortada". Permite también que la partícula extruida se expanda considerablemente a lo largo de su eje después del corte, mientras mantiene una relación superficie a volumen relativamente alta, lo cual se cree que aumenta su solubilidad y resulta también una apariencia biconvexa o de lenteja atractiva. En otra parte se hace referencia a esta forma como un esferoide achatado o aplanado. Ésta es esencialmente una rotación de una elipse alrededor de su eje menor.

Es sorprendente que, a contenidos de agua muy bajos, las mezclas de tensioactivos que contienen LAS pueden ser extruidas para formar partículas de detergente sólidas que son suficientemente duras para ser usadas sin necesidad de ser estructuradas por materiales inorgánicos u otros estructurantes tal como se encuentran comúnmente en las partículas de detergente extruidas de la técnica anterior. De esta manera, la cantidad de tensioactivo en la partícula de detergente puede ser mucho más alta y la cantidad de mejorador en la partícula de detergente puede ser mucho más baja.

Preferentemente, la mezcla en la etapa (a) comprende al menos aproximadamente el 60% en peso, más preferentemente al menos aproximadamente el 70% en peso de tensioactivo y preferentemente como máximo aproximadamente el 40% en peso, más preferentemente como máximo el 30% en peso de agua, en el que la parte tensioactiva comprende al menos el 51% en peso de sal de alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y al menos un co-tensioactivo;

Preferentemente, el co-tensioactivo se selecciona de entre el grupo que consiste en: SLES, y material no iónico, junto con jabón opcional y mezclas de los mismos. La única condición es que, cuando se usa un material no iónico, se ha encontrado que el límite superior para la cantidad de tensioactivo no iónico es del 20% en peso del tensioactivo total para evitar que el material seco sea demasiado blando y cohesivo para ser extruido debido a que tiene un valor de dureza menor que 0,5 MPa.

Preferentemente, la mezcla de tensioactivos se seca en la etapa (b) a un contenido de humedad de menos del 1,2% en peso, más preferentemente de menos del 1,1% en peso y más preferentemente menos del 1% en peso.

De manera adecuada, el secado puede llevarse a cabo usando un evaporador de película limpia o un secador Chemithon Turbo Tube®.

Las partículas de detergente duras extruidas pueden ser revestidas transfiriéndolas a un lecho fluido y pulverizando sobre las mismas hasta el 40% en peso (en base a la partícula de detergente revestida) de material inorgánico en disolución acuosa y secando el agua.

Si el material de revestimiento no contribuye al rendimiento de lavado de la composición, entonces es deseable mantener el nivel de revestimiento tan bajo como sea posible, preferentemente menos del 35% en peso, incluso menos del 30% en peso, especialmente para partículas extruidas más grandes con una relación área superficial a volumen mayor que 4 mm<sup>2</sup>

Sorprendentemente, se ha encontrado que la apariencia de las partículas revestidas en un embalaje es muy agradable. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que esta apariencia de revestimiento de alta calidad es debida a la suavidad de la partícula subyacente extruida y cortada. Partiendo de una superficie lisa, se ha encontrado inesperadamente que era fácil obtener un acabado de revestimiento de alta calidad (según medidas de reflectancia lumínica y suavidad) usando técnicas de revestimiento simples.

La invención proporciona también una composición detergente que comprende al menos el 70% en peso, preferentemente al menos el 85% en peso de partículas revestidas preparadas usando el procedimiento según la invención. Sin embargo, son posibles composiciones con hasta el 100% en peso de las partículas cuando se incorporan aditivos básicos a las partículas extruidas o a su revestimiento. La composición puede comprender también, por ejemplo, un gránulo antiespumante.

Cuando la partícula se reviste, es preferente que el revestimiento sea coloreado. Pueden usarse partículas de diferentes colores mezcladas, o pueden mezclarse con polvo de contraste. Por supuesto, también pueden usarse partículas del mismo color para formar una composición completa. Tal como se ha descrito anteriormente, la calidad de revestimiento y la apariencia son muy buenas debido a la excelente superficie de los materiales extruidos cortados sobre los cuales se aplica el revestimiento en asociación con el gran tamaño de partícula y las relaciones S/V de las partículas preferentes.

Es particularmente preferente que las partículas de detergente comprendan perfume. El perfume puede añadirse al extrusor o puede mezclarse previamente con la mezcla de tensioactivos en el molino o en un mezclador colocado

después del molino, bien en forma líquida o bien como partículas de perfume encapsuladas. En un procedimiento alternativo, el perfume puede mezclarse con un material no iónico y mezclado. De manera alternativa, dicha mezcla puede aplicarse revistiendo las partículas extruidas, por ejemplo, pulverizándola mezclada con tensioactivo no iónico fundido. El perfume puede introducirse también en la composición por medio de un gránulo de perfume separado y entonces no es necesario que la partícula de detergente comprenda ningún perfume.

#### La mezcla de tensioactivos

Preferentemente, la composición comprende más del 50% en peso de tensioactivo detergente. Son preferentes las mezclas de tensioactivos que no requieren que haya presentes constructores para una detergencia eficaz en agua dura. Dichas mezclas se denominan mezclas de tensioactivos tolerantes al calcio si pasan el ensayo descrito más adelante. De esta manera, puede ser ventajoso que el núcleo extruido se prepare usando una mezcla de tensioactivos tolerante al calcio según el ensayo descrito en la presente memoria. Sin embargo, la invención puede ser útil también para el lavado con agua blanda, bien natural o bien preparada usando un descalcificador. En este caso, la tolerancia al calcio ya no es importante y pueden usarse mezclas distintas de las tolerantes al calcio.

La LAS puede sustituirse al menos parcialmente por MES, o, menos preferentemente, puede sustituirse parcialmente por hasta el 20% en peso de PAS.

#### Mezclado

Los tensioactivos se mezclan entre sí antes de ser introducidos al secador. Se usa un equipo de mezclado convencional.

#### Secado

Para conseguir el contenido de humedad muy bajo de la mezcla de tensioactivos, pueden usarse dispositivos de película raspada. Una forma preferente de dispositivo de película raspada es un evaporador de película limpia. Uno de dichos evaporadores de película limpia adecuados es el "sistema Dryex" basado en un evaporador de película limpia disponible en Ballestra S.p.A. Un equipo de secado alternativo incluye secadores tipo tubo, tales como un secador Chemithon Turbo Tube®, y secadores de jabón.

