



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 009**

51 Int. Cl.:
B65D 83/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07720118 .4**

96 Fecha de presentación : **03.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2013114**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Recipiente a presión con polietilenglicoles y dióxido de carbono como propelente.**

30 Prioridad: **04.05.2006 CH 72406/06**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.09.2010

73 Titular/es: **Aerosol-Service AG.**
Industriestrasse 11
CH-4313 Möhlin, CH

72 Inventor/es: **Geiger, Jörg**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 345 009 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

Recipiente a presión con polietilenglicoles y dióxido de carbono como propelente.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a recipientes a presión, en particular recipientes de aerosol, en los que el propelente y el producto a presión se encuentran en cámaras separadas entre sí.

10 **Antecedentes de la invención**

Los recipientes a presión con cámaras separadas mencionados anteriormente presentan con respecto a los recipientes de aerosol o a presión de una sola cámara habituales la ventaja de que en cualquier orientación espacial pueden descargar el producto, sin que tenga que agitarse el recipiente en primer lugar. Otra ventaja de estos recipientes de dos cámaras es que no hay tener en consideración las posibles incompatibilidades químicas entre el propelente y el producto.

Ejemplos de tales recipientes son por un lado los recipientes de pulverización, que contienen en el interior una bolsa flexible con el producto que va a pulverizarse, y en los que el propelente ocupa el espacio intermedio entre esta bolsa y el propio recipiente. A medida que se vacía el recipiente del producto que va a pulverizarse, se comprime la bolsa mediante la acción del propelente y de esta manera se encarga de que el resto existente del producto que va a pulverizarse siga estando a presión. Para tales recipientes se usa en la técnica a menudo el término “*bag in a can*” (bolsa en un bote). Ejemplos de recipientes de dos cámaras de este primer tipo que podían obtenerse en el mercado en la fecha de solicitud de la presente solicitud son los recipientes comercializados por el solicitante de la presente solicitud con las denominaciones comerciales LamiPACK, COMPACK, MicroCOMPACK y AluCOMPACK. Ejemplos adicionales son los recipientes de la marca BiCan[®] de Crown Aerosols (Inglaterra), los recipientes comercializados con la denominación comercial “EP Spray” de la empresa EP Spray Systems SA (Suiza), así como los recipientes que pueden obtenerse de United States Can Company bajo la marca Sepro[®].

Una categoría adicional de tales recipientes son aquéllos que se conocen en la técnica con el término “*can-in-a-can*” (bote en un bote). En este caso, en lugar de la bolsa flexible, está previsto un segundo bote interno que se pliega progresivamente con la acción del propelente y a medida que se produce el vaciado.

Una categoría adicional de recipientes de dos cámaras son los recipientes, en los que el propelente presiona desde abajo un émbolo móvil que se encuentra en el recipiente. Este émbolo está dispuesto normalmente en primer lugar en la proximidad del fondo del recipiente; el propelente se encuentra en el espacio hueco entre el fondo del recipiente y el émbolo. El producto que va a pulverizarse se encuentra por encima del émbolo en el espacio hueco restante del recipiente. A medida que se vacía el recipiente del producto que va a pulverizarse, el émbolo se desliza hacia arriba con la acción del propelente dentro del recipiente y de esta manera se encarga de que la parte aún restante del producto que va a pulverizarse siga estando a presión. Tales recipientes a presión que comprenden un émbolo se comercializan por ejemplo por United States Can Company.

Los propelentes utilizados en los recipientes de dos cámaras descritos anteriormente son normalmente dióxido de carbono gaseoso, aire, nitrógeno, gases licuados tales como por ejemplo propano y butano, hidrocarburos fluorados y clorados o hidrocarburos fluorados.

En un artículo (“ACS Symposium Series”, 2002, páginas 166-180) en relación con la preparación de disolventes para la reducción catalítica de dióxido de carbono (en relación con la reducción de gases de efecto invernadero) se determinó la solubilidad del dióxido de carbono en PEG 400.

En otro artículo (“Canadian Journal of Chemical Engineering” 83(2), 2005, páginas 358-361), igualmente en relación con la reducción del gas de efecto invernadero dióxido de carbono, se estudió la solubilidad del dióxido de carbono en diferentes éteres de diferentes polietilenglicoles.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un recipiente a presión mejorado del tipo mencionado al principio.

Sumario de la invención

El objetivo se soluciona según la invención mediante un recipiente a presión para alojar un producto gaseoso, líquido o de partículas finas a presión, que comprende una pared con un lado interno de pared, que define un espacio interno del recipiente a presión; una pieza de separación que se encuentra en el espacio interno, que divide el espacio interno en una cámara de almacenamiento y en una cámara de propelente, comprendiendo la cámara de almacenamiento el producto y comprendiendo la cámara de propelente un propelente, pudiendo la pieza de separación dividir de manera hermética a los líquidos en cámara de almacenamiento y cámara de propelente y, con la acción del propelente, variar la razón en volumen entre la cámara de almacenamiento y la cámara de propelente a favor de la cámara de propelente; estando el recipiente a presión caracterizado porque el propelente se compone de:

ES 2 345 009 T3

a) una fase gaseosa, que comprende dióxido de carbono, y

b) una fase líquida, que comprende un compuesto seleccionado de los polietilenglicoles y sus monoéteres (C₁-C₄) y diéteres (C₁-C₄) y dióxido de carbono disuelto en los mismos.

Formas de realización preferidas del recipiente a presión y otros objetos de la invención se deducen de las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un recipiente a presión según la invención con un émbolo móvil en dos estados de llenado diferentes.

Las figuras 2, 3 muestran dos recipientes a presión según la invención adicionales con bolsa interna en cada caso en dos estados de llenado diferentes.

Las figuras 4, 5, 6 muestran en recipientes a presión según la invención la dependencia de la presión en la cámara de propelente con respecto a la temperatura, cuando se parte de tres presiones de partida diferentes a 25°C.

Las figuras 7, 8 muestran en recipientes a presión según la invención la dependencia de la presión en la cámara de propelente con respecto al volumen pulverizado del producto que va a pulverizarse.

Descripción de la invención

Los recipientes a presión según la invención comprenden un propelente con una fase líquida, que comprende un polietilenglicol y/o un monoéter (C₁-C₄) y/o un diéter (C₁-C₄) de un polietilenglicol. Los polietilenglicoles o sus éteres pueden estar presentes como sustancias puras; sin embargo, por regla general los polietilenglicoles o sus éteres, debido a su producción, son mezclas de compuestos con diferentes pesos moleculares, distribuidos de manera aproximadamente normal.

En el contexto de la presente solicitud se entienden los pesos moleculares de mezclas de polietilenglicoles o sus éteres como pesos promedio en peso M_w:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^z N_i M_i M_i}{\sum_{i=1}^z N_i M_i}$$

donde i es un índice que abarca todos los tipos de moléculas del polietilenglicol y/o monoéter de polietilenglicol y/o diéter de polietilenglicol, y N_i o M_i son el número de moléculas en la especie molecular i-ésima o el peso molecular de la especie molecular i-ésima. Este peso molecular promedio M_w, tal como es habitual en la técnica, puede determinarse a través de mediciones de dispersión de la luz según el principio de la "Multi Angle Light Scattering" (MALS, dispersión de la luz en múltiples ángulos) con luz láser en disoluciones diluidas del polietilenglicol o éter de polietilenglicol. Los aparatos de medición necesarios para esto son conocidos y pueden obtenerse en el mercado. La determinación del M_w a partir de las mediciones de dispersión obtenidas puede tener lugar a través de la ecuación de Zimm y el diagrama de Zimm asociado.

