



ESPAÑA

Concedido el presente a la solicitud
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

| | | | |
|----|-----------------------|----|----|
| 11 | 7631 | 10 | A1 |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |
| | 26 DIC. 1978 | | |

(Case 2-11506/AUS 835)

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|----|-------------------|----|--------|
| 50 | PRIORIDADES: | 52 | FECHA | 53 | PAIS |
| 51 | NUMERO | | | | |
| | 864.980 | | 27 Diciembre 1977 | | U.S.A. |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | A45D34/00 | | |

| | |
|----|---|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "UN SISTEMA DISPENSADOR PARA VAPORES DE UN MATERIAL VOLATIL CONTROLADOR DEL OLOR" |

| | |
|----|--|
| 71 | SOLICITANTE (ES) |
| | AIRWICK AG |
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Clarastrasse 6 4005 BASLE (Suiza) |
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Dr. Ping I. Lee y Eduard K. Kleiner. |
| 73 | TITULAR (ES) |
| | AIRWICK AG |
| 74 | REPRESENTANTE |
| | D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial. |

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un sistema dispensador para vapores de un material controlador de olor volátil que comprende un recipiente cerrado y una membrana que forma, por lo menos, una porción de la pared del recipiente y que tiene una superficie externa en contacto con la atmósfera circundante, y un líquido que contiene agente controlador de olor en dicho recipiente en contacto con la superficie interna de la membrana.

Un sistema dispensador de este tipo se describe en la patente estadounidense 3.669.637 de Klass y col. En este sistema conocido contenedores equipados con membranas, por ejemplo de polímeros coloidales acuosolubles, alcohol polivinílico o gelatina se llenan con un odorante líquido, por ejemplo un mercaptano que penetra a velocidad constante a través de la membrana para entrar en una corriente confinada de gas propano o un gas mixto natural. Cantidades muy reducidas de vapores de mercaptano que penetran a través de la membrana mientras que ésta se encuentra en contacto directo con el compuesto líquido son suficientes para impartir el olor deseado al gas, permitiendo así la rápida detección de fugas en el conducto de gas.

Sin embargo, las membranas recomendadas por Klass y col no permiten una penetración satisfactoria por los vapores del perfume (o sea una mezcla de aceites esenciales) cuando está en contacto con el perfume líquido seco.

Además, en la patente estadounidense 3.815.828 de Engel, se ha recomendado utilizar una membrana impermeable al líquido de un polímero o copolímero

vinílico acuoinsoluble, polimetano acuoinsoluble o similar en contacto con una emulsión acuosa de materia volátil, especialmente un material odorífero formado con la ayuda de un agente tensoactivo. Los vapores del material odorífero penetrarán a la membrana y se liberarán de forma gradual en la atmósfera circundante como un gas seco, durante un período de tiempo que es superior al tiempo requerido para una cantidad igual del material odorífero para que se volatilice en su estado no confinado libre. Sin embargo la velocidad de penetración del material odorífero a través de la membrana es con frecuencia muy baja y debe realizarse impregnando la superficie externa de la membrana con una emulsión acuosa que contenga una materia volátil similar o disimilar, y secando la membrana hasta que la superficie externa resulte seca al tacto. Evidentemente esto complica la fabricación de estos sistemas dispensadores de forma considerable.

Por otra parte, los tipos de líquido-pabulo y los agentes de tratamiento de aire sólido, o sea composiciones sólidas de las que se vaporizan lentamente materiales volátiles de tratamiento del aire cuando se expone el sólido al aire predominan entre los sistemas de tratamiento del aire, y en particular desodorantes de ambiente y similares, cuya venta y fabricación se ha extendido sustancialmente con el resultado de que se han desarrollado para la comercialización una gran variedad de productos o agentes de tratamiento del aire. Estos agentes de tratamiento del aire, descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nº 2.691.615 y 2.929.055 comprenden un gel sólido conteniendo materiales volátiles de tratamiento del aire.

Los sistemas de tratamiento del aire de este tipo tienen muchas ventajas; sin embargo, si bien son satisfactorios de empleo de muchos aspectos, exhiben generalmente un modo de liberación menos satisfactorio. Así pues, su velocidad de liberación de ingrediente activo es inicialmente elevado, pero sufre un rápido declive con el transcurso del tiempo. Una pauta de decaimiento exponencial de esta índole se denomina con frecuencia "decaimiento de primer orden". Como resultado la cantidad de agente liberado puede exceder inicialmente la cantidad requerida para el tratamiento efectivo del aire, mientras que algún tiempo después puede ser inadecuada para la tarea que persigue. Además las velocidades de liberación de estos sistemas estarán afectados por los cambios de temperatura y de humedad, por lo que se introducen variables adicionales que deben ser considerados por el fabricante. En adición, se aprecia que se produce la fraccionación de los componentes de un perfume constituido por aceites esenciales, con lo que se aumenta la posibilidad de pautas de liberación erróneas. Así pues, la fragancia agradable que puede presentarse inicialmente variará y desaparecerá con el paso del tiempo y con el cambio resultante de la concentración de los diversos componentes de aceite esencial. Correspondientemente la contrarreacción efectiva del olor que puede obtenerse inicialmente variará también y disminuirá con el transcurso del tiempo. Se aprecia que estos efectos se producen cuando disminuye la concentración de los componentes de punto de ebullición inferior en favor de los componentes de superior punto de ebullición.

Diversos sistemas que se ha apreciado exhiben este decaimiento de "primer orden" se describen en las patentes estadounidenses 3.016.199; 3.400.890;

3.596.833; 3.567.118; 2.481.296 y 3.578.545.

El elemento común para cada uno de estos sistemas estriba en que el ingrediente activo se dispersa o disuelve de forma homogénea a través de la matriz básica. Esta matriz puede ser tan delgada como una membrana (3.567.118) o tan densa como un trozo de gel. Las cinéticas de liberación a partir de esta matriz dependen en gran manera de la geometría y carga del sistema. Tal como se ha indicado anteriormente estos sistemas exhiben un decaimiento exponencial de la velocidad de liberación con respecto al tiempo. Se observa un nivel odorante y contrarrestamiento del olor que disminuye y varía gradualmente en lugar de la liberación constante, uniforme y controlada de fragancia deseada.

Además todos los sistemas conocidos que proporcionan vapores de fragancia secos adolecen del inconveniente de que resulta difícil determinar en que punto del tiempo se ha agotado el sistema, y queda un recipiente lleno con un residuo líquido indeseable cuyo desecho presenta problemas.

Asimismo sucederá fácilmente que se desecha un dispensador mientras que conserva todavía en su llenado de líquido una cantidad considerable de costosa esencia o similar de agente de tratamiento del aire odorífero.

Por consiguiente constituye un objeto principal de este invento el proporcionar un sistema para suministro de agentes para el tratamiento del aire del tipo de aceite esencial que proporciona una liberación controlada y sustancialmente uniforme de dichos agentes a la atmósfera, o sea una liberación de "orden cero".

Constituye todavía un objeto ulterior el

proporcionar un sistema que minimice sustancialmente el fraccionamiento entre los componentes de los agentes de tratamiento del aire de tipo de aceite esencial así como entre el agua y los ingredientes de aceite esencial.

5 Constituye adn otro objeto preferido del invento el proporcionar un sistema del tipo descrito que lo convierte en sencillo para detectar el agotamiento del agente de tratamiento del aire, contenido, con lo que se evita el desperdicio de agente costoso.

10 Constituye por último un objeto del invento el proporcionar un sistema del tipo descrito que sea de facil desecho, vaciándose de todo el contenido de líquidos.