#### Enfriamiento y templado

El material caliente que sale del secador de película raspada se enfría y se divide posteriormente en piezas de tamaño adecuado para alimentar el extrusor. De manera conveniente, el enfriamiento y la división en copos simultáneos pueden llevarse a cabo usando un rodillo de enfriamiento. Si los copos que salen desde el rodillo de enfriamiento no son adecuados para su alimentación directa al extrusor, entonces pueden ser molidos en un aparato de molienda y/o pueden mezclarse con otros ingredientes líquidos o sólidos en un aparato de mezclado y molienda, tal como un molino de cinta. Idealmente, dicho material molido o mezclado tienen un tamaño de partícula de 1 mm o menos para la alimentación al extrusor.

Es particularmente ventajoso añadir un adyuvante de molienda en este punto en el procedimiento. Es preferente un material en partículas con un tamaño medio de partícula de 10 nm a 10 µm para su uso como adyuvante de molienda. Entre dichos materiales, pueden mencionarse, a modo de ejemplo: aerosil®, alusil® y microsil®.

#### Extrusión y corte

El extrusor proporciona oportunidades adicionales para mezclar en ingredientes distintos de los tensioactivos, o incluso para añadir otros tensioactivos. Sin embargo, generalmente es preferente que todo el tensioactivo aniónico, u otro tensioactivo suministrado mezclado con agua; es decir, como una pasta o como una disolución, sea añadido al secador para asegurar entonces que el contenido de agua pueda reducirse y el material alimentado a y a través del extrusor esté suficientemente seco. Materiales adicionales que pueden mezclarse en el extrusor son, de esta manera, principalmente aquellos que se usan a niveles muy bajos en una composición detergente: tales como agente fluorescente, colorantes de sombreado, enzimas, perfumes, antiespumantes de silicona, aditivos poliméricos y conservantes. Se ha encontrado que el límite de dichos materiales adicionales mezclados en extrusor es de aproximadamente el 10% en peso, pero para que la calidad del producto sea ideal es preferente que mantener dicho límite a un máximo del 5% en peso. Generalmente, son preferentes los aditivos sólidos. Pueden añadirse líquidos, tales como perfume, a niveles de hasta el 2,5% en peso, preferentemente hasta el 1,5% en peso. Preferentemente, no se añaden materiales o constructores estructurantes de partículas sólidas (absorbentes de líquidos), tales como zeolita, carbonato, silicato, a la mezcla a extruir. Estos materiales no son necesarios debido a las propiedades auto-estructurantes del material alimenticio basado en LAS, muy seco. Si se usa alguno, la cantidad total debería ser menor del 5% en peso, preferentemente menor del 4% en peso, más preferentemente menor del 3% en peso. A dichos niveles no se produce ninguna estructuración significativa y el material en partículas inorgánico se añade para un propósito diferente, por ejemplo, como un adyuvante de flujo para mejorar la alimentación de partículas al extrusor.

La salida desde la extrusora es formada por la placa de matriz usada. El material extruido tiene tendencia a hincharse en el centro con relación a la periferia. Se ha encontrado que, si un extruido cilíndrico se corta regularmente a medida que sale desde el extrusor, las formas resultantes son cilindros cortos con dos extremos convexos. Estas partículas se describen en la presente memoria como esferoides achatados o aplanados, o lentejas. Esta forma es visualmente agradable.

#### Revestimiento

Una variante ventajosa del procedimiento toma las partículas extruidas y cortadas y las reviste. Esto permite que las partículas sean coloreadas fácilmente. También reduce adicionalmente la pegajosidad del núcleo de tensioactivo higroscópico hasta un punto en el que las partículas fluyen libremente. El revestimiento las hace más adecuadas para su uso en composiciones detergentes que pueden ser expuestas a alta humedad durante largos periodos de tiempo.

Al revestir dichas partículas extruidas de gran tamaño, el espesor del revestimiento obtenible mediante el uso de un nivel de revestimiento, por ejemplo, del 5% en peso, es mucho mayor que el que se conseguiría sobre gránulos detergentes de tamaño típico (esfera de diámetro 0,5-2 mm).

Las partículas extruidas pueden considerarse como esferoides achatados o aplanados con un radio "a" principal y un radio "b" menor. Por lo tanto, la relación de área superficial (S) a volumen (V) puede calcularse como:

$$\frac{S}{V} = \frac{3}{2b} + \frac{3b}{4a^2} \ln \left( \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right) \text{ mm}^{-1}$$

Cuando  $\epsilon$  es la excentricidad de la partícula.

Para propiedades de disolución óptimas, esta relación superficie a volumen debe ser mayor de 3 mm<sup>-1</sup>. Sin embargo, el espesor de revestimiento es inversamente proporcional a este coeficiente y, por lo tanto, para el revestimiento la relación "área superficial de partícula revestida" dividida por "Volumen de partícula revestida" debería ser menor de 15 mm<sup>-1</sup>.

Aunque el experto en la materia puede suponer que puede usarse cualquier revestimiento conocido, por ejemplo, orgánico, incluyendo polímero, se ha encontrado que es particularmente ventajoso usar un revestimiento inorgánico depositado mediante cristalización a partir de una disolución acuosa, ya que esto parece proporcionar beneficios de disolución positivos y el revestimiento proporciona un buen color a la partícula de detergente, incluso a niveles de revestimiento más bajos. Una pulverización acuosa de la disolución de revestimiento en un lecho fluido puede generar también un ligero redondeo adicional de las partículas de detergente durante el procedimiento de fluidización.

Las soluciones de revestimiento inorgánicas adecuadas incluyen carbonato sódico, posiblemente mezclado con sulfato de sodio, y cloruro de sodio. Pueden añadirse colorantes alimenticios, colorantes de sombreado, agentes fluorescentes y otros modificadores ópticos al revestimiento disolviéndolos en la disolución o dispersión de pulverización. El uso de una sal constructora, tal como carbonato sódico, es particularmente ventajoso ya que permite que la partícula de detergente tenga un rendimiento todavía mejor mediante el tamponamiento del sistema en uso a un pH ideal para una detergencia máxima del sistema tensioactivo aniónico. También aumenta la fuerza iónica, que se conoce que mejora la limpieza en agua dura, y es compatible con otros ingredientes detergentes que puedan mezclarse con las partículas de detergente extruidas revestidas. Si se usa un lecho fluido para aplicar la disolución de revestimiento, el experto sabrá cómo ajustar las condiciones de pulverización en términos del número de Stokes y posiblemente del número de Akkermans (FNm) para que las partículas sean revestidas y no se aglomeren de manera significativa. La enseñanza adecuada para ayudar en este sentido puede encontrarse en los documentos EP1187903, EP993505 y Powder technology 65 (1991) 257-272 (Ennis).

