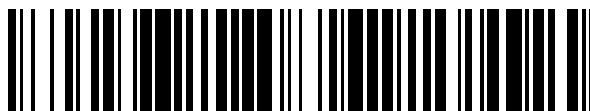


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 688**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07803452 .7**  
96 Fecha de presentación: **13.09.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2069471**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Sistema dispensador de detergente o de producto de limpieza**

30 Prioridad:  
**04.10.2006 DE 102006047229**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.09.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**FILECCIA, Salvatore;  
ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres;  
MEINE, Georg y  
BARTHEL, Wolfgang**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 387 688 T3

## DESCRIPCIÓN

Sistema dispensador de detergente o de producto de limpieza

5 La presente invención se refiere a un sistema dispensador de detergente o producto de limpieza para artículos moldeados que contienen polímeros, que tienen forma de tira, de hoja, de disco, de capa, de placa o de cinta, así como a su utilización para la dosificación individual de detergentes o productos de limpieza no líquidos. La invención se refiere además a un procedimiento de producción de un sistema acuoso con capacidad limpiadora y a un procedimiento para el tratamiento localizado de manchas en un sustrato.

10 Desde hace muchos años los detergentes y productos de limpieza sólidos y líquidos son un auxiliar inestimable en el sector doméstico e industrial y prácticamente todas las personas los utilizan con gran naturalidad y obviada.

15 Sin embargo, los usuarios siguen manifestando el deseo de disponer de productos más fáciles de aplicar y manejar.

El cometido de la presente invención es, pues, desarrollar un detergente o producto de limpieza muy fácil de aplicar y de manipular. Este cometido se alcanza con el objeto de la invención. El objeto de la presente invención es un sistema dispensador de detergente o producto de limpieza, que comprende un artículo moldeado que es un detergente o producto de limpieza en forma de tira, de hoja, de disco, de capa, de placa o de cinta, que está formado por lo menos en un 20 % en peso por polímeros y contiene una sustancia con capacidad limpiadora, el artículo moldeado está disponible en una caja (recipiente) de distribución, dicho artículo moldeado lleva una capa adhesiva sobre una superficie, que contiene un polímero adhesivo a temperatura ambiente, sometido a presión y/o en presencia de humedad.

25 Un sistema dispensador de detergente o producto de limpieza en el sentido de la invención es un objeto que consta por lo menos de un recipiente de distribución (extracción), en el que se aloja un artículo moldeado que es un detergente o producto de limpieza de la invención, con preferencia en forma de lámina. El artículo moldeado que es un detergente o producto de limpieza contiene por lo menos una sustancia con capacidad limpiadora, en especial un blanqueante y/o un tensioactivo.

30 Por artículo moldeado detergente o producto de limpieza en forma de tiras, de hojas, de discos, de capas o de cintas, se entiende con preferencia una lámina o una película.

35 La porción de polímero en el artículo moldeado puede situarse según una forma preferida de ejecución claramente por encima del 20 % en peso, p.ej. en un valor por lo menos del 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso, 40 % en peso, 45 % en peso, 50 % en peso, 55 % en peso, 60 % en peso, 65 % en peso, 70 % en peso o incluso por lo menos del 75 % en peso o incluso por lo menos del 80 % en peso, dichos % en peso se refieren al peso total del artículo moldeado. Los posibles límites superiores de la porción de polímero dentro del artículo moldeado puede situarse p.ej. en un valor como máximo del 95 % en peso, 90 % en peso, 85 % en peso, 80 % en peso, 75 % en peso, 70 % en peso, 65 % en peso, 60 % en peso, 55 % en peso, 50 % en peso, 45 % en peso, 40 % en peso, 35 % en peso o como máximo del 30 % en peso.

40 La porción de polímero en el artículo moldeado puede situarse, pues, p.ej. entre el 35 % en peso y el 70 % en peso o p.ej. entre el 40 % en peso y el 80 % en peso, etc.

45 Según una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención puede ser soluble o dispersable en agua, en cambio según otra forma de ejecución es insoluble en agua, de todas formas esta forma es menos preferida. También es posible que sea solo parcialmente soluble o dispersable en agua. Por ejemplo, un artículo moldeado de la invención, p.ej. una lámina, puede estar constituido por varias capas, por ejemplo formando un laminado, y las distintas capas pueden ser diferentes en cuanto a la solubilidad en agua. Puede ser p.ej. una lámina de 2 capas, de las cuales una es soluble y/o dispersable en agua y en cambio la otra es insoluble en agua. También puede ocurrir que el artículo moldeado de la invención, con preferencia una lámina, esté recubierta de modo que el material del artículo moldeado propiamente dicho, con preferencia un material de tipo lámina, en su condición de soporte de la capa sea insoluble en agua, mientras que el recubrimiento que lleva es soluble en agua. Y viceversa, puede ser posible que el recubrimiento sea insoluble en agua, pero el artículo moldeado, con preferencia una lámina, sea soluble en agua.

50 Según una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado puede estar, pues, formado por una sola capa (material) o por un laminado de más de una capa, y con preferencia el artículo moldeado eventualmente de varias capas está recubierto.

60 Según otra forma preferida de ejecución, el artículo moldeado está formado por una lámina de un material con preferencia flexible y por una sustancia con poder limpiador, que se ha incorporado a la lámina y/o se ha aplicado sobre la lámina en forma de capa.

65

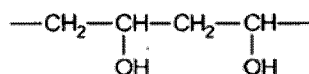
Aparte del polímero y la sustancia con poder limpiador, el artículo moldeado de la invención puede tener otros componentes, p.ej. tejidos naturales y/o sintéticos, no tejidos, láminas, papel, goma y combinaciones de los mismos.

El polímero presente puede ser p.ej. un solo polímero o una mezcla de diversos polímeros. Los polímeros apropiados pueden ser p.ej. el polietileno, alcohol polivinílico, acetato de etilvinilo, alcohol etilvinílico, poliéster, etc. Un material insoluble en agua preferido es p.ej. el polietileno. Un polímero soluble en agua preferido es p.ej. el alcohol polivinílico.

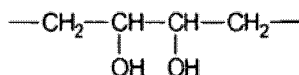
Son ejemplos de materiales apropiados de artículo moldeado p.ej. las láminas o películas de resinas sintéticas, p.ej. PE, PP, PAN, PUR, PVA, PVC, PA, etc., y también las películas laminadas a partir de ellas, las películas o láminas porosas de goma y/o de resinas sintéticas. Son también apropiadas las películas o láminas de fibras, p.ej. los materiales textiles llamados no tejidos (que son estructuras textiles planas, tejidas, de género de punto por trama o de género de malla y de punto, basadas con preferencia en PP, poliéster, viscosa, fibras acrílicas, poliamida), materiales textiles y papel así como lámina metálicas.

En los casos preferidos, el artículo moldeado está formado por uno o varios materiales del grupo alcohol polivinílico (PVAL) (eventualmente acetalizado) y/o copolímeros de PVAL, polivinilpirrolidona, poli(óxido de etileno), polietilenglicol, gelatinas, celulosa y sus derivados, en especial la MC, HEC, HPC, HPMC y/o CMC, y/o copolímeros así como sus mezclas. Con preferencia pueden añadirse al artículo moldeado los plastificantes que los expertos ya conocen para aumentar la flexibilidad del material y otros auxiliares y aditivos.