El M_w del polietilenglicol y/o del éter del mismo puede seleccionarse dependiendo de las temperaturas ambientales, en las que debe utilizarse el recipiente a presión según la invención: en caso de temperaturas ambientales más elevadas puede utilizarse un polietilenglicol de mayor peso molecular y/o un éter de polietilenglicol de mayor peso molecular; debiendo ser el polietilenglicol fluido a la temperatura ambiental deseada. En la tabla siguiente se exponen los intervalos de fusión típicos de algunos polietilenglicoles representativos, que puede utilizarse según la invención, en función de su peso molecular:

M _w del polietilenglicol	Intervalo de solidificación (°C)
200	de -65 a -50
300	de -15 a -10
400	de -6 a 8
600	de 17 a 22

ES 2 345 009 T3

5 Cuando la temperatura ambiental, a la que debe utilizarse el recipiente a presión según la invención, está en el intervalo aproximadamente de la temperatura ambiente, es decir desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 40°C, el M_w del polietilenglicol y/o monoéter de polietilenglicol y/o diéter de polietilenglicol puede encontrarse preferiblemente en el intervalo de desde 200 hasta 600 Dalton, más preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 250 hasta aproximadamente 390 Dalton; de manera especialmente preferible es de aproximadamente 300 Dalton.

10 Ejemplos de monoéteres de polietilenglicol y diéteres de polietilenglicol son por ejemplo los compuestos expuestos en la tabla 1 de la referencia mencionada al principio de "Canadian Journal of Chemical Engineering". Preferiblemente se usan diéteres.

15 La fase líquida del propelente puede contener en caso de que se desee un codisolvente. Tales codisolventes pueden ser por ejemplo anticongelantes tales como por ejemplo dipropilenglicol o etilenglicol; pueden ser también aditivos que modifican la viscosidad tales como por ejemplo agua; pueden ser también antiespumantes tales como por ejemplo N-octanol. Estos codisolventes se añaden, cuando deban estar presentes, preferiblemente en cantidades de desde el 0,1 hasta el 5 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida, todavía libre de dióxido de carbono.

20 En una primera forma de realización preferida la fase líquida contiene precisamente sólo un polietilenglicol con M_w en los intervalos indicados anteriormente, en caso de que se desee en combinación con uno de los codisolventes mencionados anteriormente.

25 En otra forma de realización preferida de la invención la fase líquida contiene precisamente sólo un diéter de polietilenglicol con M_w en los intervalos indicados anteriormente, en caso de que se desee en combinación con uno de los codisolventes mencionados anteriormente. El diéter de polietilenglicol es de manera especialmente preferible un 1,4-dibutil éter de polietilenglicol, por ejemplo el "Polyglycol BB 300" comercializado por Clariant.

30 La suma del contenido en polietilenglicol y mono y diéteres de polietilenglicol y el dióxido de carbono disuelto en los mismos asciende en la fase líquida del propelente preferiblemente a al menos el 90 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida, más preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso.

35 En la fase gaseosa del propelente según la invención la razón de la presión parcial del dióxido de carbono con respecto a la presión total asciende preferiblemente a al menos 0,9, más preferiblemente al menos 0,95 y de manera especialmente preferible al menos 0,98.

40 El propelente se produce preferiblemente con anterioridad, antes del llenado en los recipientes a presión según la invención. En este sentido, en un reactor a presión con manómetro puede aplicarse a una fase líquida, que comprende un compuesto seleccionado de los polietilenglicoles y sus monoéteres (C_1 - C_4) y sus diéteres (C_1 - C_4), dióxido de carbono (en caso de que se desee puede evacuarse el reactor a presión antes de la aplicación de dióxido de carbono, para eliminar los restos de aire). Preferiblemente con remoción o agitación se deja que se equilibre el propelente, lo que puede comprobarse mediante el ajuste de una presión constante.

45 Para la presión inicial en el recipiente a presión según la invención no es importante con qué razón de fase líquida con respecto a fase gaseosa se llena el propelente en la cámara de propelente; la presión inicial en la cámara es igual a la presión con la que se llena el propelente en la cámara. Pero, la disminución de presión en la cámara de propelente a medida que aumenta el volumen pulverizado ΔV depende del volumen inicial de la fase líquida y del propelente total (es decir del volumen inicial de la cámara de propelente), de los números de moles de todos los componentes del propelente (éstos determinan también la razón de fase líquida con respecto a fase gaseosa) y de la temperatura:

$$50 \quad P = f(\Delta V, V_{T0}, N_g, N_l, T) \quad (1a)$$

donde

- 55 - V_{T0} es el volumen inicial del propelente total, es decir el volumen inicial de la cámara de propelente;
- N_g es el número de moles total del dióxido de carbono, sumado mediante la fase líquida y la fase gaseosa del propelente (se mantiene constante, dado que en los recipientes a presión según la invención no se descarga nada de dióxido de carbono);
- 60 - N_l es la suma de los números de moles de todos los componentes líquidos (polietilenglicol, monoéter de polietilenglicol, diéter de polietilenglicol y codisolventes) de la fase líquida del propelente (se mantiene constante, dado que en los recipientes a presión según la invención no se descarga nada de la fase líquida); y
- 65 - T es la temperatura absoluta.

ES 2 345 009 T3

La función (1a) puede determinarse experimentalmente mediante un aparato de medición sencillo para cada recipiente a presión según la invención y cada propelente (véase más adelante en la descripción de las figuras 7 y 8).

5 Cuando el gas presente en el propelente se considera como dióxido de carbono puro y los componentes líquidos del propelente se consideran como no volátiles, puede calcularse la función inversa (1b):

$$\Delta V = f^{-1}(P, V_{T0}, N_g, N_l, T) \quad (1b)$$

10

a partir de la que puede obtenerse entonces a su vez (1a). Para ello se necesitan en primer lugar algunas fórmulas, que se explican a continuación:

15 a) En el caso de las presiones y temperaturas existentes normalmente en los recipientes a presión según la invención puede estimarse la distribución de equilibrio del dióxido de carbono entre la fase gaseosa y la fase líquida mediante la fórmula siguiente:

$$20 \quad P_{CO_2} = H * x_{CO_2} + H_0 \quad (2)$$

en la que

- 25 - P_{CO_2} es la presión parcial del dióxido de carbono en la fase gaseosa del propelente,
- x_{CO_2} es la fracción molar del dióxido de carbono en la fase líquida del propelente, y
- H y H_0 son constantes características para la fase líquida y temperatura respectivas.

30

Las constantes H y H_0 pueden determinarse según el procedimiento de la publicación mencionada al principio de "ACS Symposium Series", (página 168, apartados "Batch Unit" y "Solubility Studies"). En este trabajo se encontró que para un PEG con M_w de 400 a 25°C $H = 9,4$ MPa (H_0 es según la figura 3 de dicho documento aproximadamente -0,5 MPa). En los trabajos que condujeron a la presente solicitud se encontró que a 25°C para un PEG con M_w de 300 $H = 32,8$ MPa y $H_0 = -0,39$ MPa.

35

b) La fracción molar x_{CO_2} usada en (2) se define como:

$$40 \quad x_{CO_2} = \frac{{}_l n_g}{{}_l n_g + N_l} \quad (3a)$$

45

$$= \frac{N_g - {}_g n_g}{N_g - {}_g n_g + N_l} \quad (3b)$$

50 donde

- ${}_l n_g$ es el número de moles del dióxido de carbono en la fase líquida del propelente;
- 55 - ${}_g n_g$ es el número de moles de dióxido de carbono en la fase gaseosa del propelente; y
- N_g y N_l tienen el significado indicado anteriormente.

c) Cuando se combinan (2) y (3b) y se despeja ${}_g n_g$, se obtiene:

60

$${}_g n_g = N_g + N_l \times \frac{P - H_0}{P - (H_0 + H)} \quad (4)$$

65

ES 2 345 009 T3

d) La ecuación de Van-der-Waals reza:

$$(P + a \times \frac{g n_g^2}{g V^2}) (\frac{g V}{g n_g} - b) = RT \quad (5)$$

en la que

- P y $g n_g$ son tal como se definieron anteriormente;
- $g V$ es el volumen de la fase gaseosa;
- R es la constante universal de los gases perfectos; y
- a y b son los coeficientes de Van-der-Waals del dióxido de carbono; es decir $3,96 \times 10^{-1} \text{ Pa m}^3$ y $42,69 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

e) El volumen ${}_1V$ de la fase líquida del propelente se aproxima como:

$${}_1V = {}_1V_0 + {}_1n_g \times b \quad (6a)$$

$$= {}_1V_0 + (N_g - g n_g) \times b \quad (6b)$$

donde

- ${}_1V_0$ es el volumen de la fase líquida todavía libre de dióxido de carbono del propelente (este valor es una constante); y
- N_g , $g n_g$, ${}_1n_g$ y b tienen el significado indicado anteriormente.