Los expertos en la técnica apreciarán que podrían aplicarse revestimientos en múltiples capas, de los mismos o diferentes materiales de revestimiento, pero es preferente una única capa de revestimiento, en aras de la simplicidad de la operación, y para maximizar el espesor del revestimiento. La cantidad de revestimiento debería estar comprendida en el intervalo del 3 al 50% en peso de la partícula, preferentemente del 20 al 40% en peso para obtener los mejores resultados en términos de propiedades anti-apelmazamiento de las partículas de detergente.

#### La composición detergente en partículas extruida

Las partículas revestidas se disuelven fácilmente en agua y dejan un nivel muy bajo o nulo de residuos al disolverse, debido a la ausencia de materiales estructurantes insolubles, tales como zeolita. Las partículas revestidas tienen una apariencia visual excepcional, debido a la suavidad del revestimiento acoplada con la suavidad de las partículas subyacentes, que se cree también que es el resultado de la falta de material estructurante en partículas en las partículas extruidas.

La partícula de detergente revestida es curva. La partícula de detergente revestida es preferentemente lenticular (con

forma de lenteja completamente seca), un elipsoide achatado o aplanado, en el que  $z$  e  $y$  son los diámetros ecuatoriales y  $x$  es el diámetro polar; preferentemente  $y=z$ . El tamaño es tal que  $y$  y  $z$  son al menos de 3 mm, preferentemente de 4 mm, más preferentemente de 5 mm y  $x$  está comprendido en el intervalo de 1 a 2 mm.

La partícula de detergente revestida puede tener forma de disco.

- 5 El núcleo es principalmente tensioactivo. Puede incluir también aditivos de detergencia, tales como perfume, colorante de sombreado, enzimas, polímeros de limpieza y polímeros de liberación de suciedad.

### TENSIOACTIVO

10 La partícula de detergente revestida comprende entre el 50 y el 90% en peso de un tensioactivo, más preferentemente entre el 70 y el 90% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden seleccionarse de entre los tensioactivos descritos "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados están saturados.

#### 1) Tensioactivos aniónicos

15 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, en el que el término alquilo incluye la parte alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos mediante sulfatación de alcoholes C8 a C18 superiores, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o de coco, alquil C9 a C20 bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C10 a C15 bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de alcoholes superiores derivados a partir de aceite de sebo o de coco y alcoholes sintéticos derivados a partir de petróleo. Los tensioactivos aniónicos más preferentes son lauril éter sulfato sódico (SLES), de manera particularmente preferente con 1 a 3 grupos etoxi, alquil C10 a C15 bencenosulfonatos de sodio y alquil C12 a C18 sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la salinización, los tensioactivos de alquil poliglicósido descritos en el documento EP-A-070 074, y los alquil monoglicósidos. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

20 También puede haber presentes jabones. El jabón de ácido graso usado contiene preferentemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente en una configuración de cadena lineal. La contribución aniónica del jabón puede ser del 0 al 30% en peso del material aniónico total. El uso de más del 10% en peso de jabón no es preferente.

30 Preferentemente, al menos el 50% en peso del tensioactivo aniónico se selecciona de entre: alquil C11 a C15 benceno sulfonatos de sodio; y alquil C12 a C18 sulfatos sódicos.

35 Preferentemente, el tensioactivo aniónico está presente en la partícula de detergente revestida a niveles comprendidos entre el 15 y el 85% en peso, más preferentemente entre el 50 y el 80% en peso.

#### 2) Tensioactivos no iónicos

40 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquilo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos preferentes son condensados de óxido de alquil C6 a C22 fenol etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C8 a C18, primarios o secundarios, lineales o ramificados, con óxido de etileno, generalmente de 5 a 50 EO. Preferentemente, el material no iónico es de 10 a 50 EO, más preferentemente de 20 a 35 EO. Los etoxilados de alquilo son particularmente preferentes.

45 Preferentemente, el tensioactivo no iónico está presente en la partícula de detergente revestida a niveles comprendidos entre el 5 y el 75% en peso, más preferentemente entre el 10 y el 40% en peso.

Un tensioactivo catiónico puede estar presente como ingrediente menor a niveles comprendidos preferentemente entre el 0 y el 5% en peso.

50 Preferentemente, todos los tensioactivos se mezclan entre sí antes de ser secados. Puede usarse equipo de mezclado convencional. El núcleo tensioactivo de la partícula de detergente puede formarse mediante compactación con rodillos y posteriormente puede revestirse con una sal inorgánica.

## Sistema de tensioactivo tolerante al calcio

En otro aspecto, el núcleo es tolerante al calcio y éste es un aspecto preferente ya que esto reduce la necesidad de un constructor.

5 Las mezclas de tensioactivos que no requieren la presencia de constructores para obtener una detergencia eficaz en agua dura son preferentes. Dichas mezclas se denominan mezclas de tensioactivos tolerantes al calcio si pasan el ensayo descrito más adelante. Sin embargo, la invención puede ser útil también para el lavado con agua blanda, natural o preparada usando un descalcificador. En este caso, la tolerancia al calcio ya no es importante y pueden usarse mezclas distintas de las tolerantes al calcio.

La tolerancia al calcio de la mezcla de tensioactivos se ensaya como se indica a continuación:

10 La mezcla de tensioactivos en cuestión se prepara a una concentración de 0,7 g de sólidos tensioactivos por litro de agua que contiene suficientes iones de calcio para proporcionar una dureza en grados franceses de 40 (4 x 10<sup>-3</sup> molar de Ca<sup>2+</sup>). Otros electrolitos libres de iones de dureza tales como cloruro sódico, sulfato sódico e hidróxido sódico se añaden a la disolución para ajustar la fuerza iónica a 0,05 M y el pH a 10. La adsorción de luz de longitud de onda de 540 nm a través de 4 mm de muestra se mide 15 minutos después de la preparación de la muestra. Se realizan diez  
15 mediciones y se calcula un valor medio. Las muestras que proporcionan un valor de absorción menor de 0,08 se consideran tolerantes al calcio.

Los ejemplos de mezclas de tensioactivos que satisfacen el ensayo de tolerancia al calcio anterior incluyen aquellos que tienen una parte principal de tensioactivo LAS (que no es, en sí mismo, tolerante al calcio) mezclada con uno o más tensioactivos distintos (co-tensioactivos) que son tolerantes al calcio para proporcionar una mezcla que es suficientemente  
20 tolerante al calcio para ser usada con una cantidad pequeña o nula de constructor y que pasa en ensayo proporcionado. Los co-tensioactivos tolerantes al calcio adecuados incluyen SLES 1-7EO y tensioactivos no iónicos de etoxilado de alquilo, particularmente aquellos con puntos de fusión inferiores a 40°C.