En el contexto de la presente invención, como polímeros solubles en agua son muy especialmente preferidos los alcoholes polivinílicos. El "alcohol polivinílico" (abreviado por PVAL, aunque también es posible la abreviatura PVOH) es la denominación de los polímeros que se ajustan a la estructura general:



que pueden contener también pequeñas porciones (aprox. 2%) de unidades estructurales del tipo:



Los alcoholes polivinílicos comerciales, que se suministran en forma de polvos o granulados de color blanco-amarillento, con grados de polimerización comprendido entre aprox. 100 y 2500 (pesos moleculares aprox. entre 4000 y 100.000 g/mol), tienen un grado de hidrolización del 98-99 o del 87-89 % molar, es decir, siguen presentando un contenido residual de grupos acetilo. Los alcoholes polivinílicos suelen caracterizarse por parte del fabricante indicando el grado de polimerización del polímero inicial, el grado de hidrolización, el índice de saponificación y la viscosidad en solución.

Los alcoholes polivinílicos son solubles en agua en función del grado de hidrolización, igualmente en unos pocos disolventes orgánicos polares (formamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo); no son atacados por los hidrocarburos (clorados), ésteres, grasas ni aceites. Los alcoholes polivinílicos están clasificados como toxicológicamente inocuos y son por lo menos parcialmente biodegradables. La solubilidad en agua puede reducirse por un tratamiento posterior con aldehídos (acetalización), por formación de complejos con sales de Ni o Cu o por tratamiento con dicromatos, ácido bórico o bórax. El alcohol polivinílico es prácticamente impermeable para gases como el oxígeno, nitrógeno, helio, hidrógeno, dióxido de carbono, sin embargo es permeable al vapor de agua.

Los artículos moldeados preferidos en el contexto de la presente invención están caracterizados porque contienen alcoholes polivinílicos y/o copolímeros de PVAL, cuyo grado de hidrolización se sitúa entre el 70 y el 100 % molar, con preferencia 80 al 90 % molar, con preferencia especial entre el 81 y el 89 % molar y en especial entre el 82 y el 88 % molar.

Se utilizan con preferencia alcoholes polivinílicos de un determinado intervalo de pesos moleculares, con preferencia aquellos, cuyo peso molecular está comprendido entre 3.500 y 100.000 g/mol<sup>-1</sup>, con preferencia entre 10.000 y 90.000 g/mol<sup>-1</sup>, con preferencia especial entre 12.000 y 80.000 g/mol<sup>-1</sup> y en especial entre 13.000 y 70.000 g/mol<sup>-1</sup>. El grado de polimerización de tales alcoholes polivinílicos preferidos está comprendido entre aproximadamente 200 y 2100, con preferencia entre aproximadamente 220 y 1890, con preferencia especial entre aproximadamente 240 y 1680 y en especial entre aproximadamente 260 y 1500.

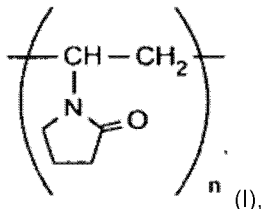
Los artículos moldeados preferidos según la invención están caracterizados porque contienen alcoholes polivinílicos y/o copolímeros de PVAL, cuyo grado de polimerización medio está comprendido entre 80 y 700, con preferencia entre 150 y 400, con preferencia especial entre 180 y 300 y/o su proporción de pesos moleculares PM (50%) y PM (90%) está comprendido entre 0,3 y 1, con preferencia entre 0,4 y 0,8 y en especial entre 0,45 y 0,6. Los alcoholes

polivinílicos recién descritos son productos comerciales habituales, por ejemplo los suministrados con la marca Mowiol® (Clariant). Son alcoholes polivinílicos especialmente apropiados en el contexto de la presente invención por ejemplo el Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 y Mowiol® 8-88.

- 5 Otros alcoholes polivinílicos especialmente adecuados como material para los artículos moldeados se recogen en la tabla siguiente:

| denominación     | grado de hidrolización [%] | peso molecular [kDa] | punto de fusión [°C] |
|------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| Airvol® 205      | 88                         | 15-27                | 230                  |
| Vinex® 2019      | 88                         | 15-27                | 170                  |
| Vinex® 2144      | 88                         | 44-65                | 205                  |
| Vinex® 1025      | 99                         | 15-27                | 170                  |
| Vinex® 2025      | 88                         | 25-45                | 192                  |
| Gohsefimer® 5407 | 30-28                      | 23.600               | 100                  |
| Gohsefimer® LL02 | 41-51                      | 17.700               | 100                  |

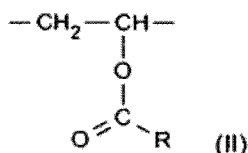
- 10 Otros alcoholes polivinílicos adecuados como material para los artículos moldeados son el ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (marcas registradas de DuPont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (marcas registradas de Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM 11 Q, KZ-06 (marcas registradas de Nippon Gohsei K.K.). Son también apropiados los tipos ERKOL de Wacker.
- 15 Otro grupo preferido de polímeros solubles en agua, que pueden estar presentes en los artículos moldeados de la invención, son las polivinilpirrolidonas. Estas son productos comerciales que se suministran por ejemplo con la marca Luviskol® (BASF). Las polivinilpirrolidonas [poli(1-vinil-2-pirrolidinonas)], abreviado por PVP, son polímeros de la fórmula general (I):



20 que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de la 1-vinilpirrolidona según un procedimiento de polimerización en solución o en suspensión, empleando como iniciadores compuestos generadores de radicales (peróxidos, compuestos azoicos). La polimerización iónica del monómero proporciona solamente productos de pesos moleculares bajos. Las polivinilpirrolidonas comerciales tienen pesos moleculares comprendidos entre aprox. 2500 y 750000 g/mol, que se caracterizan indicando sus valores K y, en función de los valores K, tienen temperaturas de transición vítrea de 130 a 175°C. Se suministran en forma de polvos higroscópicos blancos o de soluciones acuosas. Las polivinilpirrolidonas son fácilmente solubles en agua y muchos disolventes orgánicos (alcoholes, cetonas, acético glacial, hidrocarburos clorados, fenoles, entre otros).

30 Son también apropiados los copolímeros de la vinilpirrolidona con otros monómeros, en especial los copolímeros de vinilpirrolidona/ésteres vinílicos, que se suministran por ejemplo con la marca Luviskol® (BASF). El Luviskol® VA 64 y el Luviskol® VA 73, en cada caso polímeros de vinilpirrolidona-acetato de vinilo, son polímeros no iónicos especialmente preferidos.

35 Los polímeros de ésteres vinílicos son polímeros, que pueden obtenerse a partir de ésteres vinílicos y, como eslabón fundamental de su macromolécula, tienen el grupo de la fórmula (II)

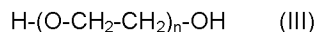


40 Entre ellos, los polímeros de acetato de vinilo (R = CH<sub>3</sub>) son los que tienen mayor importancia industrial (técnica),

siendo sus representantes más destacados con diferencia los poli(acetatos de vinilo).

La polimerización de los ésteres de vinilo se realiza por radicales con arreglo a diversos procedimientos (polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, polimerización en masa). Los copolímeros de acetato de vinilo con vinilpirrolidona contienen unidades de monómeros de las fórmulas (I) y (II).