En las fórmulas (6a) y (6b) se asume que la fase líquida es incompresible, es decir que la variación de volumen de la fase líquida sólo tiene lugar mediante captación o descarga de dióxido de carbono. Por lo demás se asume que entre el dióxido de carbono disuelto y las moléculas de la fase líquida no tiene lugar ninguna interacción, que conduciría a una variación adicional del volumen.

f) El volumen pulverizado total ΔV , que aparece en (1a) y (1b), es:

$$\Delta V = {}_1V + gV - V_{T0} \quad (7)$$

donde ${}_1V$, gV y V_{T0} tienen el significado indicado anteriormente.

g) El número total que aparece en las fórmulas (1a), (1b), (3a), (3b) y (4) de los moles N_l en la fase líquida (todavía sin dióxido de carbono, constante) puede calcularse según la fórmula (8) siguiente:

$$N_l = \frac{m(PEG)}{M_w(PEG)} + \frac{m(\text{monoéter de PEG})}{M_w(\text{monoéter de PEG})} + \frac{m(\text{diéter de PEG})}{M_w(\text{diéter de PEG})} + n_i \quad (8)$$

en la que

- $m(PEG)$, $m(\text{monoéter de PEG})$ o $m(\text{diéter de PEG})$ son los pesos que pueden seleccionarse libremente del polietilenglicol o monoéter de polietilenglicol o diéter de polietilenglicol;
- $M_w(PEG)$, $M_w(\text{monoéter de PEG})$ o $M_w(\text{diéter de PEG})$ son los pesos promedio en peso del polietilenglicol, monoéter de polietilenglicol o diéter de polietilenglicol (que pueden determinarse tal como se describió anteriormente); y
- n_i es el número de moles de los codisolventes adicionales opcionales.

ES 2 345 009 T3

h) El número de moles N_g total que aparece en las fórmulas (1a), (1b), (3b), (4) y (6b), sumado mediante la fase líquida y la fase gaseosa del propelente, del dióxido de carbono (constante) puede calcularse en este sentido según la fórmula (9) siguiente:

$$N_g = r(V_{T0} - {}_1V_0) + N_L(b \times r - 1) \left(\frac{P_0 - H_0}{P_0 - (H_0 + H)} \right) \quad (9)$$

en la que

- r es la única solución real y positiva de la ecuación cúbica $(P_0 + a \times r^2) \left(\frac{1}{r} - b \right) = RT$, siendo P_0 en la fórmula (9) y dicha ecuación cúbica la presión inicial que puede seleccionarse libremente en la cámara de propelente; y
- V_{T0} , ${}_1V_0$, a , b , H y H_0 tienen el significado indicado anteriormente.

Para determinar una curva según la fórmula (1b) se determinan previamente por medio de las fórmulas (8) o (9) N_1 o N_g . Entonces, para cada par de valores P , ΔV que ha de determinarse de esta curva se procede de la manera siguiente:

- a) se selecciona una presión P , que se encuentra en un intervalo típico para el recipiente a presión según la invención; esta presión no debe ser mayor que la presión inicial P_0 seleccionada para la fórmula (9);
- b) con esta P se calcula ${}_g n_g$ por medio de la fórmula (4);
- c) con P y ${}_g n_g$ se determina ${}_g V$ por medio de la fórmula (5), transformando la fórmula (5) en una ecuación cúbica en ${}_g V$ y determinando ${}_g V$ como la única solución real y positiva de esta ecuación transformada;
- d) con ${}_g n_g$ se determina ${}_1 V$ por medio de la fórmula (6b);
- e) con ${}_g V$ y ${}_1 V$ se determina el ΔV asociado a P por medio de la fórmula (7).

Los pares de valores P , ΔV así obtenidos pueden representarse como P (eje y) frente a ΔV (eje x), lo que da como resultado una curva según la fórmula (1b); también pueden representarse como ΔV (eje y) frente a P (eje x), lo que da como resultado una curva según la fórmula (1a).

La dependencia de la presión con respecto a la temperatura en la cámara de propelente del recipiente a presión según la invención es de manera sorprendente relativamente reducida. Esto se debe a que la presión que aumenta con temperatura creciente en la fase gaseosa se compensa parcialmente mediante la absorción que aumenta igualmente con temperatura creciente del dióxido de carbono en la fase líquida, lo que conduce a una reducción de la cantidad de dióxido de carbono en la fase gaseosa. Las figuras 4 a 6 muestran esto a modo de ejemplo para PEG 300 (figuras 4 y 5) y dibutil éter de PEG (figura 6). A $T \sim 25^\circ\text{C}$ se produce una variación de la presión de ~ 2 bar. Por debajo y por encima de este origen de temperatura, la presión como función de la temperatura es relativamente constante. El salto de la presión a $T \sim 25^\circ\text{C}$ tiene lugar independientemente de la cantidad del dióxido de carbono disuelto y por consiguiente independientemente del valor absoluto de la presión a $T \sim 25^\circ\text{C}$.

Los recipientes a presión según la invención presentan una pieza de separación, que puede dividir de manera variable el espacio interno del recipiente a presión en una cámara de propelente y una cámara de almacenamiento. Como tal pieza de separación son adecuados todos los medios, que se utilizan en los recipientes a presión con espacio interno dividido conocidos previamente, por ejemplo en recipientes a presión del tipo mencionado al principio "bag-in-a-can", "can-in-a-can" o del tipo con un émbolo móvil. Los materiales para la pieza de separación no son críticos, siempre que no se disuelvan en el respectivo polietilenglicol y/o mono o diéter del polietilenglicol. Los materiales para las piezas de separación similares a membranas son por ejemplo plásticos flexibles, convertidos en insolubles mediante reticulación, por ejemplo látex o cauchos vulcanizados, o poliéter-poliésteres o poliésteres reticulados transversalmente. También son adecuadas hojas laminadas u hojas metálicas puras, por ejemplo de aluminio. La pieza de separación, debido al uso de la fase líquida en el propelente, debe poder dividir de manera hermética a los líquidos en cámara de almacenamiento y cámara de propelente. Preferiblemente la pieza de separación forma también una barrera hermética a los gases entre la cámara de almacenamiento y la cámara de propelente. En los recipientes a presión según la invención se prefiere que la pieza de separación esté configurada como un émbolo móvil o como una bolsa interna extensible y/o plegable.

El recipiente a presión según la invención puede presentar también una válvula y un cabezal de pulverización, de modo que el producto pueda descargarse al entorno de manera controlada mediante el accionamiento del cabezal de

pulverización y de la válvula. El recipiente a presión según la invención es entonces preferiblemente un recipiente de aerosol o un bote pulverizador. Como alternativa, también puede ser un cartucho, que todavía no presenta ninguna válvula de salida y en el que hasta la fijación en un dispositivo de extracción no se perfora un orificio en la pared del recipiente y que simultáneamente se cierra con una válvula de extracción.