Una mezcla de tensioactivos LAS/SLES tiene un perfil de espuma superior al de una mezcla de tensioactivo LAS no iónico y, por lo tanto, es preferente para formulaciones de lavado de manos que requieren altos niveles de espuma. Puede  
25 usarse SLES a niveles de hasta el 30%.

Una mezcla de tensioactivos LAS/NI proporciona una partícula más dura y su menor perfil de espuma lo hace más adecuado para el uso en lavadoras automáticas.

## EL REVESTIMIENTO

30 El componente principal del revestimiento es la sal inorgánica soluble en agua. Pueden incluirse otros ingredientes compatibles con agua en el revestimiento. Por ejemplo, agente fluorescente, SCMC, colorante de sombreado, silicato, pigmentos y colorantes.

### Sales inorgánicas solubles en agua

35 Las sales inorgánicas solubles en agua se seleccionan preferentemente de entre carbonato sódico, cloruro sódico, silicato sódico y sulfato sódico, o sus mezclas, más preferentemente del 70 al 100% en peso de carbonato sódico. La sal inorgánica soluble en agua está presente como un revestimiento sobre la partícula. La sal inorgánica soluble en agua está presente preferentemente a un nivel que reduce la pegajosidad de la partícula de detergente hasta un punto en el que las partículas fluyen libremente.

40 Los expertos en la técnica apreciarán que pueden aplicarse revestimientos de múltiples capas, de los mismos o diferentes materiales de revestimiento, pero una única capa de revestimiento es preferente, en aras de la simplicidad de la operación, y para maximizar el espesor del revestimiento. La cantidad de revestimiento debería estar comprendida en el intervalo del 1 al 40% en peso de la partícula, preferentemente del 20 al 40% en peso, incluso más preferentemente del 25 al 35% en peso para obtener los mejores resultados en términos de propiedades anti-apelmazamiento de las partículas de detergente.

45 El revestimiento se aplica a la superficie del núcleo tensioactivo, mediante cristalización a partir de una disolución acuosa de la sal inorgánica soluble en agua. La disolución acuosa contiene preferentemente más de 50 g/l, más preferentemente 200 g/l de la sal. Se ha encontrado que una pulverización acuosa de la disolución de revestimiento en un lecho fluido proporciona buenos resultados y puede generar también un ligero redondeo de las partículas de detergente durante el procedimiento de fluidización. Puede necesitarse un secado y/o un enfriamiento para terminar el procedimiento.

50 Al revestir las partículas de detergente grandes de la presente invención, el espesor del revestimiento obtenible mediante el uso de un nivel de revestimiento, por ejemplo, del 5% en peso es mucho mayor que el que se conseguiría sobre gránulos detergentes de tamaño típico (esfera de diámetro 0,5-2 mm).

Para obtener propiedades de disolución óptimas, esta relación área superficial a volumen debe ser mayor de  $3 \text{ mm}^{-1}$ . Sin embargo, el espesor del revestimiento es inversamente proporcional a este coeficiente y, por lo tanto, para el revestimiento, la relación "Área superficial de la partícula revestida" dividida por "Volumen de la partícula revestida" debería ser menor de  $15 \text{ mm}^{-1}$ .

- 5 Una partícula de detergente revestida tolerante al calcio preferente comprende del 15 al 100% en peso de tensioactivo aniónico, de los cuales del 20 al 30% en peso es lauril éter sulfato de sodio.

#### Colorante

10 El colorante puede añadirse ventajosamente al revestimiento, tal como se ha indicado anteriormente, puede añadirse también a la mezcla de tensioactivos en el núcleo. En ese caso, preferentemente el colorante se disuelve en el tensioactivo antes de que se forme el núcleo.

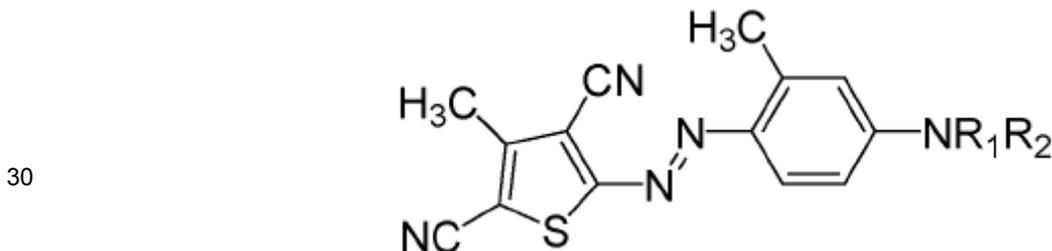
Los colorantes se describen en Industrial Dyes editado por K. Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

15 Los colorantes se seleccionan de entre colorantes aniónicos y no iónicos. Los colorantes aniónicos están cargados negativamente en un medio acuoso a pH 7. Los ejemplos de colorantes aniónicos se encuentran en las clases de colorantes ácidos y directos en el Color Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists). Los colorantes aniónicos contienen preferentemente al menos un grupo sulfonato o un grupo carboxilato. Los colorantes no iónicos no están cargados en un medio acuoso a pH 7, se encuentran ejemplos en la clase de colorantes dispersos en el Color Index.

20 Los colorantes pueden estar alcoxilados. Los colorantes alcoxilados son preferentemente de la siguiente forma genérica: Colorante-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. El grupo NR<sub>1</sub> R<sub>2</sub> está unido a un anillo aromático del colorante. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de entre cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades repetidas y que tienen preferentemente de 2 a 20 unidades repetidas. Los ejemplos de cadenas de polioxialquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y sus mezclas.

25 Una cadena de polioxialquileo preferente es [(CH<sub>2</sub>CR<sub>3</sub>HO)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>CR<sub>4</sub>HO)<sub>y</sub>R<sub>5</sub>] en la que  $x + y \leq 5$  en la que  $y \geq 1$  y  $z = 0$  a 5, R<sub>3</sub> se selecciona de entre: H; CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H y sus mezclas; R<sub>4</sub> se selecciona de entre: H; CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>H y sus mezclas; y R<sub>5</sub> se selecciona de entre: H; y CH<sub>3</sub>.

Un colorante alcoxilado preferente para su uso en la invención es:



Preferentemente, el colorante se selecciona de entre colorantes ácidos, colorantes dispersos y colorantes alcoxilados.

Más preferentemente, el colorante es un colorante no iónico.

- 35 Preferentemente, el colorante se selecciona de entre aquellos que tienen: antraquinona; mono-azo; bis-azo; xanteno; ftalocianina; y cromóforos de fenazina. Más preferentemente, el colorante se selecciona de entre aquellos que tienen: antraquinona y cromóforos mono-azo.