Otros polímeros solubles en agua apropiados son los polietilenglicoles (poli(óxidos de etileno)), cuya abreviatura habitual es PEG. Los PEG son polímeros de etilenglicol, que se ajustan a la fórmula general (III)



en la que n puede adoptar valores entre 5 y  $> 100.000$ .

Los PEG se obtienen industrialmente por polimerización aniónica con apertura de anillo del óxido de etileno (oxirano) normalmente en presencia de pequeñas cantidades de agua. Según el método de ejecutar la reacción tienen pesos moleculares comprendidos aprox. entre 200 y 5000000 g/mol, que equivalen a grados de polimerización comprendidos aprox. entre 5 y  $> 100000$ .

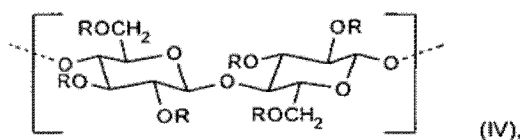
Los productos con pesos moleculares aprox.  $< 25000$  g/mol son líquidos a temperatura ambiente y se denominan polietilenglicoles propiamente dichos, abreviatura: PEG. Estos PEG de cadena corta pueden añadirse como plastificantes en especial a otros polímeros solubles en agua, p.ej. alcoholes polivinílicos o éteres de celulosa. Los polietilenglicoles sólidos a temperatura ambiente, utilizables según la invención se denominan poli(óxidos de etileno), abreviado por PEOX. Los poli(óxidos de etileno) de peso molecular elevado poseen una concentración extraordinariamente baja de grupos terminales hidroxilo y por ello presentan propiedades de glicol muy débiles.

Es también apropiada como material para el artículo moldeado según la invención la gelatina, utilizándose esta con preferencia junto con otros polímeros. La gelatina es un polipéptido (peso molecular aprox. de 15.000 a  $> 250.000$  g/mol), que se obtiene principalmente por hidrólisis en condiciones ácidas o alcalinas del colágeno existente en la piel y los huesos de los animales. La composición de aminoácidos de la gelatina coincide prácticamente con la del colágeno, a partir del cual se haya obtenido, variando en función de su procedencia. La utilización de la gelatina como material de vaina soluble en agua está extraordinariamente generalizada en especial en farmacia, en forma de cápsulas de gelatina dura o blanda. En forma de láminas, la gelatina en general se emplea poco debido a su precio elevado, si se compara con los polímeros mencionados previamente.

Otros polímeros solubles en agua apropiados según la invención se describen seguidamente:

éteres de celulosa, como la hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, que son productos comerciales que se suministran por ejemplo con las marcas Culminal<sup>®</sup> y Benecel<sup>®</sup> (AQUALON).

Los éteres de celulosa se ajustan a la fórmula general (IV),



en la que R significa H o un resto alquilo, alquenoilo, alquinoilo, arilo o alquilarilo. En los productos preferidos, R de la fórmula (III) significa por lo menos un resto  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  o  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ . Los éteres de celulosa se fabrican industrialmente por eterificación de la celulosa alcalina (p.ej. con óxido de etileno). Los éteres de celulosa se caracterizan por su grado de sustitución medio DS o por su grado de sustitución molar MS, que indican cuantos grupos hidroxilo de una unidad de glucosa anhidra de la celulosa han reaccionado con el reactivo de eterificación o bien cuantos moles del reactivo de eterificación se han insertado en promedio en una unidad de glucosa anhidra. Las hidroxietilcelulosa son solubles en agua a partir de un DS de aprox. 0,6 o de un MS de aprox. 1. Las hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas comerciales tienen grados de sustitución comprendidos entre 0,85 y 1,35 (DS) o entre 1,5 y 3 (MS). Las hidroxietil- y -propilcelulosas se comercializan en forma de polvos amarillentos-blancos, inodoros e insípidos, con grados de polimerización muy distintos. Las hidroxietil- y -propilcelulosas son solubles en agua fría y caliente y en algunos disolventes orgánicos (acuosos), pero son insolubles en la mayoría de disolventes orgánicos (anhídros); sus soluciones acuosas son relativamente indiferentes a los cambios del pH o la adición de electrolitos.

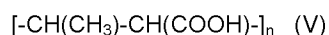
Los artículos moldeados preferidos de la invención están caracterizados porque contienen hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) con un grado de sustitución (número promedio de grupos metoxi por unidad de glucosa anhidra de la celulosa) de 1,0 a 2,0, con preferencia de 1,4 a 1,9, y un sustitución molar (número promedio de grupos hidroxilo por unidad de glucosa anhidra de la celulosa) de 0,1 a 0,3, con preferencia de 0,15 a 0,25. Otros polímeros apropiados según la invención son los anfopolímeros solubles en agua. Se entiende por el término genérico de anfopolímeros

los polímeros anfóteros, es decir, polímeros que en su molécula llevan grupos amino libres y también grupos COOH- o -SO<sub>3</sub>H libres y son capaces de formar sales internas, los polímeros bipolares (zwitteriónicos), que en su molécula llevan grupos amonio cuaternario y grupos COOH- o -SO<sub>3</sub>H, y aquellos polímeros que contienen grupos COOH- o -SO<sub>3</sub>H y grupos amonio cuaternario. Un ejemplo de anfopolímero utilizable según la invención es la resina acrílica

5 suministrada con la marca Amphomer<sup>®</sup>, que es un copolímero de metacrilato de tert-butilaminoetilo, N-(1,1,3,3-tetrametilbutil)acrilamida y dos o más monómeros elegidos entre el grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres simples. Los anfopolímeros también preferidos están formados por ácidos carboxílicos insaturados (p.ej. ácido acrílico y metacrílico), ácidos carboxílicos insaturados derivatizados con cationes (p.ej. el cloruro de acrilamidopropil-trimetil-amonio) y eventualmente otros monómeros iónicos o no iónicos. Son anfopolímeros especialmente preferidos según la invención los terpolímeros de ácido acrílico, acrilato de metilo y cloruro de metacrilamidopropiltrimonio, que son productos comerciales que se suministran por ejemplo con la marca Merquat<sup>®</sup> 2001 N. Otros polímeros anfóteros apropiados son por ejemplo los copolímeros de octilacrilamida/metacrilato de metilo/metacrilato tert-butilaminoetilo/metacrilato de 2-hidroxipropilo, que se suministran con las marcas Amphomer<sup>®</sup> y Amphomer<sup>®</sup> IV-71 (DELFT NATIONAL).

15 Son polímeros aniónicos solubles en agua, apropiados según la invención entre otros:

- los copolímeros de acetato de vinilo/ácido crotonico, que son productos comerciales suministrados por ejemplo con las marcas Resyn<sup>®</sup> (NATIONAL STARCH), Luviset<sup>®</sup> (BASF) y Gafset<sup>®</sup> (GAF); además de las unidades de monómeros de la fórmula (II) mencionada previamente, estos polímeros tienen también unidades de monómeros de la fórmula general (V):



25 - los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato de vinilo que son productos comerciales suministrados por ejemplo con la marca Luviflex<sup>®</sup> (BASF). Un polímero preferido es el terpolímero de vinilpirrolidona/acrilato suministrado con la marca Luviflex<sup>®</sup> VBM-35 (BASF);

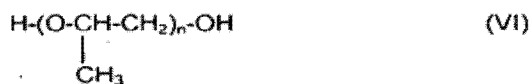
- los terpolímeros de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-tert-butilacrilamida, que se suministra por ejemplo con la marca Ultrahold<sup>®</sup> strong (BASF);

30 - los polímeros de injerto de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, solos o mezclados, copolimerizados con ácido crotonico, ácido acrílico o ácido metacrílico con poli(óxidos de alquilenos) y/o polialquilenglicoles.