La expresión “al menos una parte de la longitud del eje central”, tal como se usa en las reivindicaciones, significa preferiblemente al menos el 50 por ciento en longitud, con respecto a la longitud total del eje central del espacio interno. Como “eje central” se entiende en el caso de un espacio interno sin simetría de rotación la línea recta más larga posible, que puede situarse dentro del espacio interno y que está definida por los dos puntos de intersección geométricos de esta línea con el lado interno de la pared del espacio interno; en los espacios internos con simetría de rotación el eje central es el eje de rotación. La longitud total del eje central está definida en todos los casos por los dos puntos de intersección geométricos del eje central con el lado interno de la pared del espacio interno. La expresión “al menos una parte del espacio interno”, tal como se usa en las reivindicaciones, significa preferiblemente al menos el 70 por ciento en volumen, con respecto al volumen total del espacio interno.

El espacio interno presenta en todas las formas de realización del recipiente a presión según la invención preferiblemente en al menos una parte de la longitud del eje central del espacio interno una forma con simetría de rotación, en particular cilíndrica.

El producto, que puede llenarse en los recipientes a presión según la invención es, a la temperatura a la que puede utilizarse el recipiente a presión según la invención, un producto gaseoso, líquido o un productos de partículas finas seco o suspendido en un líquido, tal como se usa también en los recipientes a presión conocidos previamente, en particular recipientes de aerosol conocidos previamente. Por “de partículas finas” se entiende en el contexto de la presente solicitud, que el producto de partículas finas puede pulverizarse a través de una boquilla de pulverización habitual. Preferiblemente, por “de partículas finas” se entiende un tamaño de partícula, que comprende desde aproximadamente 0,1 μm hasta aproximadamente 100 μm de diámetro de partícula (medido como “*Mass Median Aerodynamic Diameter*” MMAD (diámetro aerodinámico promedio en peso)). En una forma de realización especialmente preferida por “de partículas finas” se entiende también un tamaño de partícula en un intervalo de tamaño inhalable de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6 μm .

Los recipientes a presión según la invención pueden producirse y llenarse de manera análoga a los recipientes a presión conocidos previamente. En particular las configuraciones para válvulas y cabezales de pulverización, que se usan para los recipientes a presión según la invención, pueden ser análogas a los recipientes a presión conocidos previamente, por ejemplo del tipo mencionado al principio “*bag-in-a-can*”.

Por regla general se parte de una pieza bruta del recipiente conformada previamente de material adecuado. La pieza bruta puede estar compuesta de un plástico termoplástico resistente a la presión, por ejemplo de copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno, policarbonato o un poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), o preferiblemente de una chapa metálica tal como por ejemplo chapa de aluminio o chapa de acero inoxidable. La pieza bruta presenta preferiblemente la forma de un cilindro, que puede estrecharse en el sentido de su base superior con redondeo. La producción de esta pieza bruta puede tener lugar de una manera en sí conocida mediante moldeo por inyección (en el caso de recipientes de plástico) o mediante extrusión en frío u opcionalmente en caliente (en el caso de recipientes metálicos).

A continuación se describen algunos procedimientos de llenado a modo de ejemplo:

1) Un recipiente a presión, en el que la división entre la cámara de almacenamiento y la cámara de propelente tiene lugar mediante un émbolo, una membrana o una bolsa, puede llenarse, usando una pieza bruta del recipiente, que en su extremo superior está todavía abierta y que presenta una base inferior preferiblemente arqueada hacia dentro con una abertura que puede cerrarse, (este procedimiento es análogo al procedimiento descrito en el documento EP-A-0 017 147). El émbolo se introduce a través del extremo superior aún abierto de la pieza bruta hasta una profundidad deseada en la pieza bruta del recipiente, que en su mayor parte determinará la razón en volumen entre la cámara de almacenamiento (por encima del émbolo) y la cámara de propelente (por debajo del émbolo). En esta forma de realización no se redondea con estrechamiento la pieza bruta del recipiente hasta la introducción del émbolo, siempre que esto se desee. A continuación se llena el producto desde arriba, de modo que se apoya sobre el émbolo, y la abertura superior se cierra con una placa, que en caso de que se desee puede presentar una válvula de salida, rebordeando el borde de la abertura. Como última etapa se llena a través de la abertura en la base inferior de la pieza bruta el propelente hasta la presión deseada y se cierra la abertura con un tapón adecuado.

2) Un recipiente a presión, que para la división presenta una bolsa interna o una membrana, puede llenarse tal como sigue: la bolsa interna o la membrana se introduce a través de la abertura superior de una pieza bruta del recipiente tal como se describió en 1) (pero que en este caso puede estar ya estrechada en su parte superior) y se fija de manera hermética alrededor del borde de la abertura. A continuación se llena el producto desde arriba a través de la abertura superior. En este sentido, en la pieza bruta se despliega la bolsa interna mediante el relleno o se estira la membrana y así se forma en la parte superior de la pieza bruta una cámara de almacenamiento llena de producto. A continuación se cierra de manera hermética a los gases con rebordeado la abertura con la parte de la bolsa o de la membrana, que está apoyada de manera hermética sobre su borde, por medio de una placa, que opcionalmente puede presentar una válvula. Al final se llena de nuevo a través de la abertura en la base inferior de la pieza bruta el propelente hasta la presión deseada y se cierra la abertura con un tapón adecuado.

ES 2 345 009 T3

3) Un recipiente a presión con bolsa interna como pieza de separación y con válvula puede producirse también partiendo de una pieza bruta del recipiente, que presenta una base inferior sin abertura. Como primera etapa se llena en la pieza bruta desde arriba una cantidad predeterminada de propelente. Entonces se apestaña o rebordea una placa, que presenta una válvula y en la que la bolsa interna o la membrana ya está fijada de manera hermética a los gases, sobre el borde de la pieza bruta llenada previamente con propelente. La bolsa interna o la membrana están en este momento todavía libres del producto que va a pulverizarse. Preferiblemente, en este caso, la placa presenta un tubo ascendente hueco conectado con la válvula y dotado de orificios, sobre el que la bolsa interna o la membrana está colocada o enrollada en primer lugar. Este tubo ascendente, al apestañar o rebordear la tapa, entra en el espacio interno de la pieza bruta del recipiente. Tras apestañar o rebordear la placa se llena el producto a través del vástago de la válvula con una presión, que es mayor que la presión interna existente en la pieza bruta del recipiente del propelente, en la bolsa interna o la membrana. Cuando se usa dicho tubo ascendente, el producto fluye a través del vástago de la válvula al interior del tubo ascendente e infla la bolsa interna a través de los orificios existentes en el tubo ascendente.

4) Un recipiente a presión con bolsa interna o del tipo “*can-in-a-can*”, con válvula, puede llenarse tal como sigue: en primer lugar se introduce la bolsa interna o el bote interno, que pueden estar sin llenar o ya llenos, en el espacio interno de la pieza bruta del recipiente. Se coloca una válvula con su placa de válvula en todo caso sólo suelta, pero en cualquier caso no de manera hermética a los líquidos, sobre el borde de la pieza bruta del recipiente, o se mantienen a una distancia muy reducida por encima del borde de la pieza bruta del recipiente. Por encima de la pieza bruta del recipiente y la placa de la válvula que está asentada en todo caso de manera suelta se coloca desde arriba un dispositivo de llenado según el principio de una campana, que está en contacto con la pared externa de la pieza bruta del recipiente de manera hermética a los fluidos desde fuera, lo que puede conseguirse mediante una junta hermética correspondiente. Dado que la placa de la válvula no está apoyada de manera estanca sobre el borde de la pieza bruta del recipiente, con ayuda del dispositivo de llenado puede introducirse a través de la ranura no hermética a los fluidos entre la placa de la válvula y el borde de la pieza bruta del recipiente el propelente a presión en el espacio interno de la pieza bruta del recipiente. Tras llenar el espacio interno con el propelente debe conectarse la placa de la válvula con el borde de la pieza bruta del recipiente de manera hermética a los gases, lo que tiene lugar normalmente con la ayuda de una junta hermética dispuesta en la placa de la válvula y a su vez mediante el rebordeado del borde de la placa de la válvula. Si esto tiene lugar, si la bolsa interna o el bote interno no estaba ya lleno con el producto que va a pulverizarse, puede tener lugar el llenado con el producto a través del vástago de la válvula.