15 Estos objetos se obtienen, de conformidad con el invento, en un sistema dispersador tal como se ha descrito inicialmente, que se caracteriza porque, en combinación

20 (a) el agente controlador de olor es un agente para el tratamiento del aire del tipo de aceite esencial en el recipiente;

25 (b) la membrana es una membrana hidrofílica mecánicamente resistente al agua hasta 60°C y con un contenido de agua de completado de por lo menos el 15% en peso calculado sobre el peso total de la membrana; y

(c) el líquido es una dispersión acuosa del agente de tratamiento del aire definido en (a) en un medio de dispersión acuoso.

30 De preferencia las paredes del recipiente, aparte de su porción constituida por la membrana, son aplastables y de este modo el líquido llena el recipiente en todo momento hasta que se completa el consumo.

De conformidad con otra modalidad las paredes del depósito están constituidas por la membrana y son aplastables.

5 La operación de la membrana implica la sorción selectiva del agente de tratamiento del aire y agua en la membrana en la superficie interna de ésta, la difusión o flujo selectivo a través de la membrana y luego la desorción de vapores desde la superficie externa de la membrana al aire.

10 Con el empleo de una membrana hidrofílica como parte de la pared del depósito se obtiene una constante liberación del agente de tratamiento del aire acuoso. La presencia del agua en la fase líquida es esencial, por cuanto que plastifica la membrana y hace descender la temperatura de transición vítrea del material de la membrana de modo que la velocidad del transporte difusiva del perfume a través de la membrana puede ser de valor práctico en el refrescamiento del aire en una estancia cerrada. La membrana hidrofílica, tal como se ha definido, mide el transporte de perfume de base acuosa a partir del recipiente encerrado a una velocidad constante durante un período de tiempo prolongado y controlable. Esto tiene lugar en contraste a los sistemas conocidos que se encuentran en el comercio los cuales, tal como se ha indicado anteriormente, exhiben un nivel gradualmente decreciente de ingrediente activo. Además las cinéticas de liberación no dependen de la geometría y carga del sistema. Por el contrario el período total de liberación depende únicamente del tamaño del depósito.

30 En adición la liberación controlada de agente para el tratamiento del aire de base acuosa con el empleo de una membrana hidrofílica solo produce una cantidad inapreciable de fraccionamiento de los componentes de

aceite esencial del perfume presente. Así pues, por ejemplo, contrariamente a los sistemas de pabulo convencionales, que exhiben una rápida liberación de los componentes de bajo punto de ebullición seguido de los componentes de ebullición a temperaturas medias y elevadas, los sistemas actuales exhiben liberaciones de porcentaje similar para las tres porciones a través de la membrana hidrofílica hinchada. Como resultado existe una uniformidad de fragancia durante todo el período de actividad del dispensador. La fragancia inicial deseada se mantiene sustancialmente sin las variaciones que resultarían del fraccionamiento del componente. Asimismo el nivel deseado y esperado de contrarrestamiento del olor se mantiene sin su disminución resultante del fraccionamiento del componente.

También es posible reducir o eliminar completamente el fraccionamiento entre el agua y el agente de tipo de aceite esencial como resultado de la apropiada formulación del sistema. Así pues se evitan las formas de liberación indeseables en donde solo se libera una porción del aceite esencial antes que se agote el contenido de agua o en donde se liberan y agotan con mayor rapidez los aceites esenciales que el agua. Por consiguiente se elimina sustancialmente el desperdicio innecesario de aceite esencial y la posible velocidad de liberación insuficiente de la primera de estas formas, así como la liberación inicialmente superior a la requerida y el subsiguiente nivel disminuido de fragancia de la segunda forma. Así pues el presente sistema establece que las velocidades de liberación del agua y aceite esencial son proporcionales a sus fracciones ponderales según una constante similar, con el fin de evitar las partes de liberación indeseables antes

descritas.

En el sistema dispensador de conformidad con el invento pueden utilizarse contenedores rígidos en donde la membrana representa uno de sus laterales, así como contenedores aplastables. Los contenedores están provistos, de preferencia, con medios para eliminar el vacío.

Todos los agentes de tratamiento del aire olorosos volátiles convencionales del tipo de aceite esencial, en particular perfumes, son aplicables para utilizarse en los presentes sistemas. Una amplia variedad de estos materiales es conocida por los expertos en el arte de la perfumería. Estos pueden comprender uno o más materiales naturales o agentes aromáticos sintéticos o mezclas de ambos.

Estos agentes de tratamiento del aire del tipo de aceite esencial son fundamentalmente perfumes de los que una selección representativa se ofrece en la patente británica 1.336.495 de CIBA-GEIGY A.G., de Basilea, Suiza, en la página 5, líneas 92 a 106 y en la patente británica 1.517.410 de S.C. Johnson & Son, Inc. Racine, Wisconsin en la Tabla I página 5 (véase también la patente francesa 2.336.946 publicada en 2 de septiembre de 1977).

Además estos agentes comprenden "perfumes" sintéticos que son mezclas de una base y una nota distintiva elegida entre los desodorantes y reodorantes indicados en la patente británica 1.432.163 de CIBA-GEIGY A.G., que empieza en la línea 39 de la página 3 y termina en la línea 29 de la página 6; composiciones similares se describen también en la patente británica 1.617.018 de Rudolf RANDEBROCK, Garstedt, Alemania.

El agente de tratamiento del aire del tipo de aceite esencial debe dispersarse en un medio de dispersión acuoso en forma de una solución o emulsión o simultáneamente parte de sus componentes y los componentes restantes emulsificados. El medio de dispersión acuoso puede ser agua o una mezcla de agua-disolvente de agua con alcoholes, glicoles, cetonas, aldehidos y similares, por ejemplo agua-etanol, agua-glicerol, agua-etilenglicol, agua-cellosolve, agua-acetona, agua-acetaldehido y similares. Una emulsión de aceite esencial hidrofóbica en agua o las mezclas de agua-disolvente antes citadas pueden formarse utilizando un sistema de emulsión apropiado. Pueden incluirse diversos ingredientes opcionales tal como agentes tensoactivos, espesantes, colorantes, estabilizantes y similares. La concentración del agente de tratamiento del aire puede elegirse de conformidad con las necesidades particulares con respecto a la intensidad y duración de la fragancia, y similares.

La dispersión acuosa contiene, de preferencia, por 100 partes en peso, de 0,5 a 25 partes en peso del agente de tratamiento del aire y correspondientemente de alrededor de 95 a 45 partes en peso de agua o una mezcla líquida de agua/disolvente orgánico.

Los sistemas dispensadores especialmente preferidos, de conformidad con el invento, son aquellos en donde el agente de tratamiento del aire es una esencia, en particular una esencia floral o herbal o leñosa y en particular aquellos sistemas en donde la esencia está presente en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso, y correspondientemente el medio de dispersión acuoso está presente en una cantidad de alrededor de 97 a 80 partes en peso, por cada 100 partes en peso de la dispersión acuosa.

La membrana hidrofílica se elige de modo que exhiba una buena resistencia mecánica y lo que es más importante, un contenido de agua de completado mínimo del 15% y de preferencia, superior al 30% aproximadamente. Estos valores se requirieron para mantener efectiva la permeabilidad del aceite esencial. Las membranas hidrofílicas aplicables incluyen colofana; Cuprophane (membrana celulósica preparada mediante procedimiento de cupramonio); alcohol polivinílico de elevado peso molecular hidrolizado totalmente o por lo menos el 98% (por ejemplo fabricado por Mono-Sol División de Chris-Craft Industries, Inc.); alcohol polivinílico reticulado; hidrogeles, cloruro de polivinilo conteniendo grupos hidrofílicos con relleno absorbente inerte (por ejemplo fabricado por Amerace Corp., Butler, N.J.); triacetato de celulosa; copolíster policarbonato; copolímero en bloque de polietilenglicol-poliésteroftalato, [véase Lyman y col. Biochemistry 3, 985 (1964)]; poliuretano hidrofílico (véase patente estadounidense 3.822.238) y similares.