35 Estos polímeros injertados de ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, solos o en forma de mezcla con otros compuestos copolimerizables, sobre polialquilenglicoles se obtienen por polimerización con calor en fase homogénea, de modo que los polialquilenglicoles se introducen con agitación en los monómeros de los ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, en presencia de un compuesto generador de radicales.

40 Como ésteres vinílicos apropiados han dado buenos resultados por ejemplo el acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo y como ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico han dado buenos resultados aquellos, que pueden obtenerse por reacción con alcoholes alifáticos de peso molecular bajo, es decir, en especial con el etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, 2-metil-2-butanol, 2-metil-1-butanol, 1-hexanol.

Los polipropilenglicoles (abreviatura: PPG) son polímeros de propilenglicol, que se ajustan a la fórmula general (VI):



50 en la que n puede adoptar valores entre 1 (propilenglicol) y varios millares. Son importantes desde el punto de vista industrial en especial el di-, tri- y tetrapropilenglicol, es decir, aquellos compuestos de la fórmula (VI), en los que n = 2, 3 y 4.

55 Pueden utilizarse en especial los copolímeros de acetato de vinilo injertados sobre polietilenglicoles y los polímeros de acetato de vinilo y ácido crotonico injertados sobre polietilenglicoles.

- los copolímeros injertados y reticulados por copolimerización de

- i) por lo menos un monómero de tipo no iónico,
- ii) por lo menos un monómero de tipo iónico,

- iii) polietilenglicol y
- iv) y un reticulante.

El polietilenglicol empleado tiene un peso molecular entre 200 y varios millones, con preferencia entre 300 y 30.000.

5 Los monómeros no iónicos pueden ser de tipos muy distintos y entre ellos son preferidos los siguientes: el acetato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de alilo, laurato de alilo, maleato de dietilo, acetato de alilo, metacrilato de metilo, éter de cetilvinilo, éter de estearilvinilo y 1-hexeno.

10 Los monómeros no iónicos pueden ser igualmente de tipos muy distintos, entre ellos forman parte de los polímeros injertados con preferencia especial el ácido crotonico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido acrílico y ácido metacrílico.

15 Como reticulantes se emplean con preferencia el dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo, orto-, meta- y para-divinilbenceno, tetraaliloxietano y las polialilsacarosas que tienen de 2 a 5 grupos alilo por molécula de sacarosa.

Los copolímeros injertados y reticulados recién descritos están formados con preferencia por:

20 i) del 5 al 85 % en peso por lo menos de un monómero de tipo no iónico, ii) 3 al 80 % en peso por lo menos de un monómero de tipo iónico,  
 iii) del 2 al 50 % en peso, con preferencia del 5 al 30 % en peso de polietilenglicol y  
 iv) del 0,1 al 8 % en peso de un reticulante,  
 el porcentaje del reticulante dependerá de los pesos totales de i), ii) y iii);

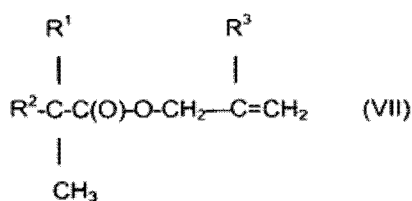
25 - los copolímeros obtenidos por copolimerización de por lo menos un monómero de cada uno de los tres grupos siguientes:

30 i) los ésteres de alcoholes insaturados y ácidos carboxílicos insaturados de cadena corta y/o los ésteres de alcoholes saturados de cadena corta y ácidos carboxílicos insaturados,  
 ii) los ácidos carboxílicos insaturados,  
 iii) los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y alcoholes insaturados y/o los ésteres de ácidos carboxílicos del grupo ii) con alcoholes C<sub>8-18</sub> saturados o insaturados, de cadena lineal o ramificada.

35 Se entiende por ácidos carboxílicos o alcoholes de cadena corta lo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, pudiendo las cadenas hidrocarbonadas de estos compuestos estar interrumpidas por heterogrupos bivalentes, por ejemplo -O-, -NH-, -S-.

- los terpolímeros de ácido crotonico, acetato de vinilo y un éster de alilo o metalilo.

40 Estos terpolímeros contienen unidades de monómeros de las fórmulas generales (II) y (IV) (ver más arriba) y unidades de monómeros de uno o varios ésteres de alilo o metalilo de la fórmula (VII):



45 en la que R<sup>3</sup> significa -H o -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> significa -CH<sub>3</sub> o -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y R<sup>1</sup> significa -CH<sub>3</sub> o un resto alquilo C<sub>1-6</sub> saturado lineal o ramificado y la suma de los átomos de carbono de los restos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> es con preferencia de 7, 6, 5, 4, 3 ó 2.

50 Los terpolímeros mencionados previamente se obtienen con preferencia por copolimerización del 7 al 12 % en peso de ácido crotonico, del 65 al 86 % en peso, con preferencia del 71 al 83 % en peso de acetato de vinilo y del 8 al 20 % en peso, con preferencia del 10 al 17 % en peso de ésteres de alilo o metalilo de la fórmula (VII).

- los tetra- y pentapolímeros de

55 i) ácido crotonico o ácido aliloxiacético  
 ii) acetato de vinilo o propionato de vinilo  
 iii) ésteres de alilo o metalilo ramificados  
 iv) éteres de vinilo, ésteres de vinilo y ésteres de alilo o metalilo lineales

- los copolímeros de ácido crotonico con uno o varios monómeros elegidos entre el grupo formado por el etileno,

vinilbenceno, éter de vinilmetilo, acrilamida y sus sales solubles en agua

- los terpolímeros de acetato de vinilo, ácido crotonico y ésteres vinílicos de un ácido monocarboxílico alifático saturado ramificado.

5 Otros polímeros que pueden utilizarse con preferencia son los polímeros catiónicos. Entre los polímeros catiónicos son preferidos los polímeros catiónicos permanentes. Se denominan "catiónicos permanentes" según la invención los polímeros que, con independencia del pH, tienen un grupo catiónico. Son por lo general polímeros que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario, por ejemplo en forma de un grupo amonio.