5) Cuando se usa un recipiente con émbolo como pieza de separación, puede usarse también una pieza bruta del recipiente cilíndrica, que está cerrada en su parte superior y opcionalmente presenta ya una válvula, pero cuya base inferior está todavía abierta. En este caso se llena en primer lugar en la pieza bruta del recipiente invertida una cantidad predeterminada del producto, entonces se empuja hacia abajo el émbolo hasta una profundidad deseada en la pieza bruta. Entonces se llena una cantidad adecuada del propelente y se apestaña sobre el extremo inferior de la pieza bruta del recipiente a presión una base inferior del recipiente.

Algunos de los propelentes que pueden utilizarse en los recipientes a presión según la invención son en sí mismos nuevos y son por tanto también objeto de la presente invención. Se trata de propelentes, que se componen de: a) una fase gaseosa, que comprende dióxido de carbono, y b) una fase líquida, que comprende más del 90 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida, de un polietilenglicol y dióxido de carbono diluido, con la condición de que el compuesto no sea polietilenglicol 400.

Las indicaciones expuestas anteriormente relativas a los intervalos de peso molecular preferidos y los contenidos en polietilenglicol en la fase líquida también son aplicables a los propelentes según la invención.

Haciendo referencia a las figuras se describirán ahora formas de configuración concretas del recipiente a presión según la invención.

La figura 1 muestra un recipiente de aerosol cilíndrico con una pared externa 1 de chapa de aluminio, que presenta en su espacio interno una bolsa interna 2, que divide el espacio interno en una cámara de almacenamiento 3 y una cámara de propelente 4. La cámara de propelente 4 contiene un propelente según la invención. Éste se compone de una fase gaseosa 5 con una presión total en la fase gaseosa normalmente de aproximadamente 5 bar, pudiendo ascender la razón de la presión parcial de dióxido de carbono con respecto a la presión total a aproximadamente 0,98, y de una fase líquida 6, que se compone esencialmente de polietilenglicol con un M_w de 300 y dióxido de carbono disuelto en el mismo. La cámara de almacenamiento 3 está llena con un producto líquido 7, que puede pulverizarse por medio de una válvula habitual (no mostrada en la figura) y por medio de un cabezal de pulverización 8 habitual desde el recipiente de aerosol. A la izquierda se muestra el recipiente de aerosol lleno, a la derecha el recipiente de aerosol tras vaciarse en su mayor parte, habiéndose contraído la membrana 2 hacia arriba.

La figura 2 muestra un recipiente de aerosol según la invención con una pared externa 1 de chapa de acero inoxidable. Su espacio interno está dividido por medio de una bolsa interna 2 en una cámara de almacenamiento 3 y una cámara de propelente 4. La cámara de almacenamiento 3 está llena con un producto 9 de partículas finas (por ejemplo un polvo seco con un tamaño de partícula inhalable). La cámara de propelente 4 contiene un propelente, que se componen de una fase gaseosa 5 y una fase líquida 6. La fase gaseosa presenta una presión total normalmente de aproximadamente 4 bar, pudiendo ascender la razón de la presión parcial de dióxido de carbono con respecto a la presión total a aproximadamente 0,99. La fase líquida 6 se compone esencialmente de PEG con un M_w de 250 y dióxido de carbono disuelto en el mismo. En esta forma de realización la bolsa interna 2 presenta en su interior un

ES 2 345 009 T3

tubo ascendente hueco 10 con aberturas de paso 11. Al comprimir y/o plegar la bolsa interna 2 (lado derecho de la figura 2) se introduce a presión el producto 9 que va a pulverizarse a través de las aberturas 11 en el tubo ascendente 10; el tubo ascendente 10 conduce a la válvula no visible, dispuesta en el interior del cabezal de pulverización 8.

5 La figura 3 muestra un recipiente de aerosol según la invención con una pared externa 1 de chapa de acero inoxidable. El espacio interno del recipiente de aerosol está dividido por medio de un émbolo 12, que puede componerse por ejemplo de PVC, en una cámara de almacenamiento 3 y una cámara de propelente 4. Esta forma de realización del recipiente de aerosol presenta por al menos una parte de la longitud del eje central una sección transversal conformada de manera constante, preferiblemente cilíndrica. En la figura se muestra el eje central como una línea discontinua. El
10 émbolo 12 entra de manera exacta en la sección transversal del espacio interno. La cámara de almacenamiento contiene un producto que va a pulverizarse líquido 7. La cámara de propelente 4 contiene un propelente, que se compone de una fase gaseosa 5 y una fase líquida 6. La fase gaseosa presenta una presión total normalmente de aproximadamente 4 bar, pudiendo ascender la razón de la presión parcial de dióxido de carbono con respecto a la presión total a aproximadamente 0,95. La fase líquida 6 se compone esencialmente del dibutil éter de un polietilenglicol, que presenta un M_w
15 de aproximadamente 350, y dióxido de carbono disuelto en el mismo. Sobre el cabezal del recipiente de aerosol está dispuesto un cabezal de pulverización 8, que presenta en su interior una válvula de salida (no mostrada en la figura). A la derecha en la figura 3 se muestra cómo se ha reducido el volumen de la cámara de almacenamiento 3 mediante el deslizamiento hacia arriba del émbolo 12.

20 Las figuras 4 a 6 muestran la dependencia de la presión en la cámara de propelente con respecto a la temperatura, cuando la fase líquida contiene PEG con un M_w de 300 o dibutil éter de PEG. Para estas mediciones se usaron como cámaras de propelente simuladas botellas de vidrio plastificadas de 100 ml de volumen. Éstas se engatillaron y se evacuaron en primer lugar, en las botellas de vidrio evacuadas se inyectó la fase líquida, todavía libre de dióxido de carbono, del propelente (aproximadamente 10 g) con una jeringa. A continuación se añadió con agitación la cantidad
25 deseada de CO_2 de la bombona de gas a las botellas de vidrio, hasta conseguir tras el equilibrio a 25°C la presión de partida deseada. Se seleccionaron tres presiones de partida diferentes (figura 4: 2,5 bar; figura 5: aproximadamente 5 bar; figura 6: 7 bar). Se midió la presión a diferentes temperaturas. Se alcanzaron -15°C en una solución salina, que previamente se enfrió en la nevera. Se consiguieron 8°C mediante el equilibrado en el frigorífico. Hasta las temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C, 40°C y 50°C se atemperaron las botellas de vidrio en cada caso en un baño de agua. La
30 presión existente tras el equilibrado se midió por medio de un manómetro manual.

La misma construcción de ensayos experimental que la usada para las figuras 4 a 6 permite también, en caso de una temperatura constante dada, determinar la dependencia de la presión en la fase gaseosa con respecto a la cantidad total del dióxido de carbono añadido. Así se halló aproximadamente para PEG 300 a 25°C:

35

P (T=25°C) [bar]	3	4,75	7
% en peso (CO_2)	1,6	2,8	4,0
x_{CO_2}	0,0998	0,1641	0,2212

40

45 Con los valores de P/x_{CO_2} de la tabla anterior puede determinarse para PEG 300 por medio de regresión lineal la H y H_0 para la fórmula (2) mencionada anteriormente.