40 En un procedimiento preferente, el colorante se añade a la suspensión de revestimiento y se agita antes de aplicarlo al núcleo de la partícula. La aplicación puede ser mediante cualquier procedimiento adecuado, preferentemente pulverizando sobre la partícula de núcleo tal como se ha detallado anteriormente.

El colorante puede ser de cualquier color, preferentemente el colorante es azul, violeta, verde o rojo. Más preferentemente, el colorante es azul o violeta.

45 Preferentemente, el colorante se selecciona de entre: azul ácido 80, azul ácido 62, violeta ácido 43, verde ácido 25, azul directo 86, azul ácido 59, azul ácido 98, violeta directo 9, violeta directo 99, violeta directo 35, violeta directo 51 violeta ácido 50, amarillo ácido 3, rojo ácido 94, rojo ácido 51, rojo ácido 95, rojo ácido 92, rojo ácido 98, rojo ácido 87, amarillo ácido 73, rojo ácido 50, violeta ácido 9, rojo ácido 52, negro alimento 1, negro alimento 2, rojo ácido 163, negro ácido 1,

naranja ácido 24, amarillo ácido 23, amarillo ácido 40, amarillo ácido 11, rojo ácido 180, rojo ácido 155, rojo ácido 1, rojo ácido 33, rojo ácido 41, rojo ácido 19, naranja ácido 10, rojo ácido 27, rojo ácido 27, rojo ácido 26, naranja ácido 20, naranja ácido 6, ftalocianinas sulfonadas de Al y Zn, violeta disolvente 13, violeta disperso 26, violeta disperso 28, verde disolvente 3, azul disolvente 63, azul disperso 56, violeta disperso 27, amarillo disolvente 33, azul disperso 79:1.

- 5 El colorante es preferentemente un colorante de sombreado para impartir una percepción de blancura a un detergente textil.

El colorante puede unirse covalentemente a especies poliméricas.

Puede usarse una combinación de colorantes.

#### La partícula de detergente revestida

- 10 Preferentemente, la partícula de detergente revestida comprende del 70 al 100% en peso, más preferentemente del 85 al 90% en peso, de una composición detergente en un embalaje.

Preferentemente, las partículas de detergente revestidas tienen sustancialmente la misma forma y el mismo tamaño, esto significa que al menos del 90 al 100% de las partículas de detergente revestidas en las dimensiones x, y y z están comprendidas dentro de una variable del 20%, preferentemente el 10% desde la partícula de detergente revestida más grande hasta la más pequeña en la dimensión correspondiente.

15

#### Contenido de agua

Preferentemente, la partícula comprende del 0 al 15% en peso de agua, más preferentemente del 0 al 10% en peso, más preferentemente del 1 al 5% en peso de agua, a 293 K y 50% de humedad relativa. Esto facilita la estabilidad de almacenamiento de la partícula y sus propiedades mecánicas.

- 20 Otros ingredientes

Los ingredientes descritos a continuación pueden estar presentes en el revestimiento o en el núcleo.

#### Agente fluorescente

La partícula de detergente revestida comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de dichos agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, sales de sodio. La cantidad total del agente o los agentes fluorescentes usada en la composición es generalmente del 0,005 al 2% en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,1% en peso. Los agentes fluorescentes adecuados para su uso en la invención se describen en el capítulo 7 de Industrial Dyes editado por K. Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

25

- 30 Los agentes fluorescentes preferentes se seleccionan de entre las clases de distirilbifenilos, triacnilaminoestilbenos, bis(1,2,3-triazol-2-il)estilbenos, bis(benzo[b]furan-2-il)bifenilos, 1,3-difenil-2-pirazolinas y courmarinas. El agente fluorescente está preferentemente sulfonado.

Las clases preferentes de agentes fluorescentes son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido di-amina-estilbeno-di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferentes son 2-(4-estiril-3-sulfenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilin-6-(N metil-N-2-hidroxi)etil]amino 1,3,5-triazin-2-il]amino}estilbeno-2-2' disulfonato de sodio, 4,4'-bis[[4-anilin-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino}estilbeno-2-2' disulfonato de sodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de sodio.

35

- 40 Tinopal® DMS es la sal disódica de 4,4'-bis[[4-anilin-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino}estilbeno-2-2' disulfonato disódico. Tinopal® CBS es la sal disódica de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

#### Perfume

Preferentemente, la composición comprende un perfume. El perfume está comprendido preferentemente en el intervalo del 0,001 al 3% en peso, más preferentemente del 0,1 al 1% en peso. Se proporcionan muchos ejemplos de perfumes adecuados en la CFTA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicado por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

45

Es normal que haya una pluralidad de componentes de perfume presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención, se prevé que habrá cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más, o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

En las mezclas de perfume, preferentemente del 15 al 25% en peso son notas superiores. Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]) define las notas superiores. Las notas superiores preferentes se seleccionan de entre aceites cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

5 Es preferente que las partículas de detergente revestidas no contengan un blanqueador peroxigenado, por ejemplo, percarbonato sódico, perborato sódico y perácido.

#### Polímeros

10 La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), polietileniminas, polietileniminas etoxiladas, policarboxilatos de polímeros de poliéster hidrosolubles tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

#### Enzimas

Preferentemente, una o más enzimas están presentes en la composición.

Preferentemente, el nivel de cada enzima es del 0,0001% en peso al 0,5% en peso de proteína.

15 Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectato liasas y mananasas o sus mezclas.

20 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes modificados químicamente o modificados con proteínas artificiales. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de Humicola (sinónimo Thermomyces), por ejemplo, de H. lanuginosa (T. lanuginosus) tal como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 O de H. insolens tal como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de Pseudomonas, por ejemplo, de P. alcaligenes o P. pseudoalcaligenes (documento EP 218 272), P. cepacia (documento EP 331 376), P. stutzeri (documento GB 1.372.034), P. fluorescens, Pseudomonas sp. cepa SD 705 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), P. wisconsinensis (documento WO 96/12012), una lipasa de Bacillus, por ejemplo de B. subtilis (Dartois et al. (1993), Biochemica y Biophysica Acta, 1131, 253-360), B. stearothermophilus (documento JP 64/744992) o B. pumilus (documento WO 91/16422).

25 Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como las descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202, WO 00/60063, WO 09/107091 y WO09/111258.

Las enzimas lipasa preferentes incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S) y Lipoclean™.

30 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Tal como se usa en la presente memoria, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia los fosfolípidos.