10 Son polímeros catiónicos preferidos por ejemplo:

- los derivados de celulosa cuaternarios, por ejemplo los productos comerciales suministrados con los nombres de Celquat® y Polymer JR®. Los compuestos Celquat® H 100, Celquat® L 200 y Polymer JR® 400 son derivados de celulosa cuaternarios preferidos,

- los polisiloxanos con grupos cuaternarios, por ejemplo los productos comerciales Q2-7224 (fabricante: Dow Corning; una trimetilsililamodimeticona estabilizada), Dow Corning® 929 Emulsion (que contiene una silicona modificada con hidroxilamino, que se denomina también amodimeticona), SM-2059 (fabricante: General Electric), SLM-55067 (fabricante: Wacker) también Abil®-Quat 3270 y 3272 (fabricante: Th. Goldschmidt; polidimetilsiloxano dicuaternario, Quaternium-80),

20 - los derivados catiónicos de guar, en especial los productos comerciales suministrados con el nombre de Cosmedia® Guar y Jaguar®,

- las sales de dimetildialilamonio polímeras y sus copolímeros con ésteres y amidas de ácido acrílico y ácido metacrílico. Son ejemplos de tales polímeros catiónicos los productos comerciales que llevan los nombres de Merquat® 100 (poli(cloruro de dimetildialilamonio)) y Merquat® 550 (copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida),

25 - los copolímeros de vinilpirrolidona con derivados cuaternarios de acrilatos o de metacrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo con sulfato de dietilo de copolímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoetilo. Estos compuestos son productos comerciales que se suministran con el nombre de Gafquat® 734 y Gafquat® 755,

30 - los copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metovinilimidazolio, que son productos comerciales que se suministran con el nombre de Luviquat®,

- el alcohol polivinílico cuaternizado, así como los polímeros conocidos con las denominaciones siguientes:

35 - Polyquaternium 2,  
- Polyquaternium 17,  
- Polyquaternium 18 y  
- Polyquaternium 27

40 que tienen átomos de nitrógeno cuaternario en las cadenas principales de los polímeros.

Los polímeros catiónicos preferidos según la invención son derivados cuaternizados de la celulosa y polímeros de sales de dimetildialilamonio y sus copolímeros. Los derivados catiónicos de la celulosa, en especial el producto comercial Polymer® JR 400, son polímeros catiónicos muy especialmente preferidos.

45 El material de los artículos moldeados (o el material de las láminas) además de agua puede contener como componentes adicionales polímeros solubles en agua o polímeros dispersables en agua, que mejoran en especial la procesabilidad de los materiales de partida para fabricar la lámina. Cabe mencionar en especial los plastificantes y los separadores. Por otro lado pueden incorporarse también colorantes a la lámina, con el fin de lograr los efectos estéticos deseados.

Los agentes separadores apropiados, que se depositan con preferencia sobre las láminas acabadas y secas, son p.ej. el talco, el almidón o el almidón modificado (física, química y/o enzimáticamente. Las modificaciones químicas apropiadas son p.ej. la reticulación, la acetilación, la esterificación, la hidroxilación, la hidroxipropilación, la fosforilación. El agente separador con preferencia hidrófobo se pega en especial a la parte exterior de la lámina.

55 Por el tratamiento de las láminas con un separador pulverulento se puede evitar eficazmente el eventual pegado de dichas láminas, p.ej. como consecuencia del almacenaje o de una humedad elevada del aire.

60 Como plastificantes pueden utilizarse según la invención en especial líquidos hidrófilos, de punto de ebullición elevada, aunque eventualmente pueden utilizarse también compuestos sólidos a temperatura ambiente en forma de solución, dispersión o masa fundida. Los plastificantes especialmente preferidos pertenecen al grupo del glicol, di-,

tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona-, deca-, undeca-, dodecaetilenglicol, glicerina, neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritrita, mono-, di-, triglicéridos, tensioactivos, en especial tensioactivos no iónicos, así como sus mezclas. Los plastificantes se emplean con preferencia en cantidades del 1 al 50 % en peso, con preferencia del 2 al 40 % en peso, en especial del 5 al 30 % en peso, porcentajes referidos al peso total del artículo moldeado.

El etilenglicol (1,2-etanodiol, "glicol") es un líquido incoloro, viscoso, de sabor dulce, muy higroscópico, miscible en agua, alcoholes y acetona, que tiene una densidad de 1,13. El punto de solidificación del etilenglicol es de -11,5°C, su punto de ebullición es de 198°C. Industrialmente se obtiene el etilenglicol a partir de óxido de etileno por calentamiento con agua a presión. Los procedimientos de fabricación prometedores se basan en la acetoxilación del etileno y posterior hidrólisis o bien en las reacciones del gas de síntesis.

El dietilenglicol (2,2'-oxidietanol, diglicol),  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ , es un líquido incoloro, viscoso, higroscópico, de sabor dulce, que tiene una densidad de 1,12, funde a -6°C e hierve a 245°C. El diglicol es soluble en todas proporciones con el agua, alcoholes, éteres de glicol, cetonas, ésteres, cloroformo, pero no lo es con hidrocarburos ni aceites. El dietilenglicol, que en la práctica se llama brevemente diglicol, se obtiene a partir de óxido de etileno y etilenglicol (etoxilación) y es por ello el eslabón inicial de los polietilenglicoles (ver más arriba).

La glicerina es un líquido incoloro, transparente, viscoso, inodoro, higroscópico, de sabor dulce, que tiene una densidad de 1,261 y solidifica a 18,2°C. Primitivamente, la glicerina era solamente un producto secundario de la saponificación de las grasas, pero ahora se sintetiza industrialmente en grandes cantidades. La mayoría de procedimientos técnicos parten del propeno, que se procesa pasando por los productos intermedios cloruro de alilo y epiclorhidrina para obtener la glicerina. Otro procedimiento técnico consiste en la hidroxilación del alcohol alílico con peróxido de hidrógeno en contacto con  $\text{WO}_3$  pasando por el glícido.

El trimetilolpropano [TMP, etriol, ettriol, 1,1,1- tris(hidroximetil)propano] tiene la denominación química exacta de 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol y se comercializa en forma de masa incolora, higroscópica, con un punto de fusión de 57-59°C y un punto de ebullición de 160°C (7 hPa). Es soluble en agua, alcohol, acetona, pero insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos. La fabricación se realiza por reacción del formaldehído con butiraldehído en presencia de álcalis.

La pentaeritrita [2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, penta, PE] es un polvo cristalino blanco, de sabor dulzón, no es higroscópico ni inflamable, tiene una densidad de 1,399, un punto de fusión de 262°C y un punto de ebullición de 276°C (40 hPa). La pentaeritrita se disuelve fácilmente en agua hirviente, es menos soluble en alcohol e insoluble en benceno, tetraclorometano, éter, éter de petróleo. Industrialmente la pentaeritrita se fabrica a 15-45°C por reacción del formaldehído con acetaldehído en una solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o incluso NaOH. En primer lugar se realiza una reacción aldólica mixta, en la que el formaldehído como componente carbonilo reacciona con el acetaldehído como componente metileno. Debido a la gran actividad de carbonilo que tiene el formaldehído, la reacción del acetaldehído prácticamente no se realizaría por sí sola. Finalmente se somete el tris(hidroximetil)acetaldehído resultante a una reacción cruzada de Cannizzaro con formaldehído formándose la pentaeritrita y formiato.