Los hidrogeles aplicables se describen en numerosas referencias, incluyendo las patentes estadounidenses 3.520.949, 3.632.416, 3.641.237, 3.721.657, 3.784.540, 3.929.741, 3.947.401 y otras. Estos hidrogeles son polímeros de monómeros conteniendo, por lo menos, un grupo hidrofílico cuyos polímeros se han reticulado con un agente de reticulación poliinsaturado. Estos monómeros hidrofílicos incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, diacetoxiacrilamida, acrilamida, metacrilamida, ácido acrilamido-propan-sulfónico, acrilatos y metacrilatos de 2-(alcoxí)-etilo, alquil-aminoalquil-metacrilatos, ácidos carboxílicos etilénicamente insatu-

rados, vinil-pirrolidona, monoacrilato de dietilenglicol, nonometacrilato de dietilenglicol, gliceril-metacrilato, pentacritritol-metacrilato y similares. Los agentes de reticulación típicos son de naturaleza vinílica, vinilidónica o alifática e incluyen poliésteres poliinsaturados, formados entre un alcohol polihidroxílico y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, monómeros polivinílicos alifáticos, monómero polivinílico aromático, monómeros polialquílicos, monómeros alil-vinílicos anhídrido de ácido metacrílico, alfa, omega-diamino-acrilamidas, y similares. Los monómeros antes citados son solo un ejemplo del gran número y variedad de componentes de hidrógeno conocidos por los expertos en el arte y que pueden utilizarse en el presente invento.

Adicionalmente las membranas hidrofílicas pueden estar soportadas también por materiales macroporosos tal como tejidos y láminas sin tejer, papel de filtro, cartón y materiales plásticos macroporosos tal como una lámina de cloruro polivinílico poroso, una lámina de polipropileno poroso y similares. En general puede utilizarse cualquier lámina macroporosa que no afecte las cinéticas de liberación del sistema de membrana hidrofílica.

Las membranas preferidas tienen un contenido de agua de completado del 30% o superior. El espesor de la membrana oscila, de preferencia, entre 0,005 y 0,05 cm. La membrana debe presentar, de preferencia, un hinchamiento de 120 a 200% y mas preferentemente de 140 a 180% en contacto con agua y a la temperatura del ambiente.

Con respecto a la velocidad de liberación la velocidad constante deseada puede ser controlada por el tipo de membrana hidrofílica elegida y el espesor de la membrana y el área superficial. El periodo total de

liberación se determinará por la cantidad de agente de tratamiento del aire de base acuosa. Debido a la diferencia en la velocidad de penetración de agua y aceites esenciales a través de cualquier membrana hidrofílica específica hinchable por agua, es necesario en el diseño de una unidad particular considerar la cantidad de aceite esencial que deba liberarse en forma de vapor mientras que la membrana se encuentra en un estado de hinchado por agua. Esta determinación proporcionará una composición óptima de aceite esencial en agua y, por consiguiente, eliminará el desperdicio o deficiencia indeseado de ingrediente activo.

El contenedor adoptado para contener el presente sistema puede ser, por ejemplo, un contenedor rígido en donde la membrana sirva como una de las paredes. La membrana puede estar soportada en cualquier forma convencional. El contenedor debe estar provisto, deseablemente, con medios para eliminar el vacío, con el fin de evitar la formación de un vacío parcial con el transcurso del tiempo, incluyendo estos medios pequeños orificios, válvulas unidireccionales, tubos capilares y similares. El contenedor puede prepararse también en forma blanda aplastable, tal como un fuelle plástico o un paquete o envoltorio de plástico. La construcción aplastable hace innecesario incluir medios de anulación de vacío.

Si bien, en cuanto antecede se ha hecho principal referencia a esencias como el material de tratamiento del aire, se apreciará que el presente invento es igualmente aplicable al dispensado de desinfectantes, insecticidas, medicinas respiratorias y similares, especialmente en mezcla con una esencia.

Los ejemplos que siguen ampliarán la

ilustración de la realización del invento. En estos ejemplos todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se indique de otro modo.

5 La esencia utilizada en estos ejemplos tienen una fragancia herbal mentolada. El conservador utilizado en los ejemplos I a V está constituido por metil-paraben al 65% y propil-paraben al 35%.

10 En calidad de emulgentes se utilizaron
(X) óxido de octilfenolpolicetileno (Triton X 100)
(Y) laurilsulfato de trietanolamina (Maprofil TLS 500)
y
(Z) fosfátido (Alcolec 329) en las relaciones ponderales indicadas en cada ejemplo.

EJEMPLO 1

15 Este ejemplo ilustra un sistema típico del presente invento.

Para los fines de este ejemplo se utilizarán las membranas hidrofílicas siguientes:

20

| | Membrana | Espesor (mils) | Grado de hinchamiento (%) | Contenido del completado de agua (%) |
|----|--------------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------------|
| 25 | 1 Hidrogel de hidroxietilmetacrilato | 6,8 | 35,6 | 26,3 |
| | 2 Hidrogel de hidroxietilmetacrilato | 8,0 | 35,0 | 26,3 |
| 30 | 3 Celofana | 3,0 | 117,2 | 53,95 |

(1 mil = 0,0025 cm)

en concisión con el material de tratamiento del aire de base acuosa siguiente:

| | <u>Partes</u> | |
|---|--|-------------------------|
| | 95,0 | |
| 5 | Esencia | 1,0 |
| | Tensoactivo | 1,5 (X:Y:Z = |
| | Color (colorante verde) | 0,1 0,7:0,6:0,2 partes) |
| | Conservador | 0,1 |
| | Mezcla de collosolvo-acetal dehido (1:1 partes) | 2,3 |

10. Los estudios de fragancia se llevarón a cabo en una célula de membrana diseñada con un pequeño capilar conectado a la atmósfera con el fin de impedir la formación de un vacío parcial debido a la liberación del material de tratamiento del aire. Las membranas pre-
15 hinchadas se montaron en la célula y a continuación se introdujo el líquido. Se invirtió la célula para poner el líquido en contacto con la membrana. Luego las células cargadas se encerraron en una cámara en donde se insufló aire a una velocidad predeterminada. La temperatura se mantuvo a 26°C y la humedad al 71%. La velocidad
20 de liberación se determinó gravimétricamente durante un período de tiempo de hasta unas 220 horas, o sea antes de un vaciado completo del depósito. Como testigo se sometió a las mismas condiciones atmosféricas una copa abierta de material de tratamiento de aire.
25

Se obtuvieron los resultados siguientes:



| | Velocidad de flujo de aire (l/min.) | Velocidad de liberación ² (10 ⁻³ g/cm ² h.) |
|----|-------------------------------------|--|
| 5 | Copa abierta | $< 3 \times 10^{-3}$ |
| | Membrana nº 1 | 6,154 |
| | Membrana nº 2 ⁺ | 4,118 |
| | Copa abierta | $< 3 \times 10^{-3}$ |
| | Membrana nº 1 | 2,927 |
| | Membrana nº 2 ⁺ | 10 |
| 10 | Membrana nº 3 | 12,50 |
| | | 4,537 |
| | | 4,140 |
| | | 7,5 |

⁺ Prueba llevada a cabo en célula completamente cerrada.
² Velocidad inicial

15 Los resultados antes indicados ilustran claramente la reducción deseada en la velocidad de liberación inicial exhibida por los sistemas de este invento. Además los resultados indican que la liberación de fragancia a través de los presentes dispositivos de membrana es de "orden cero" en contraste con la evaporación de copa abierta que exhibe una liberación de "orden cero" solo durante la etapa inicial.