Las figuras 7 y 8 muestran la dependencia medida de la presión P en la cámara de propelente de los recipientes de aerosol según la invención (botes pulverizadores) dependiendo del volumen pulverizado ΔV . La respectiva fase líquida todavía libre de dióxido de carbono se colocó previamente en un cilindro mezclador, que resistía una presión máxima
50 de 10 bar, y se cerró. A través de una válvula de inserción con llave integrada se mezcló la fase líquida con CO_2 . Para saturar la fase líquida completamente con CO_2 , se introdujo CO_2 , hasta que hubo una presión de 10 bar en el cilindro mezclador. Se cerró la válvula y se agitó intensamente el cilindro mezclador hasta que la presión permaneció constante también con agitación. A continuación se introdujo de nuevo CO_2 . Se repitió esta operación hasta que no se rebajó la presión deseada en el cilindro mezclador también tras la agitación. A continuación se bombeó el propelente
55 así producido previamente, que contenía aproximadamente un 5 por ciento en peso de dióxido de carbono, sin fase gaseosa con una bomba en la máquina de llenado (dispositivo de llenado de producto "Pamasol") y se llenó en botes habituales en el comercio con bolsa interna. El volumen nominal de los botes ascendía en cada caso a 118 ml, el volumen de su bolsa interna ascendía a 60 ml y la cantidad llenada de propelente era de 12 g por bote. Para simular un contenido del bote que va a pulverizarse se llenó con el dispositivo de llenado de producto agua en la bolsa interna. La
60 presión inicial resultante en los botes puede observarse en las figuras 7 y 8 como el corte con el eje y. A continuación se pulverizó el agua desde el bote y se midió la presión como un función de peso del bote pulverizador (1 g de pérdida de peso = 1 ml de volumen pulverizado) y se representó gráficamente.

65

REIVINDICACIONES

1. Recipiente a presión para alojar un producto gaseoso, líquido o de partículas finas a presión (7, 9), que comprende una pared (1) con un lado interno de pared, que define un espacio interno del recipiente a presión; una pieza de separación (2, 12) que se encuentra en el espacio interno, que divide el espacio interno en una cámara de almacenamiento (3) y en una cámara de propelente (4), comprendiendo la cámara de almacenamiento el producto (7, 9) y comprendiendo la cámara de propelente (4) un propelente, pudiendo la pieza de separación (2, 12) dividir de manera hermética a los líquidos en cámara de almacenamiento (3) y cámara de propelente (4) y, con la acción del propelente, variar la razón en volumen entre la cámara de almacenamiento (3) y la cámara de propelente (4) a favor de la cámara de propelente (4);

estando el recipiente a presión **caracterizado** porque el propelente se compone de:

- a) una fase gaseosa (5), que comprende dióxido de carbono, y
- b) una fase líquida (6), que comprende un compuesto seleccionado de entre los polietilenglicoles y sus monoéteres (C₁-C₄) y diéteres (C₁-C₄) y dióxido de carbono disuelto en él.

2. Recipiente a presión según la reivindicación 1, en el que la pieza de separación es una bolsa interna extensible y/o plegable (2), que mediante contracción y/o plegado puede variar la razón en volumen entre la cámara de almacenamiento (3) y la cámara de propelente (4).

3. Recipiente a presión según la reivindicación 1, en el que el espacio interno presenta un eje central y a través de al menos una parte de la longitud de este eje central, que es continua, una sección transversal constante respecto a la forma y superficie, perpendicular al eje central, y en el que la pieza de separación es un émbolo móvil (12), que se apoya de manera exacta en el lado interno de la pared y que por medio del movimiento a lo largo de dicha pieza del eje central puede variar la razón en volumen entre la cámara de almacenamiento (3) y la cámara de propelente (4).

4. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte del espacio interno presenta una forma cilíndrica.

5. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la suma de porcentajes de polietilenglicol y monoéter de polietilenglicol y diéter de polietilenglicol y dióxido de carbono disuelto en la fase líquida (6) asciende a más del 90 por ciento en peso, más preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso y de manera especialmente preferible al menos el 98 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida (6).

6. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el polietilenglicol o el monoéter de polietilenglicol o el diéter de polietilenglicol presenta un M_w en el intervalo de desde 200 hasta 600, más preferiblemente de 200 a 390 y de manera especialmente preferible de aproximadamente 300.

7. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la fase líquida comprende un polietilenglicol o un 1,4-dibutil éter de polietilenglicol.

8. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque en la fase gaseosa (5) del propelente la razón de la presión parcial del dióxido de carbono con respecto a la presión total es de al menos 0,90, más preferiblemente al menos 0,95 y de manera especialmente preferible al menos 0,98.

9. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque por medio de una válvula puede descargar de manera controlada el producto desde la cámara de almacenamiento (3).

10. Recipiente a presión según la reivindicación 9, **caracterizado** porque por medio de un cabezal de pulverización (8) puede pulverizar el producto.

11. Recipiente a presión según la reivindicación 10, **caracterizado** porque es un recipiente de aerosol.

12. Recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque es un cartucho.

13. Propelente, que se compone de

- a) una fase gaseosa (5), que comprende dióxido de carbono, y
- b) una fase líquida (6), que comprende más del 90 por ciento en peso, más preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso y de manera especialmente preferible al menos el 98 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida (6), de un polietilenglicol, y dióxido de carbono disuelto en el mismo;

con la condición de que el polietilenglicol no sea polietilenglicol 400.

ES 2 345 009 T3

14. Propelente según la reivindicación 13, en el que el polietilenglicol es un polietilenglicol con M_w en el intervalo de desde 200 hasta 600, más preferiblemente de 200 a 390 y de manera especialmente preferible 300.

5 15. Propelente según la reivindicación 13 ó 14, en el que el porcentaje de polietilenglicol y dióxido de carbono disuelto en la fase líquida (6) asciende a más del 90 por ciento en peso, más preferiblemente al menos el 95 por ciento en peso y de manera especialmente preferible al menos el 98 por ciento en peso, con respecto a la fase líquida (6).

10 16. Propelente según una de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el polietilenglicol es un polietilenglicol con M_w en el intervalo de desde 200 hasta 600, más preferiblemente de 200 a 390 y de manera especialmente preferible aproximadamente 300.

15 17. Propelente según una de las reivindicaciones 13 a 16, en el que en la fase gaseosa (5) la razón de la presión parcial del dióxido de carbono con respecto a la presión total es de al menos 0,90, más preferiblemente al menos 0,95 y de manera especialmente preferible al menos 0,98.

20 18. Procedimiento para descargar de manera controlada un producto gaseoso, líquido o de partículas finas, **caracterizado** porque se proporciona el producto en la cámara de almacenamiento (3) de un recipiente a presión según una de las reivindicaciones 1 a 10, y se descarga de manera controlada el producto por medio de una válvula desde la cámara de almacenamiento (3) del recipiente a presión.

25 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que el producto se pulveriza por medio de un cabezal de pulverización.