Los mono-, di-, triglicéridos son ésteres de ácidos grasos, con preferencia de ácidos grasos de cadena larga, con glicerina; en función del tipo de glicérido se esterifican uno, dos o tres grupos OH de la glicerina. Como componentes ácido, con los que puede esterificarse la glicerina para obtener los mono-, di- o triglicéridos utilizables como plastificantes según la invención, se toman en consideración por ejemplo el ácido hexanoico (caproico), ácido heptanoico (enántico), ácido octanoico (caprílico), ácido nonanoico (pelargónico), ácido decanoico (cáprico), ácido undecanoico, etc. En el contexto de la presente invención es preferido el uso de ácidos grasos como el ácido dodecanoico (láurico), ácido tetradecanoico (mirístico), ácido hexadecanoico (palmitico), ácido octadecanoico (esteárico), ácido eicosanoico (aráquico), ácido docosanoico (behénico), ácido tetracosanoico (lignocérico), ácido hexacosanoico (cerotínico), ácido triacotanoico (melísico) así como los compuestos insaturados como el ácido 9c-hexadecenoico (palmitoleico), ácido 6c-octadecenoico (petroselinico), ácido 6t-octadecenoico (petroselaídico), ácido 9c-octadecenoico (oleico), ácido 9t-octadecenoico (elaídico), ácido 9c,12c-octadecadienoico (linoleico), ácido 9t,12t-octadecadienoico (linolaídico) y ácido 9c,12c,15c-octadecatienoico (linolénico). Por razones de coste pueden utilizarse también directamente los productos grasos nativos (triglicéridos) o productos grasos nativos modificados (grasas y aceites parcialmente hidrogenados). Como alternativa por disgregación de grasas y aceites nativos se pueden fabricar también mezclas de ácidos grasos y después separarse, después de lo cual las fracciones purificadas pueden convertirse de nuevo en mono-, di- o triglicéridos. Los ácidos que en este caso se esterifican con la glicerina son en especial los ácidos grasos de aceite de coco (aprox. 6 % en peso de  $\text{C}_8$ , 6 % en peso de  $\text{C}_{10}$ , 48 % en peso de  $\text{C}_{12}$ , 18 % en peso de  $\text{C}_{14}$ , 10 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 8 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 1 % en peso de  $\text{C}_{18}$ ), ácidos grasos de aceite de palmiste (aprox. 4 % en peso de  $\text{C}_8$ , 5 % en peso de  $\text{C}_{10}$ , 50 % en peso de  $\text{C}_{12}$ , 15 % en peso de  $\text{C}_{14}$ , 7 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 15 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 1 % en peso de  $\text{C}_{18}$ ), ácidos grasos de sebo (aprox. 3 % en peso de  $\text{C}_{14}$ , 26 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{17}$ , 17 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 44 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 3 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 1 % en peso de  $\text{C}_{18}$ ), ácidos grasos de sebo hidrogenados (aprox. 2 % en peso de  $\text{C}_{14}$ , 28 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{17}$ , 63 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 1 % en peso de  $\text{C}_{18}$ ), ácido oleico industrial (aprox. 1 % en peso de  $\text{C}_{12}$ , 3 % en peso de  $\text{C}_{14}$ , 5 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 6 % en peso de  $\text{C}_{16}$ , 1 % en peso de  $\text{C}_{17}$ , 2 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 70 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 10 % en peso de  $\text{C}_{18}$ , 0,5 % en peso de  $\text{C}_{18}$ ), ácidos palmitico/esteárico industriales

(aprox. 1 % en peso de C<sub>12</sub>, 2 % en peso de C<sub>14</sub>, 45 % en peso de C<sub>16</sub>, 2 % en peso de C<sub>17</sub>, 47 % en peso de C<sub>18</sub>, 1 % en peso de C<sub>18</sub>) y ácidos grasos de soja (aprox. 2 % en peso de C<sub>14</sub>, 15 % en peso de C<sub>16</sub>, 5 % en peso de C<sub>18</sub>, 25 % en peso de C<sub>18</sub>, 45 % en peso de C<sub>18</sub>, 7 % en peso de C<sub>18</sub>).

- 5 Como plastificantes adicionales se toman en consideración los tensioactivos, en especial los tensioactivos no iónicos. Como tensioactivos no iónicos se emplean con preferencia los alcoholes alcoxilados, con mayor ventaja etoxilados, en especial primarios, que tienen con preferencia de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o, con preferencia, ramificado con metilo en posición 2, o bien puede estar formado por una mezcla de restos lineales y ramificados con metilo, de modo que habitualmente estará presente en forma de oxoalcohol. Sin embargo son especialmente preferidos los etoxilatos de alcoholes que tienen restos lineales, obtenidos a partir de alcoholes de origen natural que tienen de 12 a 18 átomos de C, p.ej. a partir de alcoholes grasos de coco, de palma, de sebo o el alcohol oleílico y en promedio de 2 a 8 moles de EO por cada mol de alcohol. Entre los alcoholes etoxilados preferidos se encuentran por ejemplo los alcoholes C<sub>12-14</sub> que llevan 3 EO o 4 EO, los alcoholes C<sub>9-11</sub> con 7 EO, los alcoholes C<sub>13-15</sub> con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, los alcoholes C<sub>12-18</sub> con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, por ejemplo mezclas de alcoholes C<sub>12-14</sub> con 3 EO y alcoholes C<sub>12-18</sub> con 5 EO. Los grados de etoxilación indicados constituyen valores promedio estadísticos, que, para un producto concreto, pueden ser un número entero o fraccionario. Los etoxilatos de alcoholes preferidos tienen una distribución estrecha de homólogos (narrow range ethoxylates, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos pueden utilizarse también alcoholes grasos que tengan más de 12 moles de EO. Son ejemplos de ello los alcoholes grasos de sebo que llevan 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

- Se emplean como plastificantes con preferencia especial los tensioactivos no iónicos que tienen un punto de fusión superior a la temperatura ambiente. Por consiguiente, los artículos moldeados preferidos se caracterizan porque como plastificantes se emplean tensioactivo(s) no iónico(s) de un punto de fusión superior a 20°C, con preferencia superior a 25°C, con preferencia especial entre 25 y 60°C y en especial entre 26,6 y 43,3°C.

- Los tensioactivos no iónicos apropiados, que tienen puntos de fusión o de reblandecimiento dentro del intervalo de temperaturas indicado son por ejemplo los tensioactivos no iónicos de espumación débil, que a temperatura ambiente pueden ser sólidos o muy viscosos. Si se emplean tensioactivos no iónicos muy viscosos a temperatura ambiente, entonces es preferido que estos tengan una viscosidad superior a 20 Pas, con preferencia superior a 35 Pas y en especial superior a 40 Pas. Son también preferidos los tensioactivos no iónicos, que a temperatura ambiente tienen una consistencia cerosa.

- Los tensioactivos no iónicos a utilizar, sólidos a temperatura ambiente, proceden con preferencia de los grupos de tensioactivos no iónicos alcoxilados, en especial de los alcoholes primarios etoxilados y las mezclas de estos tensioactivos con tensioactivos de estructura más compleja, como son los tensioactivos de tipo polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO).

- En una forma preferida de ejecución de la presente invención, el tensioactivo no iónico es un tensioactivo no iónico etoxilado de punto de fusión superior a temperatura ambiente, que se obtiene por reacción de un monohidroxialcohol o alquilfenol de 6 a 20 átomos de C con preferencia por lo menos con 12 moles de óxido de etileno, con preferencia especial por lo menos 15 moles, en especial por lo menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o de alquilfenol.

- Un tensioactivo no iónico, sólido a temperatura ambiente, que se empleará con preferencia especial se obtiene a partir de un alcohol graso de cadena lineal de 16 a 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16-20</sub>), con ventaja un alcohol C<sub>18</sub> y por lo menos 12 moles, con preferencia por lo menos 15 moles y en especial por lo menos 20 moles de óxido de etileno. Entre ellos son especialmente preferidos los denominados etoxilados de intervalo estrecho ("narrow range ethoxylates", ver más arriba).