20 El resultado anterior se muestra gráficamente en la figura 1 que presenta un trazado de liberación (g/cm²) frente a tiempo (horas) a una velocidad de flujo de aire de 10 litros/minuto. Así pues en la figura 1 se aprecia que los sistemas reflejados en las membranas 1-3 proporcionan una velocidad constante y sustancialmente controlada de liberación en contraste con la copa abierta que exhibe una liberación notablemente decreciente con el paso del tiempo.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del ejemplo I utilizando idéntico material de tratamiento del aire acuoso y llevando a cabo el procedimiento de prueba a 26°C. y a una humedad media del 59%. Cada membrana se probó por lo menos durante 200 horas probándose algunas durante un tiempo de hasta 400 horas.

Las tablas que siguen describen las membranas probadas y los resultados con éstas obtenidas.

10

| Nº | Membrana | Espesor (mils) | Grado de inchamiento (%) | Contenido de H ₂ O de contenido (%) |
|----|---|----------------|-------------------------------------|---|
| 15 | 4 Polímero de bloque reticulado de 2-hidroxi-etilmetacrilato al 60% (A) y polietileno-bisuretano con terminación cianato al 40% (B) (HEMAC) | 10,0 | 20 | 16,67 |
| 20 | 5 Cura de UV 70 (A) : 30 (B) HEMAC | 3,5 | 21 | 17,36 |
| | 6 80 (A) : 20 (B) HEMAC | 10,0 | 37 | 27,00 |
| 25 | | | Velocidad de flujo de aire (l/min.) | Velocidad de liberación (10 ⁻³ g/cm ² hr) |

| | | |
|---------------|------|-------|
| Copa abierta | > 12 | 20,7 |
| Membrana nº 4 | > 12 | 1,449 |
| Membrana nº 5 | > 12 | 4,000 |
| Membrana nº 6 | > 12 | 6,413 |

30

Una vez mas se apreció la reducción deseada en la velocidad de liberación inicial y la libera-

ción a través de las membranas en un "orden cero". En la figura 2 se exponen las representaciones gráficas del rendimiento de las membranas 4-6.

EJEMPLO III.

5 Se preparó un contenedor sellado con el que luego se curó un papel de filtro revestido por inmersión con monómero de hidroxietil-metacrilato mediante radiación ultravioleta directamente en el interior de un panel perforado frontal, presentando la membrana resultante un espesor de alrededor de 10 mils (alrededor de 0,025 cm) y un área efectiva de 12,932 cm². Luego se introdujo el material de tratamiento de aire acuoso del ejemplo I en el contenedor por medio de una jeringa y se selló el orificio. Se llevaron a cabo mediciones de liberación a la temperatura del ambiente y con una humedad del 61% y sin flujo sustancial de aire.

15 La unidad funcionó durante un periodo de 44 días y exhibió una velocidad de liberación constante de 0,1089 g/cm²/día y una liberación total de 1,4082 g/día. Una gráfica de la velocidad de liberación designada como figura 3, reveló un mecanismo de liberación de "orden cero".

EJEMPLO IV

25 Se utilizó en este ejemplo el aparato de prueba, procedimiento y material de tratamiento del aire acuoso del ejemplo I en conexión con una película de cloruro de polivinilo microporosa (nº 7) conteniendo un relleno inorgánico inerte y absorbente, presentando dicha membrana un espesor de 20 mil, un grado del 150% de hinchamiento y un contenido de agua de completado del 60%. La velocidad de liberación, determinada durante un periodo de

65 horas a la temperatura del ambiente, con humedad del 61% y en ausencia de flujo de aire, resultó ser de 0,39 g/cm² día. Un trazado de las lecturas individuales reveló un mecanismo de liberación de "orden cero".

5 EJEMPLO V

Se repitió el procedimiento de prueba del ejemplo I utilizando los materiales acuosos de tratamiento de aire y membranas hidrofílicas siguientes.

| 10 | Contenido de agua (partes) | Contenido de osencia (partes) | Otros ingredientes (partes) |
|----|----------------------------|-------------------------------|---|
| | B 96 | 0,85 | 3,15 tensoactivo, color y conservadores |
| 15 | C 96 | 0,85 | 3,15 tensoactivo + espesante celulósico |
| | D 49,5 | 25,0 | 25,5 tensoactivo + espesante no volátil |

(partes en peso)

| 20 | Membrana | Espesor (mils) | Grado de inchaniento (%) | Contenido de agua de completado (%) |
|----|--|----------------|--------------------------|-------------------------------------|
| | 8 Cuprophan 150 PM | 0,984 | 116,5 | 53,8 |
| | 9 Cuprophan 250 PM | 1,5 | 115,0 | 53,5 |
| 25 | 10 Alcohol polivinílico insoluble en agua (insoluble en H ₂ O fría) | 2,6 | 140,0 | 58,3 |

30 Cada prueba se llevó a cabo a dos temperaturas, con una humedad media del 43% y con un flujo de aire en exceso de 12 l/min. Los testigos de copa abierta se incluyen también en el procedimiento de prueba.

Los resultados de estas pruebas se exponen en la tabla siguiente.

| | Membrana nº | Agente de tratamiento del aire | Temperatura (°C) | Velocidad de liberación (gr/cm ² día) |
|----|--------------|--------------------------------|------------------|--|
| 5 | 8 | B | 23,3 | 1,1520 |
| | 8 | B | 35,0 | 3,0648 |
| | 8 | C | 23,3 | 1,0047 |
| 10 | 8 | C | 35,0 | 2,3460 |
| | 8 | D | 35,0 | 0,7093 |
| | 9 | B | 23,3 | 1,3440 |
| | 9 | B | 35,0 | 2,8464 |
| 15 | 10 | B | 23,3 | 1,2600 |
| | 10 | B | 35,0 | 2,3520 |
| | 10 | C | 23,3 | 0,9874 |
| | 10 | C | 35,0 | 2,3977 |
| | 10 | D | 35,0 | 0,5578 |
| | 7 | C | 35,0 | 1,9583 |
| 20 | 3 | B | 35,0 | 2,6136 |
| | Copa abierta | B | 23,3 | 1,8240 |
| | Copa abierta | B | 35,0 | 3,1872 |
| | Copa abierta | C | 23,3 | 1,9533 |
| | Copa abierta | C | 35,0 | 3,4622 |

25

Una vez mas los datos de liberación para estos sistemas reveló una velocidad de liberación de "orden zero" de hasta alrededor del 80-90% de la capacidad de liberación total.

30

EJEMPLO VI

Este ejemplo ilustra una ventaja adicional

del presente sistema en términos de efectos de fraccionamiento reducido.

Inicialmente se determinó los efectos de fraccionamiento entre los componentes de aceite esencial de una esencia de fragancia "natural" (leñosa, herbácea o floral). En este caso una membrana prehicada de alcohol polivinílico acuoinsoluble obtenida ^{mediante} hidrólisis al 99% de acetato de polivinilo (grado de hinchamiento de 140%, contenido de agua de completado 58,3%, espesor en humedo 2,6 mils, insoluble en agua por debajo de 60°C) se montó sobre una célula cerrada y se introdujo el contenido líquido. Se agitó el contenido líquido y se insufló aire a una velocidad controlada (> 11 litro/min por célula de membrana y > 5 litro/min para copa abierta) a través de la superficie de la membrana para producir una liberación acelerada. El curso del tiempo de liberación se siguió gravimétricamente. Se tomaron muestras periódicas del líquido restante en la célula y se analizaron mediante cromatografía de gas-líquido. Se llevaron a cabo análisis comparables sobre líquido introducido en una copa abierta. Los componentes de aceite esencial se catalogaron como bajo (tiempo de retención de 0-15 minutos), medio (tiempo de retención de 16-34 minutos y alto (tiempo de retención de 35-44 minutos).