35 Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y la posición media (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede esterificarse en un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividades fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A1 y A2 que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

40 Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es preferente. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados con proteínas artificiales. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas de proteasa adecuadas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrzym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

45 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en CE 3.1.1.74. La cutinasa usada según la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

50 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o modificados con proteínas artificiales. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de Bacillus, por ejemplo, una cepa especial de B. licheniformis, descrita más detalladamente en el documento

GB 1.296.839, o las cepas Bacillus sp. Descritas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas adecuadas son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

5 Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados con proteínas artificiales. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de Humicola insolens, Thielavia terrestris, Myceliophthora thermophila y Fusarium oxysporum descritas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 10 98/012307. Las celulasas incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

15 Las peroxidases/oxidases adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes modificados químicamente o modificados con proteínas artificiales. Los ejemplos de peroxidases útiles incluyen peroxidases de Coprinus, por ejemplo, de C. cinereus, y sus variantes tales como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidases incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Otras enzimas adecuadas se describen en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 y WO2008/007318.

Estabilizadores de enzimas

20 Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizadores convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición puede ser formulada tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Puede haber presentes secuestrantes en las partículas de detergente.

25 La invención se describirá adicionalmente con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes.

**Ejemplos**

En el ejemplo 1, se fabrican partículas de detergente grandes revestidas, siguiendo el procedimiento en el documento PCT/EP2010/055256.

**Ejemplo 1 Preparación de las partículas revestidas**

30 Las materias primas tensioactivas se mezclaron entre sí para proporcionar una pasta activa al 67% en peso que comprendía 85 partes de LAS (alquil benceno sulfonato lineal), 15 partes de tensioactivo no iónico. Las materias primas usadas fueron:

LAS: Unger Ufasan 65

No iónico: BASF Lutensol AO30

35 La pasta se calentó previamente a la temperatura de alimentación y se alimentó a la parte superior de un evaporador de película limpia para reducir el contenido de humedad y para producir una mezcla de tensioactivos íntima sólida, que pasó el ensayo de tolerancia al calcio. Las condiciones usadas para producir esta mezcla LAS/NI se proporcionan en la Tabla 1.

40

Tabla 1

	Temp. recipiente encamisado.	81°C
Alimentación	Rendimiento nominal	55 kg/hr
	Temperatura	59°C

## ES 2 644 555 T3

	Densidad	1,08 kg/l
Producto	Humedad (KF*)	0,85%
	NaOH libre	0,06%
*analizado mediante el procedimiento Karl Fischer		

A la salida desde la base del evaporador de película limpia, la mezcla de tensioactivos seca cayó sobre un rodillo de enfriamiento, donde se enfrió a menos de 30°C.

5 Después de salir del rodillo de enfriamiento, las partículas de la mezcla seca y enfriada de tensioactivos se molieron usando un molino de martillos, se añadió también 2% de Alusil® al molino de martillo como adyuvante de molienda. El material molido resultante es higroscópico y, por lo tanto, se almacenó en recipientes sellados.

La composición molida seca enfriada se alimentó a un extrusor co-rotatorio, de doble husillo, equipado con una placa de orificio conformada y una cuchilla de corte. Se dosificaron también otros componentes en el extrusor, tal como se muestra en la Tabla 2.

10

Tabla 2

	Ejemplo 1
Extrusor	Partes (partícula final = 100)
Mezcla LAS/N	64,3
SCMC	1,0
Perfume	0,75

Se encontró que el diámetro medio de partícula y el espesor de las muestras de las partículas extruidas eran de 4,46 mm y 1,13 mm, respectivamente. La desviación estándar era aceptablemente baja.

15

A continuación, las partículas se revistieron usando un lecho fluido Strea 1. El revestimiento se añadió como una disolución acuosa y el revestimiento se completó bajo las condiciones indicadas en la Tabla 3. El porcentaje en peso del revestimiento está basado en el peso de la partícula revestida.

Tabla 3

Ejemplo	1
Sólido en masa [kg]	1,25
Solución de revestimiento	Carbonato sódico (30%)
Solución de revestimiento en masa [kg]	0,263
Temperatura de la entrada de aire [°C]	80
Temperatura de salida de aire [°C]	38
Tasa de alimentación de revestimiento [g/min]	16
Temperatura de alimentación de revestimiento [°C]	55

La composición de las partículas revestidas se proporciona en la Tabla 4.

## ES 2 644 555 T3

Tabla 4

	Ejemplo 1
Extrusor	Partes (partícula final = 100)
Mezcla LAS/N	64,30
SCMC	1,00
Perfume	0,75
Lecho fluido	
Carbonato	28,25
Elementos secundarios/Humedad	5,70

5 Las partículas extruidas revestidas tienen una apariencia excelente debido a su gran suavidad superficial. Sin pretender estar limitados por la teoría, se cree que esto es debido a que las partículas no revestidas son más grandes y más aplanadas que las partículas de detergente habituales y que su núcleo tiene un contenido de sólidos mucho más bajo de lo normal (de hecho, está libre de materiales estructurantes sólidos, a diferencia de las partículas extruidas revestidas de la técnica anterior).

### Ejemplo 2

Se midió la relación de BD golpeado respecto a BD vertido para las partículas revestidas del Ejemplo 1 (esferoides achatados o aplanados) y dos detergentes en polvo convencionales. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5.

10 BD vertido - La densidad aparente de toda la composición detergente en la forma aireada no compactada (no golpeada), determinada mediante la medición del aumento de peso debido al vertido de la composición para llenar un recipiente de 1 litro. De hecho, el recipiente se llena excesivamente y, a continuación, el exceso de polvo se elimina moviendo un borde recto sobre el reborde para dejar el contenido nivelado a la altura máxima del recipiente.

15 BD golpeado - El recipiente BD se equipó con un collar removible para extender la altura del recipiente. Este recipiente extendido se llenó a continuación mediante la técnica de BD vertido. A continuación, el recipiente extendido se colocó en un dispositivo agitador Retsch Sieve Shaker y se dejó vibrar/golpear durante 5 minutos usando el ajuste de 0,2 mm/g en el instrumento. A continuación, el collar se retiró y el exceso de polvo se niveló según la medición BD estándar, se midió la masa del recipiente y se calculó el BD golpeado de la manera habitual.

Tabla 5

Partícula	BD vertido:BD golpeado
Esferoides achatados de gran tamaño, revestidos*	1,10
Composición en polvo 1 de la técnica anterior marca "OMO"	1,10
Composición en polvo 2 de la técnica anterior: marca "Ariel"	1,15
*extruido de 5 mm de diámetro y cortado a 1 mm de espesor antes del revestimiento por pulverización con disolución de carbonato sódico para proporcionar una partícula que tiene un 30% en peso de revestimiento de carbonato sódico que es un esferoide aplanado con lados ligeramente aplanados que resulta de la extrusión.	