- Por consiguiente, en los procedimientos especialmente preferidos de la invención se emplea(n) tensioactivo(s) no iónico(s) etoxilado(s) obtenido(s) a partir de monohidroxialcoholes C<sub>6-20</sub> o de (alquil C<sub>5-20</sub>)-fenoles o alcoholes grasos C<sub>16-20</sub> y más de 12 moles, con preferencia más de 15 moles y en especial más de 20 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol.

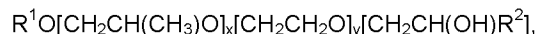
- El tensioactivo no iónico tiene además con preferencia unidades de óxido de propileno en su molécula. Estas unidades PO pueden alcanzar hasta el 25 % en peso, con preferencia especial hasta el 20 % en peso y en especial hasta el 15 % del peso total del tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos especialmente preferidos son monohidroxialcoholes o alquilfenoles etoxilados, que tienen además unidades de copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno. La porción de alcohol o de alquilfenol en la molécula de dicho tensioactivo no iónico puede llegar con preferencia a más del 30 % en peso, con preferencia especial más del 50 % en peso y en especial más del 70 % del peso total de dichos tensioactivos no iónicos.

- Otros tensioactivos no iónicos que se emplearán con preferencia especial, con puntos de fusión superiores a la temperatura ambiente, contienen del 40 al 70% de una mezcla de polímeros de bloques de polioxipropi-

leno/polioxietileno/polioxipropileno, formada por un 75 % en peso de un copolímero de bloques inverso de polioxietileno y polioxipropileno con 17 moles de óxido de etileno y 44 moles de óxido de propileno y un 25 % en peso de un copolímero de bloques de polioxietileno y polioxipropileno, iniciado con trimetilolpropano y que contiene 24 moles de óxido de etileno y 99 moles de óxido de propileno por cada mol de trimetilolpropano.

5

Otros tensioactivos no iónicos preferidos se ajustan a la fórmula:



- 10 en la que  $R^1$  significa un resto hidrocarburo alifático de 4 a 18 átomos de carbono, lineal o ramificado o mezclas de los mismos,  $R^2$  significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado de 2 a 24 átomos de carbono o mezclas de los mismos y  $x$  adopta valores entre 0,5 y 1,5, mientras que  $y$  tiene un valor por lo menos de 15.

- 15 Otros tensioactivos no iónicos que pueden utilizarse con preferencia son los tensioactivos no iónicos poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados de la fórmula



- 20 en la que  $R^1$  y  $R^2$  con independencia entre sí significan un resto hidrocarburo de 1 a 30 átomos de carbono, alifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado;  $R^3$  significa H o un resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo,  $x$  adopta valores entre 1 y 12, con preferencia entre 1 y 5. Si el valor de  $x$  es  $\geq 2$ , entonces cualquier  $R^3$  de la fórmula anterior podrá tener un significado diferente.  $R^1$  y  $R^2$  son con preferencia restos hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, de 6 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos los restos que tienen de 8 a 18 átomos de C. Son especialmente preferidos los restos  $R^3$  que significan H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ . Los valores especialmente preferidos de  $x$  se sitúan entre 1 y 20, en especial entre 6 y 15.

- 30 Tal como se ha descrito previamente, cada  $R^3$  de la fórmula anterior puede ser diferente, cuando  $x$  es  $\geq 2$ . De este modo puede variar la unidad óxido de alquileo del corchete. Por ejemplo, si  $x$  es igual a 3, el resto  $R^3$  podrá elegirse de modo que forme unidades óxido de etileno ( $R^3 = H$ ) u óxido de propileno ( $R^3 = CH_3$ ), que pueden disponerse sucesivamente en cualquier orden, por ejemplo (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) y (PO)(PO)(PO). El valor 3 de  $x$  se ha elegido a título ilustrativo, pero puede ser mucho mayor, con lo cual el abanico de variantes aumenta a medida que aumenta el valor de  $x$  e incluye por ejemplo un número grande de grupos (EO) combinado con un número menor de grupos (PO), o viceversa.

- 35 Los alcoholes poli(oxialquilados) de grupos terminales cerrados especialmente preferidos de la fórmula anterior tienen valores de  $k = 1$  y  $j = 1$ , de modo que la fórmula anterior se simplifica del modo siguiente



- 40 En esta última fórmula,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen los significados definidos anteriormente y  $x$  adopta números de 1 a 30, con preferencia de 1 a 20 y en especial de 6 a 18. Son tensioactivos especialmente preferidos aquellos, en los que los restos  $R^1$  y  $R^2$  tienen de 9 a 14 átomos de C,  $R^3$  significa H y  $x$  adopta valores de 6 a 15.

- 45 Otras sustancias que pueden utilizarse con preferencia como plastificantes pueden ser el carbonato de glicerina, propilenglicol y carbonato de propileno.

- 50 El carbonato de glicerina puede obtenerse por transesterificación del carbonato de etileno o del carbonato de dimetilo con glicerina, formándose como productos secundarios el etilenglicol o el metanol. Otro método de síntesis parte del glicidol (2,3-epoxi-1-propanol), que en presencia de catalizadores y con presión de  $CO_2$  se convierte en el carbonato de glicerina. El carbonato de glicerina es un líquido transparente, de viscosidad baja, que tiene una densidad de  $1,398 \text{ gcm}^{-3}$  y un punto de ebullición de  $125\text{-}130^\circ\text{C}$  (0,15 mbares).

- 55 Existen dos isómeros del propilenglicol, el 1,3-propanodiol y el 1,2-propanodiol. El 1,3-propanodiol (trimetilenglicol) es un líquido neutro, incoloro e inodoro, de sabor dulce, que tiene una densidad de 1,0597, punto de solidificación de  $-32^\circ\text{C}$  y punto de ebullición de  $214^\circ\text{C}$ . La obtención del 1,3-propanodiol se realiza a partir de la acroleína y agua y posterior hidrogenación catalítica.

- 60 Industrialmente mucho más importante es el 1,2-propanodiol (propilenglicol), que es un líquido aceitoso, incoloro, casi inodoro, que tiene una densidad de 1,0381, un punto de fusión de  $-60^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $188^\circ\text{C}$ . El 1,2-propanodiol se obtiene a partir del óxido de propileno por incorporación de agua.

- 65 El carbonato de propileno es un líquido transparente como el agua, de viscosidad baja, que tiene una densidad de  $1,21 \text{ gcm}^{-3}$ , un punto de fusión de  $-49^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $242^\circ\text{C}$ . El carbonato de propileno se obtiene también industrialmente a partir de óxido de propileno y  $CO_2$  a  $200^\circ\text{C}$  y 80 bares.

Como aditivos adicionales, que a temperatura ambiente se presentan con preferencia en forma sólida, son apropiados en especial los ácidos silícicos altamente dispersados. Se dispone de los ácidos silícicos pirogénicos, como el producto comercial Aerosil® y de ácidos silícicos precipitados. Los procedimientos especialmente preferidos de la invención están caracterizados porque como aditivos adicionales se utilizan uno o varios materiales del grupo formado por el ácido silícico (con preferencia altamente dispersado), polvos de dispersión, poliglicoles de peso molecular elevado, ácido esteárico y sales del ácido esteárico, y/o del grupo formado por las sales inorgánicas, por ejemplo el sulfato sódico, cloruro cálcico y/o del grupo de los formadores de inclusiones, como la urea, la ciclodextrina y/o del grupo de los absorbentes intensos (superabsorbentes), por ejemplo el ácido poliacrílico (con preferencia reticulado) y/o sus sales, por ejemplo el Cabloc 5066/CTF y sus mezclas.