El alcohol polivinílico mostró una viscosidad de 11,3 centipoises a 60°C (concentrado en agua) y la misma solución acuosa presentó una viscosidad de 27,5 centipoises a 25°C.

Se utilizó las formulaciones siguientes:

30

| | <u>Partes</u> | |
|----------------------|---------------|----------|
| | <u>E</u> | <u>F</u> |
| Esencia | 0,85 | 2,55 |
| Agente tensioactivo | 1,34 | 4,02 |
| 5 Colorante | 0,50 | 0,50 |
| Conservador | 1,36 | 4,08 |
| Glicerina | - | 1,50 |
| Agua desmineralizada | 95,95 | 87,35 |

(en E: X:Y:Z = 68:55:11; en F: X:Y:Z = 204:165:33)

10

El conservador estuvo constituido por metil-paraben 0,906; propil-paraben 0,302, y cellosolve 0,906 partes en el ejemplo VI-E y por metil-paraben 0,906, propil-paraben 0,456 y cellosolve 2,718 partes en el ejemplo VI-F.

15

Los valores de CGL se exponen en las tablas siguientes (CIG = cromatografía de gas-liquido):

20

Con la combinación de los resultados de liberación total por pérdida de peso, así como la cantidad liberada por área unitaria para los componentes de aceite esencial, se determina el porcentaje de aceite esencial liberado, así como el porcentaje liberado para los componentes de aceite esencial y se exponen también en las tablas siguientes. En cada caso el área de copa abierta fue de 5,1875 cm² y el área de la membrana fue de 23,7583 cm².

25

30



Formulación E

| Tiempo (hora) | Análisis CGL | | | Testigo (copa abierta) Liberación % (por cm ²) | | | Liberación de aceite % |
|---------------|--------------|-----------|----------|---|-----------|----------|------------------------|
| | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | |
| 0 | 17,9 | 71,4 | 10,6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3,92 | 17,6 | 71,2 | 11,0 | 9,59 | 8,29 | 4,55 | 8,05 |
| 23,42 | 15,5 | 69,9 | 14,6 | 37,12 | 28,89 | — | 27,39 |
| 48,75 | 9,9 | 68,9 | 21,2 | 75,03 | 56,44 | 9,69 | 54,87 |
| 71,67 | 5,8 | 67,1 | 27,1 | 89,95 | 70,89 | 20,79 | 69,43 |
| 95,26 | 3,4 | 67,0 | 29,6 | 95,34 | 76,97 | 31,48 | 75,46 |

CELULA DE MEMBRANA

| Tiempo (h) | Análisis de CGL | | | Liberación % (por cm ²) | | | Liberación de aceite % |
|------------|-----------------|-----------|----------|-------------------------------------|-----------|----------|------------------------|
| | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | |
| 0 | 17,9 | 71,4 | 10,6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4,97 | 18,1 | 71,3 | 10,5 | 2,46 | 3,66 | 4,37 | 3,52 |
| 24,7 | 18,4 | 70,8 | 10,8 | 2,90 | 6,31 | 3,70 | 5,52 |
| 49,92 | 19,5 | 69,1 | 11,4 | 6,43 | 16,88 | 7,62 | 14,11 |
| 74,42 | 19,2 | 69,5 | 11,3 | 12,81 | 20,85 | 13,27 | 18,69 |
| 97,85 | 20,2 | 71,1 | 8,7 | 13,04 | 22,49 | 36,12 | 22,15 |

Formulación=F

| Tiempo (h) | Análisis GLC | | | Testigo (copa abierta) Liberación % ⁺⁺ (por cm ²) | | | Liberación de aceite % |
|------------|--------------|-----------|----------|---|-----------|----------|------------------------|
| | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | |
| 0 | 19,81 | 71,15 | 9,03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2,67 | 19,43 | 71,13 | 9,44 | 6,19 | 4,35 | 0,18 | 4,32 |
| 22,7 | 15,09 | 73,43 | 11,48 | 46,01 | 26,89 | 10,05 | 29,16 |
| 47,67 | 0,20 | 85,76 | 14,23 | 99,54 | 45,24 | 28,40 | 54,57 |
| 70,92 | 0,20 | 85,00 | 14,80 | 99,60 | 52,10 | 34,39 | 59,91 |

CELULA DE MEMBRANA

| Tiempo | Análisis CGL | | | Liberación % ⁺ (por cm ²) | | | Liberación de aceite % ⁺⁺⁺ |
|--------|--------------|-----------|----------|--|-----------|----------|---------------------------------------|
| | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | |
| 0 | 19,81 | 71,15 | 9,03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3,85 | 20,29 | 69,91 | 9,80 | 6,16 | 9,97 | 0,33 | 8,38 |
| 24,0 | 20,95 | 70,38 | 8,67 | 13,77 | 19,34 | 15,82 | 18,47 |
| 49,09 | 22,37 | 68,61 | 9,01 | 44,81 | 52,87 | 51,30 | 51,13 |
| 73,29 | 24,71 | 65,25 | 10,04 | 80,60 | 85,73 | 82,72 | 84,44 |

⁺ Datos expuestos en la figura 4

⁺⁺ Datos expuestos en la figura 5

25 ⁺⁺⁺ Datos expuestos en la figura 6

⁺⁺⁺⁺ Datos expuestos en la figura 7

Los datos antes expuestos revelan así claramente la reducción sustancial en aceite esencial y frac-
 30 cionamiento de aceite-agua esencial con el presente sistema. Hacien-
 do referencia específicamente a las gráficas (figuras 4-7) para la

5 formulación F se exhiben características de liberación li-
 lineales. El porcentaje de liberación de vapor de aceite
 esencial sigue estrechamente al porcentaje de liberación
 total (figura 6) lo que indica que no existe fraccionamien-
 10 to entre agua y aceite esencial en comparación a la eva-
 poración de copa abierta en donde no tiene lugar el frac-
 cionamiento (figura 7). Dicho de otro modo, la concentra-
 ción de aceite esencial en el sistema de membrana del al-
 cohol polivinílico permaneció mucho mas uniforme durante
 todo el curso del estudio de liberación. Las figuras 4 y 5
 muestran adicionalmente que no existe prácticamente frac-
 cionamiento entre los componentes del aceite esencial en
 el sistema de membrana de PVA en comparación con el testi-
 go de copa abierta en donde prevalece el fraccionamiento.

15 Para la formulación F se desarrolla-
 ron datos correspondientes utilizando el procedimiento
 de prueba idéntico a excepción de la eliminación del sopla-
 do de aire a través de la superficie de la membrana. Asi
 pues se obtuvieron condiciones de estancamiento. Se obtu-
 20 vieron los resultados siguientes:

| Tiempo (h) | Celula de membrana Análisis de CGL | | | Célula de membrana (Liberación %) | | | Liberación de aceite % |
|---------------|---------------------------------------|--------------|-------------|--------------------------------------|--------------|-------------|------------------------------|
| | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | Bajo (%) | Medio (%) | Alto (%) | |
| 0 | 29,50 | 56,97 | 13,53 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 76,50 | 35,84 | 48,90 | 15,26 | --- | --- | --- | 7,60 |
| 167,67 | 34,64 | 50,54 | 14,81 | 15,6 | 36,3 | 21,4 | 28,16 |
| 243,75 | 32,80 | 55,74 | 11,47 | 56,2 | 61,5 | 45,5 | 60,64 |
| 30 313,84 | 43,39 | 39,73 | 16,97 | 66,8 | 78,2 | 60,9 | 68,81 |

Se aprecia que la eliminación comparable de fraccionamiento se obtiene también bajo condiciones de estancamiento.