20

Tal como puede verse en la Tabla 1, las partículas revestidas más grandes de la invención se sedimentan de manera muy similar a la de los polvos de la técnica anterior. La pequeña diferencia en las relaciones de BD vertido a DB inclinado no es significativa.

### Ejemplo 3

25 Se midió el volumen de sedimentación después de golpear durante 1 minuto usando el agitador de tamices Retsch con un ajuste de 0,2 mm/g. Los resultados se proporcionan en la Tabla 6.

Tabla 6

Muestra	Volumen inicial	Volumen final
Esferoides achatados de gran tamaño, revestidos*	500 ml	480 ml
Composición en polvo 1 de la técnica anterior marca "OMO"	500 ml	470 ml
Composición en polvo 2 de la técnica anterior: marca "Ariel"	500 ml	445 ml

Sólo los cristales fluyeron libremente desde el cilindro de medición después de este experimento. Por el contrario, ambos polvos de la técnica anterior se compactaron y el cilindro necesitó ser golpeado para conseguir que fluyeran.

#### Ejemplo 4

- 5 El DFR estándar (caudal dinámico) se midió en ml/s usando un tubo de vidrio cilíndrico que tenía un diámetro interior de 35 mm y una longitud de 600 mm. El tubo se sujeta firmemente con su eje longitudinal vertical. Su extremo inferior está termina por medio de un cono liso de policloruro de vinilo que tiene un ángulo interno de 15 grados y un orificio de salida inferior de diámetro 22,5 mm. Un sensor de haz está posicionado 150 mm por encima de la salida y un segundo sensor de haz está posicionado a 250 mm por encima del primer sensor.
- 10 Para determinar el caudal dinámico de una muestra de composición detergente, el orificio de salida se cierra temporalmente, por ejemplo, cubriéndolo con una pieza de cartón y la composición detergente se vierte en la parte superior del cilindro hasta que el nivel de la composición detergente sea de aproximadamente 100 mm por encima del sensor superior. A continuación, la salida se abre y el tiempo t (segundos) necesario para que el nivel de la composición detergente caiga desde el sensor superior al sensor inferior se mide electrónicamente. El DFR es el volumen del tubo entre
- 15 los sensores, dividido por el tiempo medido. Se montó este equipo en el agitador de tamices con un ajuste de 0.2mm/g" durante 1 min. Realizándose la agitación o vibración después de llenar el cilindro y antes de abrir la salida. Se proporcionó un "empujón" a cada muestra después de la vibración para iniciar el flujo ya que la salida era estrecha y tendía a bloquearse con todos los polvos. Si un "empujón" era insuficiente para iniciar el flujo, entonces se registró un caudal nulo. Los resultados se proporcionan en la tabla 7.

20

Tabla 7

Muestra	DFR vertido ml/s	DFR golpeado ml/s
Esferoides achatados de gran tamaño, revestidos*	98	99
Composición en polvo 1 de la técnica anterior marca "OMO"	114	0
Composición en polvo 2 de la técnica anterior: marca "Ariel"	51	0

A partir de la Tabla 7, puede observarse que los cristales tienen una retención ampliamente mejorada de sus propiedades de flujo bajo estas condiciones - quedaba determinar si esta mejor retención de flujo para los cristales era debida a su mayor tamaño, su forma no esférica o su revestimiento (suponiendo que los polvos esféricos no estaban revestidos).

25

#### Ejemplo 5

Tabla 8

	DFR vertido ml/s	DFR golpeado ml/s
Gránulo revestido de la técnica anterior (pequeña esfera de ~ 500 $\mu$ m y revestida)	160	152
Esferoides achatados no revestidos de gran tamaño	134	124

- 30 El DFR de los cristales no revestidos fue peor que las partículas revestidas esféricas más pequeñas en ambos ensayos (golpeado y no golpeado). Sin embargo, los cristales no revestidos fluyen mucho mejor que los polvos no revestidos de la técnica anterior. De esta manera, es posible usar una pequeña proporción de cristales no revestidos en la composición, por ejemplo, hasta el 30% de las partículas totales, preferentemente hasta el 15% en número.

Sorprendentemente, a partir de la Tabla 8, los cristales revestidos, a pesar de su apariencia superior con respecto a los cristales no revestidos, tienen un DFR más bajo que los no revestidos, por lo que el revestimiento mejora la apariencia,

pero no el flujo. Sin embargo, los cristales revestidos tienen un DFR muy consistente, tal como se observa en la tabla 3 (de hecho, parecen fluir de la misma manera fiable sin importar su historia).

A continuación, se describirán más particularmente diversas realizaciones no limitativas de la invención con referencia a las figuras siguientes, en las que:

5 La Figura 1 muestra un producto embalado según un aspecto de la invención; y

La Figura 2 muestra el producto embalado de la Figura 1 en perspectiva.

10 Con referencia a los dibujos, en los mismos se muestra un producto 1 embalado que comprende una combinación de una composición 5 detergente en partículas, concentrada, (según se describe en la presente memoria, incluyendo cualquiera de los ejemplos anteriores de la invención) y un embalaje 3, comprendiendo dicho embalaje 3 un dispositivo de dosificación unitaria y un cierre 9. El embalaje comprende un recipiente 7 alargado vertical para almacenar la composición. En esta realización, el embalaje es una botella 5.

El embalaje tiene una abertura 19 de distribución estrecha, de aproximadamente 2-5 cm de diámetro, aquí de aproximadamente 3-4 cm.

15 El mecanismo de cierre evita que las propiedades de flujo se vean afectadas por la entrada de grandes cantidades de humedad, lo que podría conducir a pegajosidad. El mecanismo de cierre puede comprender un mecanismo a rosca para asegurar un cierre apropiado. De manera alternativa, el mecanismo de cierre puede comprender un mecanismo de ajuste a presión, preferentemente con realimentación audible para señalar positivamente al consumidor que el embalaje está cerrado. Debido a las propiedades de las partículas, no es esencial un revestimiento suave del depósito. Los artefactos, tales como rebordes, que son necesarios para el procedimiento de moldeo para cierres de plástico, no presentan un problema importante, lo que no sería el caso para una composición de detergente en polvo o líquida concentrada conocida.

20 El único dispositivo de dosificación y de cierre es un material o construcción suficientemente rígido, de manera que una parte, por ejemplo, una base o una pared lateral, pueda ser golpeada para mover las partículas en el interior del dispositivo. Dicho golpeo crea una realimentación audible para el usuario para guiarlo en lo referente al paso de las partículas. El producto embalado comprende una muestra que contiene una composición 5 de detergente en partículas.