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

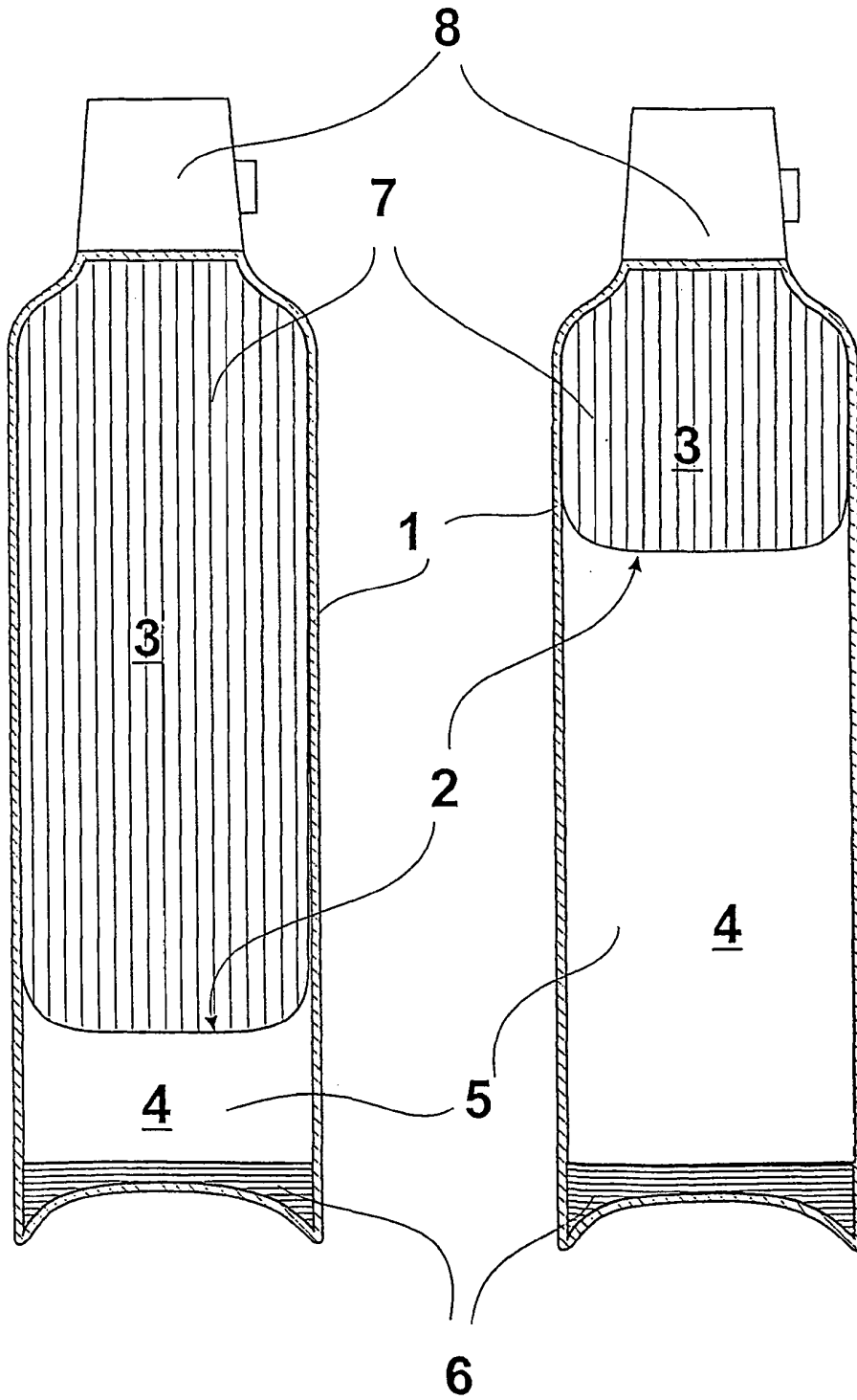


Fig. 2

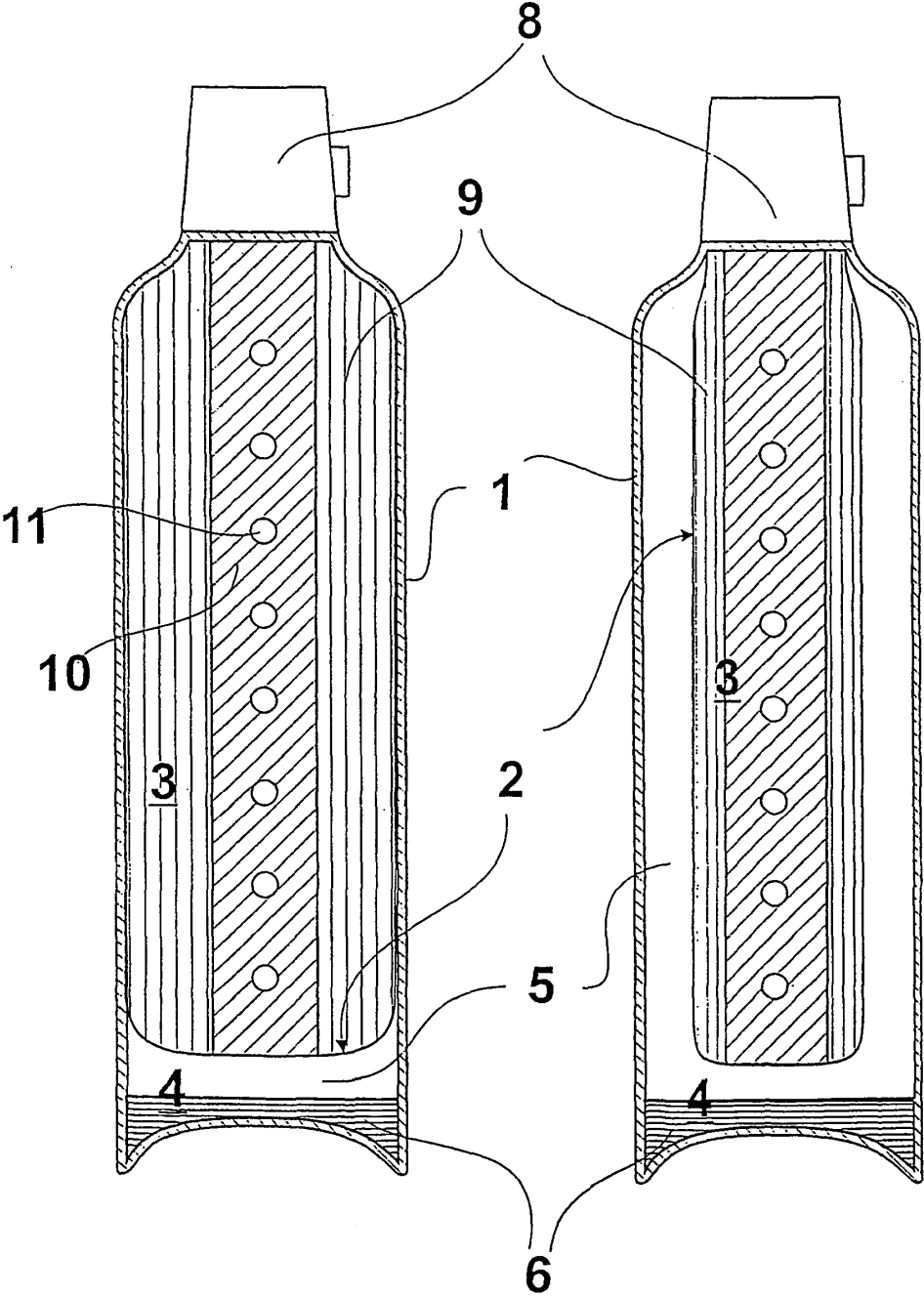


Fig. 3

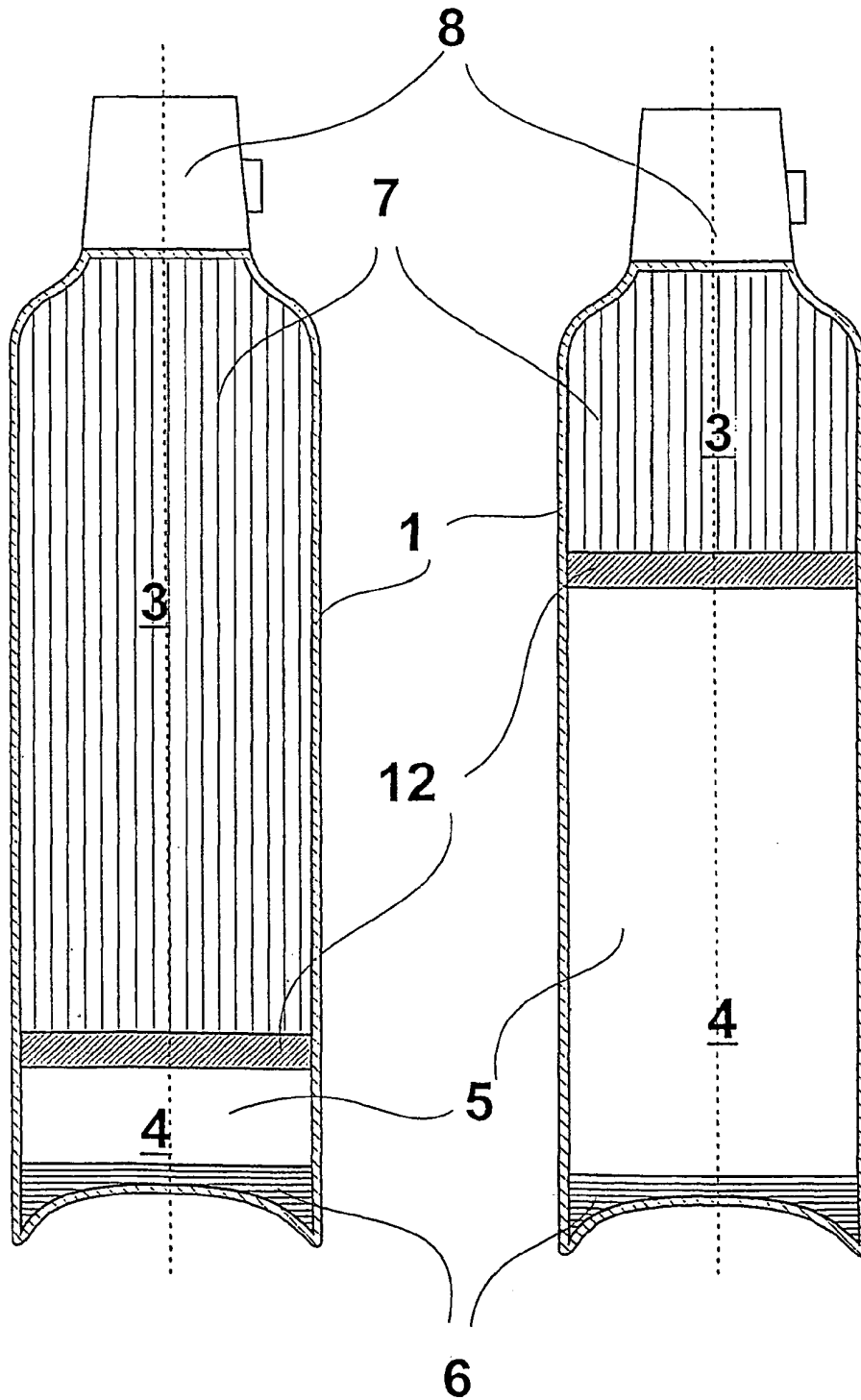


Fig. 4