5 Además se observó asimismo un efecto fraccionamiento cuando se sometió a procedimientos de prueba similares esencia de planta vivaz y esencia de madreselva, con ausencia de concentraciones de agente tensoactivo.

10 Las membranas utilizables en el sistema dispensador de conformidad con el invento deben ser mecánicamente resistentes al agua hasta 60°C, o sea, deben hincharse, pero no deben fundirse o destruirse de otro modo cuando estén en contacto con la dispersión acuosa de agente de tratamiento del aire por debajo de dicha temperatura.

15 En resumen, se aprecia que este invento proporciona un sistema único para la liberación controlada de materiales para el tratamiento del aire. Pueden variar se las proporciones, procedimientos y materiales sin por ello apartarse del alcance del invento, tal como se define en las reivindicaciones siguientes.

20 En particular, el sistema de conformidad con el invento permite detectar fácilmente el agotamiento del sistema por el hecho de que el depósito está vacío.

25 Además el depósito vacío puede destruirse más fácilmente que los sistemas conocidos que contienen todavía una gran proporción del líquido en su interior, aún después del agotamiento del agente de tratamiento del aire.

30 Ahora se describirá con detalle modalidades preferidas del sistema dispensador de conformidad con el invento. Estas modalidades se ilustran en los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 8 muestra, en vista lateral, una modalidad preferida del sistema dispensador.

La figura 9 muestra una vista inferior de la modalidad de la figura 8.

5 La figura 10 es una vista en sección de la misma modalidad tomada por un plano indicado por X - X en la figura 9.

La figura 11 es una vista lateral de otra modalidad del sistema dispensador.

10 La figura 12 es una vista inferior de la modalidad representada en la figura 11, y

La figura 13 es una vista en sección de la modalidad de las figuras 11 y 12 tomada por un plano indicado por XIII - XIII en la figura 12.

15 La modalidad representada en las figuras 8 a 10 comprende una carcasa troncosférica 11 cuya base abierta presenta porciones de pared 2 recortadas entre las que quedan cuatro porciones de apoyo 3, sobre las que la carcasa puede disponerse vertical sobre un estante o soporte horizontal similar. En un plano central sobre el que la porción de carcasa constituye una semiesfera, se fija una placa perforada 4 o rejilla similar, por ejemplo mediante termosoldadura de un margen circunferencial 5 de la superficie interior de la porción semiesférica de la

20

25 carcasa 1.

En el espacio semiesférico 6 incluido entre la placa 4 y la cúpula de la carcasa 1, se aloja una membrana hidrofílica 6 llenada con un líquido de refrescamiento del aire 7. Las flechas A indican el aire que fluye a través de las ventanas formadas por las porciones de pared recortadas 2 de la carcasa 1 y la absorción de va-

30

poros de agente de refrescamiento del aire y agua que han impregnado la membrana 6.

5 En la modalidad de las figuras 11 a 13 la carcasa troncocónica 10 está constituida por una siniosfera superior 11 en calidad de cúpula y un segmento troncosférico inferior en calidad de base 12. La porción de borde anular 11a del extremo abierto de la parte de cúpula 11 comporta una porción de manguito circunferencial interior 13 de menor diámetro que la anchura interior del extremo superior 10 14 de la parte de base 12, con lo que se forma exteriormente entorno de la porción de manguito 13, un espaldón 15 el cual descansa sobre la superficie de borde del extremo superior 14. La porción de manguito 13 y extremo de la parte de base superior 14 puede unirse permanentemente mediante tornosoldadura o encolado después de haberse montado las partes 15 internas alojadas en el interior de la carcasa 10.

La parte de base 12 está provista con una pluralidad de porciones recortadas hacia abajo a partir de su extremo superior 14 y forman ventanas 16 en la carcasa montada 10 que permiten el paso del aire a su través 20 durante el uso. El extremo de fondo de la parte de base 12 presenta una abertura central 17 y entorno a ésta se ha previsto un espaldón interior circunferencial 18 en la pared interna de la parte de base 12. Una rejilla reclinada 20 o placa similar se abienta por medio de patillas 21 en el espaldón 18 y comporta una aleta periférica axial dirigida hacia arriba 22 que circunda una membrana hidrofílica 23 dispuesta sobre la rejilla 20 y se mantiene en posición mediante un manguito cilíndrico 24 que pende de la zona interna superior de la pared de la parte de cúpula 11 y 30 es, de preferencia, solidario con ésta. El extremo infe

rior del manguito 24 ajusta estrechamente en el ala perifé-
rica 22 de la rejilla 20 y solicita la periferia de la mem-
brana 23 contra la rejilla 20,

5 En la parte superior de la parte de cúpula
11 se proporcionan unos medios de desahogo de vacío que,
en la modalidad representada, es un tapón de goma ranurado
25 que admite aire del exterior siempre que se genera un
vacío en el interior 26 del manguito 24 producido por la
10 difusión de agente de refrescamiento del aire y agua a
través de la membrana y la evaporación de estos componentes
de la cara (inferior) externa de la membrana 23 y escape
de los vapores a través de las ranuras 27 de la rejilla 20
y ventanas 16.

15 El líquido de refrescamiento del aire puede
envasarse en el interior del manguito 26, después que se
ha hermetizado la membrana 23, a través del extremo inferior
del manguito 24, con la ayuda de medios de inyección introduci-
dos a través de la ranura del tapón de goma 25.

20 El tapón de goma 25 puede sustituirse tam-
bien por una válvula de caucho u ojal de caucho o medios si-
milares de construcción conocida.

Según una alternativa de unión de la membra-
na 23 el extremo inferior del manguito 24 puede estar provis-
to con una rosca externa y la aleta periférica 22 de la re-
25 jilla 20 puede estar provista con una rosca interna con lo
que la membrana 23 se dispone en la aleta 22 o sobre el ex-
tremo abierto inferior del manguito 24 y luego estas dos
partes se conectan por roscado reteniendo la periferia de la
membrana 23 firmemente y de forma estanca entre ambas.

30 Con fines de almacenamiento el dispensador
puede sellarse en una envoltura hermética al vapor (no re-
presentada) o medios de sellado similares.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un sistema dispensador para vapores de un material volátil controlador del olor, que comprende un depósito y una membrana que forma, por lo menos, una porción de la pared de dicho depósito y que presenta una superficie externa en contacto con la atmósfera circundante, y un líquido conteniendo agente controlador de olor en dicho depósito en contacto con la superficie interna de dicha membrana, caracterizado porque, en conjunto,
- 5 a) dicho agente controlador del olor es un agente de tratamiento del aire del tipo de aceite esencial en el depósito;
- b) dicha membrana es una membrana hidrofílica mecánicamente resistente al agua hasta 60°C y que presenta un contenido de agua en equilibrio de por lo menos el 15% en peso calculado sobre el peso total de la membrana; y
- 15 c) dicho líquido es una dispersión acuosa de dicho agente de tratamiento del aire definido en a) en un medio de dispersión acuoso.
- 2.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho contenido de agua en equilibrio es de por lo menos el 30%.
- 3.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el espesor de la membrana oscila entre 0,005 y 0,05 cm.
- 25 4.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la membrana presenta del 120 al 200 % de hinchamiento en contacto con el agua a la temperatura del ambiente.
- 30 5.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente

de tratamiento del aire es una esencia.