25 La abertura 19 con forma circular permite el vertido desde cualquier ángulo. La botella 5 es tereftalato de polietileno (PETE) transparente, mientras que el cierre de dosificación es polipropileno (PP).

30 El mecanismo 9 de cierre de dosificación evita que las propiedades de flujo se vean afectadas por la entrada de grandes cantidades de humedad, lo que podría conducir a pegajosidad. El mecanismo de cierre comprende un mecanismo a rosca o un mecanismo de ajuste a presión. Comprende realimentación audible para señalar positivamente al consumidor que el paquete está cerrado.

35 El embalaje, incluyendo el dispositivo de cierre de dosificación, es transparente, proporcionando una retroalimentación positiva al consumidor de los beneficios descritos anteriormente. En lo que respecta al embalaje, "transparente" significa que su transmitancia luminosa es mayor del 25% a una longitud de onda de aproximadamente 410-800 nm. La capa transparente del embalaje según la invención tiene preferentemente una transmitancia de más del 25%, más preferentemente más del 30%, más preferentemente más del 40%, más preferentemente más del 50% en la parte visible del espectro (aproximadamente 410-800 nm).

40 De manera alternativa, la absorbencia de la capa transparente puede medirse como menos de 0,6 (aproximadamente equivalente al 25% de transmisión) o como teniendo una transmitancia mayor del 25%, en el que el % de transmitancia es igual a:

$$\frac{1}{10 \text{ absorbencia}} \times 100\%$$

Por el contrario, la absorbencia de la capa opaca puede medirse como más de 0,6.

45 Para los propósitos de la invención, siempre que una longitud de onda en el rango de luz visible tenga una transmitancia superior al 25%, se considera que el recipiente es transparente.

A menos que se indique lo contrario, se pretende que todos los porcentajes sean porcentajes en peso.

Los materiales adecuados para el embalaje incluyen, pero no se limitan a: polipropileno (PP), polietileno (PE),

policarbonato (PC), poliamidas (PA) y/o tereftalato de polietileno (PETE), policloruro de vinilo (PVC); y poliestireno (PS). El recipiente puede formarse por extrusión, moldeo, por ejemplo, moldeo por soplado a partir de una preforma o por termoformación o por moldeo mediante inyección.

5 De manera alternativa, la absorbencia de la botella puede medirse como menos de 0,6 (equivalente aproximadamente al 25% de transmisión) o como teniendo una transmitancia mayor del 25% en el que el % de transmitancia es igual a:  $10^{\text{absorbencia}} \times 100\%$  y corresponde a niveles de absorbencia para los niveles restantes preferentes anteriores. Los materiales adecuados para el embalaje y su miembro de dosificación/cierre incluyen también, pero no se limitan a: polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poliamidas (PA) y/o tereftalato de polietileno (PETE), policloruro de vinilo (PV); y poliestireno (PS). El recipiente puede formarse por extrusión, moldeo, por ejemplo, moldeo por soplado a  
10 partir de una preforma o por termoformación o por moldeo mediante inyección.

Por supuesto, debe entenderse que la invención no está destinada a limitarse a los detalles de la realización anterior que se describen sólo a modo de ejemplo.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un producto embalado que comprende una combinación de una composición concentrada de detergente en partículas, y un embalaje, en el que dicho embalaje comprende un dispositivo de dosificación unitario y un cierre, que comprende una abertura de distribución estrecha y que comprende al menos una parte transparente **caracterizado porque** el producto embalado está adaptado para su uso con el cajón de la máquina de la mayoría de las lavadoras automáticas de carga frontal, en el que al menos el 70% en número de partículas de la composición comprende un núcleo con alto nivel de tensioactivo y un revestimiento duro y cada partícula tiene dimensiones perpendiculares x, y y z en las que x es de 0,2 a 2 mm, y es de 2,5 a 8 mm y z es de 2,5 a 8 mm, y en el que la abertura de distribución estrecha es preferentemente de 2-5 cm de diámetro.
- 10 2. Producto embalado según cualquier reivindicación anterior, en el que el embalaje comprende un recipiente vertical alargado, tal como una botella.
3. Producto embalado según cualquier reivindicación anterior, en el que el embalaje tiene un recipiente ancho y una abertura de distribución estrecha.
- 15 4. Producto embalado según cualquier reivindicación anterior, en el que el dispositivo de dosificación y de cierre único es preferentemente de material o construcción suficientemente rígido, de manera que una parte, por ejemplo, una base o una pared lateral, pueda ser golpeada para mover las partículas en el interior del dispositivo.
5. Producto embalado según la reivindicación 4, en el que el golpeo crea una realimentación audible para el usuario para guiarlo en lo que respecta al paso de las partículas.

Fig. 1

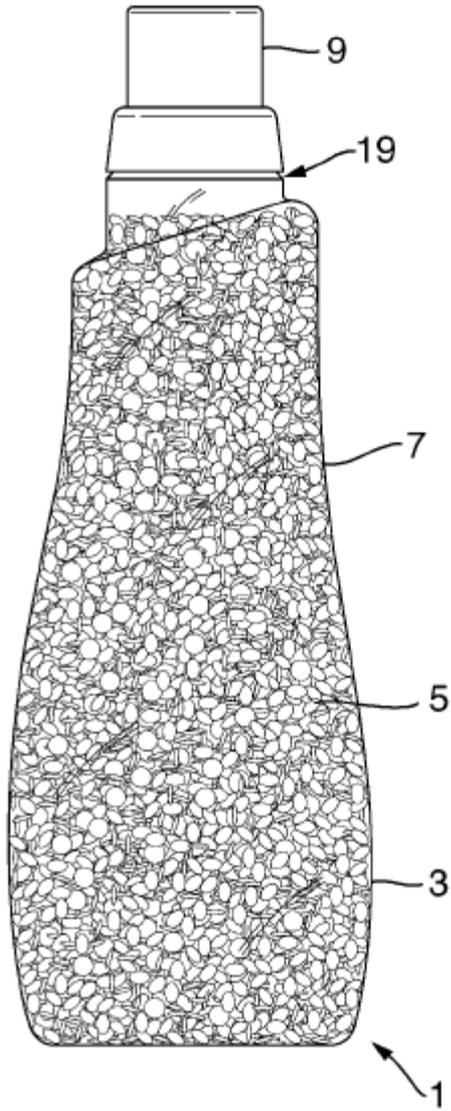


Fig. 2