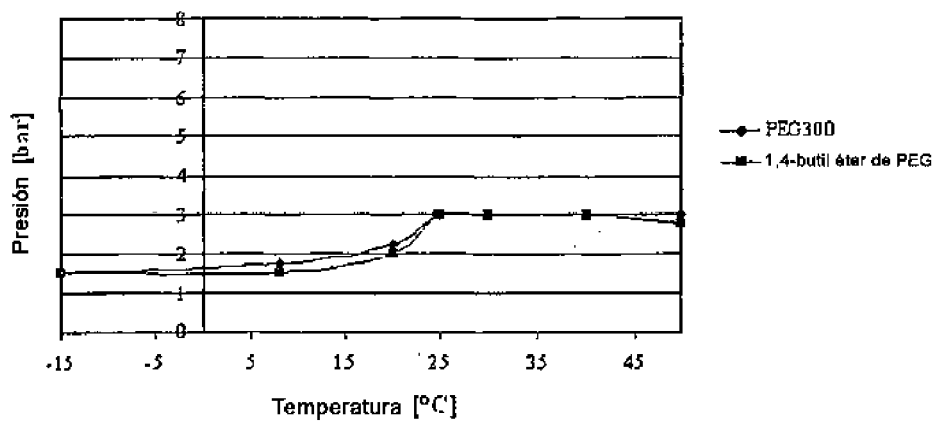


Fig. 5

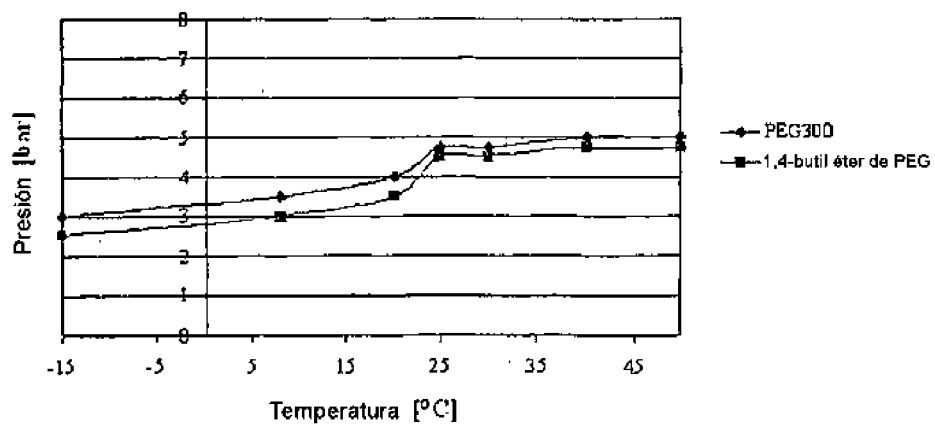


Fig. 6

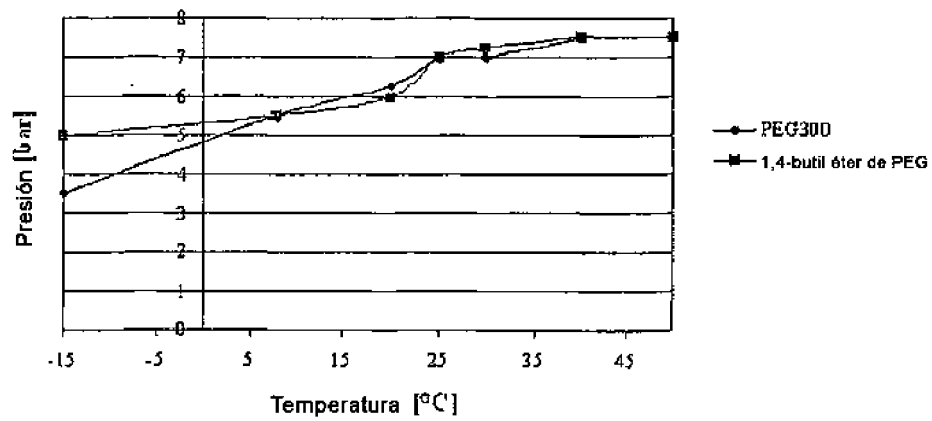


Fig. 7

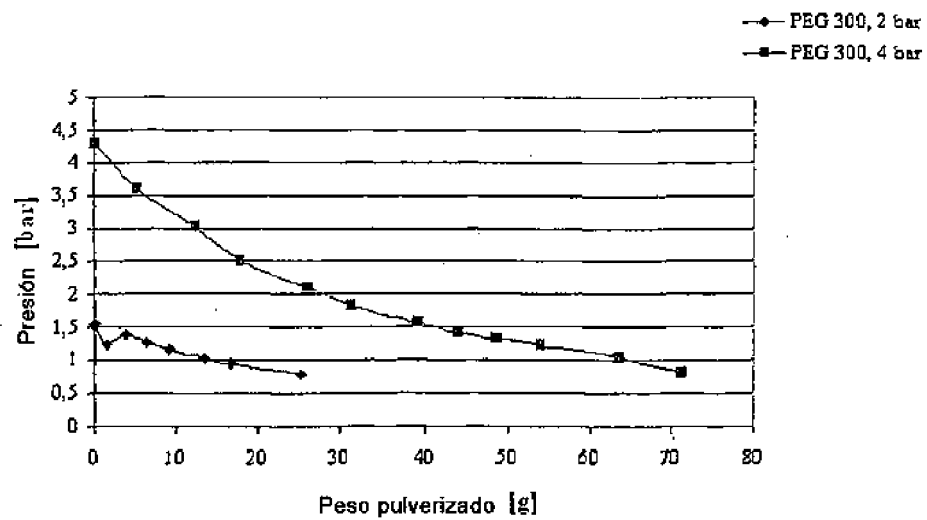


Fig. 8