5 6.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha dispersión acuosa contiene, por 100 partes en peso, de 0,5 a 25 partes en peso de dicho agente de tratamiento del aire y respectivamente alrededor de 97 a 45 partes en peso de agua o una mezcla líquida de agua/disolvente orgánico.

10 7.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque dicha esencia está presente en una cantidad de 0,5 a 5 partes en peso, y correspondientemente el medio de dispersión acuoso está presente en una cantidad de alrededor de 97 a 80 partes en peso, por cada 100 partes en peso de dicha dispersión acuosa.

15 8.- El sistema dispensador, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha dispersión acuosa es una mezcla líquida de agua-disolvente orgánico elegida del grupo constituido por agua-alcohol, agua-glicol, agua-tetona y agua aldehído.

20 9.- El sistema dispensador, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica se elige entre las membranas constituidas por colofana; Cuprophán; alcohol polivinílico totalmente hidrolizado de elevado peso molecular; alcohol polivinílico reticulado; hidrogeles; cloruro polivinílico conteniendo un relleno abortivo inerte; triacetato de celulosa; copolíster-policarbonato; copolímero de polietilenglicol-poliéster-terftalato; y poliuretano hidrofílico.

30 10.- El sistema dispersante

de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica es una membrana de alcohol polivinílico insoluble en agua fría.

5 11.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica está constituida por hidrogel de hidroxietil-metacrilato con un contenido de agua en equilibrio de alrededor de 25 a 30%.

10 12.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica está constituida por celofana con un contenido de agua en equilibrio de alrededor del 50% al 55%.

15 13.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica está constituida por polímero de bloque reticulado del 60 al 80% en peso de 2-hidroxietil-metacrilato y correspondientemente del 40 al 20% de policeter-bisuretano con terminación de isocianato presentando
20 un contenido de agua en equilibrio comprendido entre alrededor del 15 y 25% en peso.

25 14.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica está constituida por un papel de filtro revestido con un poli(hidroxietil-metacrilato).

30 15.- El sistema dispensador, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque dicha membrana hidrofílica está constituida por una película de cloruro de polivinilo hidrofílica microporosa que contiene un relleno absorbente inerte y con un contenido de agua en equilibrio de alrededor del 50 al 60% en peso.

16.- El sistema dispensador, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque las paredes de dicho depósito aparte de dicha membrana son aplastables y dicho líquido llena dicho depósito en todo momento hasta el consumo completo.

17.- El sistema dispensador, de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las paredes de dicho depósito están constituidas por dicha membrana y son aplastables.

18.- Un sistema dispensador de vapores de un material controlador del olor volátil.

Segun se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 Diciembre de 1978

P. a. ~~JANINE ROSE~~

~~Juan~~ JESUS PICAZO

Case 2-11506

Fig.1

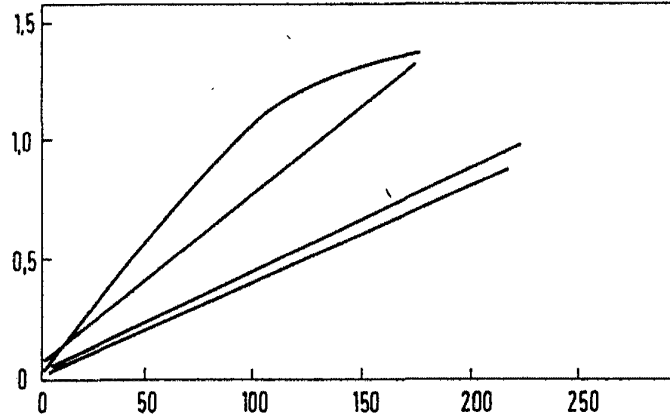


Fig.2

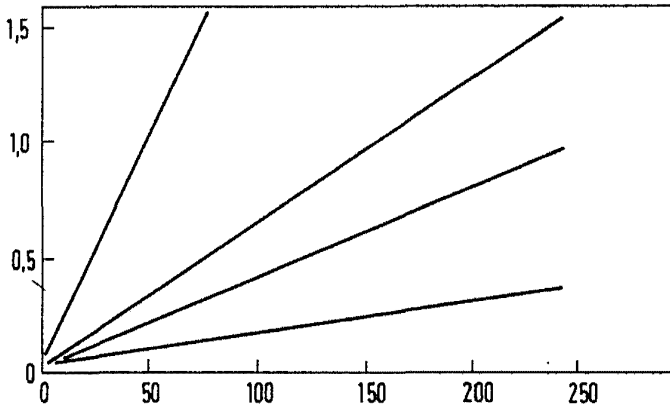
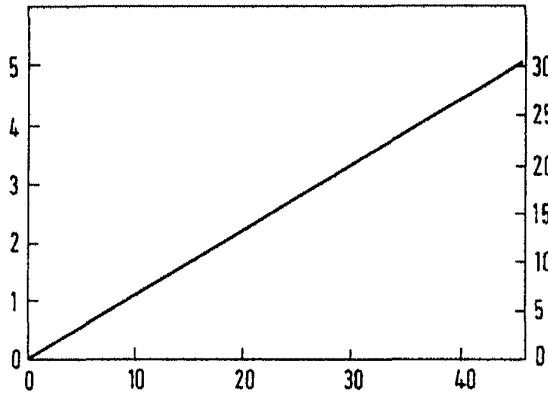


Fig.3



Madrid, a 26 DIC. 1978

p.a.

Prof. JESUS PICAZO

Case: 2-11506

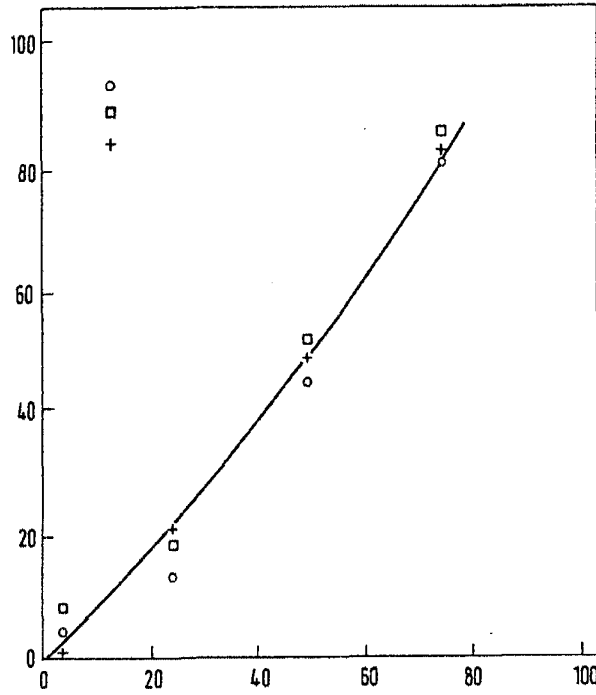


Fig. 4

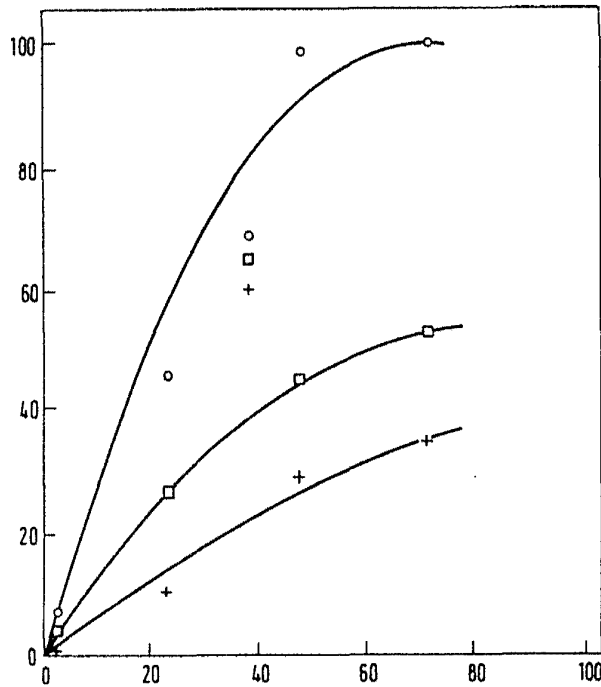


Fig. 5

Madrid, a 26 DIC. 1978

p.a.

[Handwritten signature]

Case: 2-11506

Fig.6

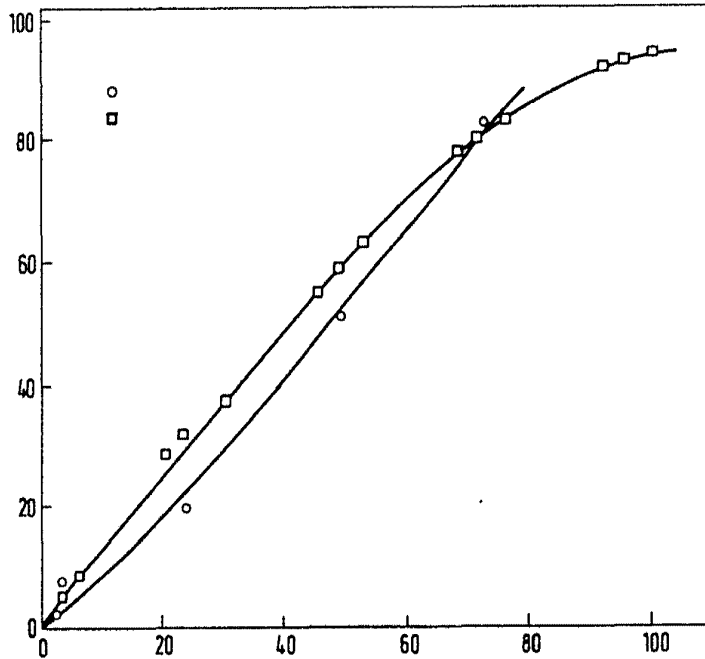
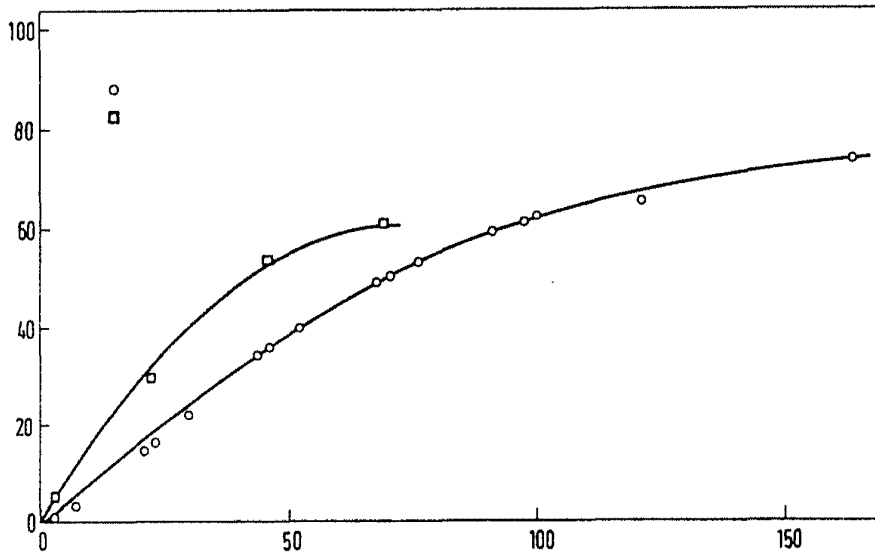


Fig.7



Madrid, a 26 DIC. 1978

p.a.

[Signature]

Case: 2 - 11506

Fig. 8

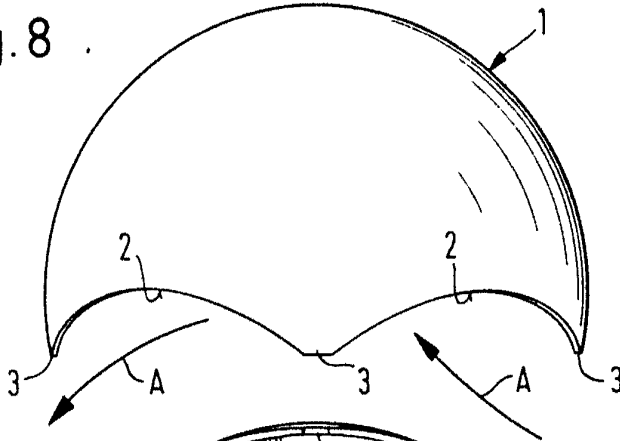


Fig. 9

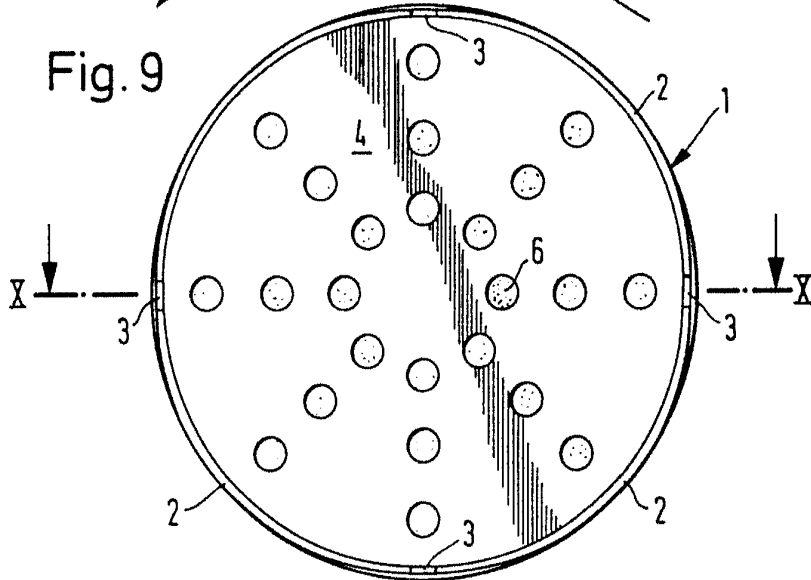
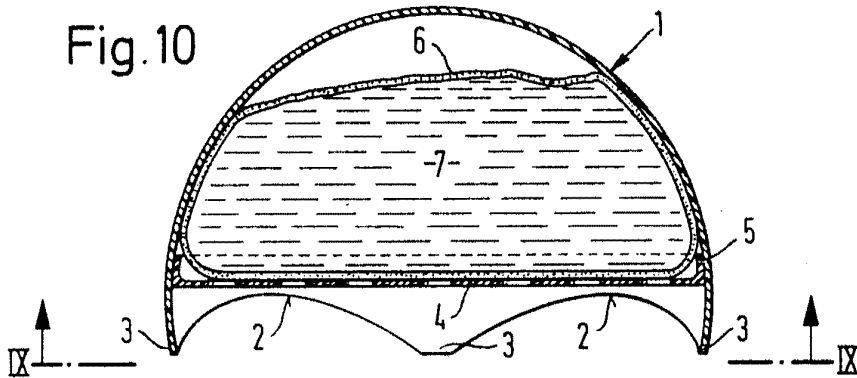


Fig. 10



Madrid, a 26 DIC. 1978

p.a.

J. M. BERN
p.

Jesus PICAZO