Los artículos moldeados preferidos según la invención pueden contener colorantes. Los colorantes adecuados poseen una gran estabilidad al almacenaje, son inertes a los demás ingredientes del artículo moldeado y a la luz, no tienen una sustantividad (estabilidad) muy acusada frente artículos que contienen colorantes, por lo menos frente a los sustratos con los que entran indirecto con ellos, por ejemplo textiles, vidrio, cerámica o vajillas de plástico, de modo que no colorean a estos.

En el momento de elegir el colorante debería tenerse en cuenta que los colorantes deben tener una gran estabilidad al almacenaje y a la luz. Al mismo tiempo deberá tenerse en cuenta en el momento de elegir los colorantes apropiados que estos colorantes pueden tener diferentes estabilidades a la oxidación. En general se sabe que los colorantes insolubles en agua son más estables a la oxidación que los colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y por tanto también de la sensibilidad a la oxidación variará la concentración del colorante en los artículos moldeados. Para los colorantes fácilmente solubles en agua se elige normalmente una concentración comprendida entre algunos  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  % en peso, porcentajes referidos al peso total del artículo. En cambio, para el caso de los colorantes pigmentarios, preferidos en especial por su brillo, pero de todos modos menos solubles en agua, la concentración del colorante se situará normalmente entre algunos  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  % en peso, porcentajes referidos al peso total del artículo moldeado.

Son preferidos aquellos colorantes, que pueden destruirse por oxidación durante el proceso de lavado, así como las mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, también llamados tonalizadores azules. Ha demostrado ser ventajoso el uso de colorantes que son solubles en agua o en disolventes orgánicos volátiles a temperatura ambiente. Son apropiados por ejemplo los colorantes aniónicos, p.ej. los colorantes nitroso aniónicos.

Como blanqueantes ópticos, que pueden estar presentes en el artículo moldeado de la invención, son apropiados por ejemplo los derivados 1,3,5-triazinilo del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (ácido flavónico), 4,4'-diestireno-bifenileno, himecromo (metilumbeliferona), cumarina, dihidroquinolinona, 1,3-diaril-pirazolina, imida del ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol unidos a través de enlaces  $\text{CH}=\text{CH}$ , sistemas de bencisoxazol y bencimidazol y derivados de pireno sustituidos con heterociclos.

Los artículos moldeados de la invención, en especial las láminas (películas) de la invención no son materiales para envasar líquidos ni sólidos, bolsas de detergentes ni similares.

El artículo moldeado lleva sobre una cara una capa de adhesivo, que es con preferencia dispersable o soluble en agua, dicha capa adhesiva contiene un polímero adhesivo a temperatura ambiente por presión y/o por presencia de humedad. Es preferido que dicha capa adhesiva contenga una sustancia con poder limpiador, dicha sustancia estará con preferencia dispersada en el polímero.

Según una forma preferida de ejecución, los componentes detergente o producto de limpieza presentes en la capa adhesiva se presentan con preferencia en forma de líquidos viscosos, en especial en forma de gel y/o en forma de partículas sólidas, estará presente en especial un blanqueante activo en la luz diurna y basado con preferencia en  $\text{TiO}_2$ . Si los componentes detergente o producto de limpieza se hallan con preferencia en un estado viscoso, entonces podrán contribuir a la pegajosidad deseada entre la superficie del sustrato y el artículo moldeado, con el fin de fomentar la adherencia del artículo moldeado sobre la mancha.

Un líquido viscoso apropiado, p.ej. una pasta, un gel o una solución puede tener con preferencia una viscosidad aprox. de 200 a 1.000.000 cps para velocidades de cizallamiento bajas (menos de un 1/s). La viscosidad puede situarse con preferencia entre 100.000 y 800.000 cps y con mayor preferencia entre 400.000 y 600.000 cps.

Puede formarse un gel apropiado a partir de agentes gelificantes ya conocidos. El gelificante puede ser p.ej. un polímero capaz de hincharse. Los gelificantes apropiados para el uso en la presente invención pueden ser p.ej. el carboxipolimetileno, carboximetilcelulosa, carboxipropil-celulosa, poloxámero, carragenano, Veegum, polímeros carboxivinílicos y gomas naturales, como la goma caraya, goma xantano, goma arábiga, goma tragacanto y mezclas de los mismos. Las composiciones apropiadas de gel contienen también con preferencia agua, p.ej. en una cantidad del 0,1% al 95%, porcentaje referido al peso total del gel.

- Al gel puede añadirse también por ejemplo un regulador del pH. Los materiales adecuados para ello incluyen al bicarbonato sódico, fosfato sódico, hidróxido sódico, hidróxido amónico, estanoato sódico, trietanolamina, ácido cítrico, ácido clorhídrico, citrato sódico y combinaciones de los mismos. Los reguladores del pH pueden añadirse en una cantidad tal, que ajusten el pH de la composición del gen p.ej. entre 3 y 12, con preferencia entre 4 y 10, en especial entre 5 y 9. Los reguladores de pH pueden estar presentes p.ej. en una cantidad aprox. del 0.01 % al 15% y con preferencia del 0,05% al 5% del peso de la sustancia.
- Un gel apropiado pueden tener ya de por sí una fuerza adhesiva suficiente, pero a pesar de ello pueden incluirse en el recubrimiento otros gelificantes o adhesivos adicionales que intensifiquen la adherencia sobre el material textil.
- Dado que el artículo moldeado de la invención lleva una capa adhesiva, esta capa adhesiva estará provista con preferencia de una película protectora sólida, arrancable, lo cual constituyen una forma preferida de ejecución.
- En una forma preferida de ejecución, un artículo moldeado adecuado tiene un grosor inferior a 3000 µm, de modo más ventajoso inferior a 2000 µm, en especial inferior a 1000 µm.
- El grosor de un artículo moldeado adecuado puede situarse p.ej. aprox. en 500-900 µm, pero puede ser inferior a 500 µm y situarse por ejemplo entre 5 y 450 µm.
- Los grosores preferidos de las láminas se sitúan en especial en valores p.ej. de < 400 µm, < 300 µm, < 200 µm o incluso menores < 100 µm. Son también posibles grosores p.ej. de < 80 µm, < 60 µm o < 40 µm.
- Los grosores mínimos posibles pueden situarse por ejemplo en valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 µm. Son también posibles grosores mínimos p.ej. de 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ó 50 µm, incluso valores de por lo menos 60, 70, 80, 90, 100, 150 ó 200 µm.
- Por consiguiente, una lámina de la invención puede tener p.ej. un grosor de 3 a < 200 µm o p.ej. de 20 a < 80 µm, para citar solo 2 ejemplos.
- Las dimensiones de longitud-anchura de un artículo moldeado preferido en forma de tira, de hoja, de disco o de cinta, por ejemplo en especial una película o lámina, (con independencia entre sí) pueden situarse en:
- (a) en longitud con preferencia de 1 cm a 30 cm, con mayor ventaja de 2 cm a 20 cm, de modo todavía más ventajoso de 3 cm a 15 cm, en especial de 4 cm a 10 cm,
- (b) en anchura con preferencia de 1 cm a 25 cm, con mayor ventaja de 2 cm a 20 cm, de modo todavía más ventajoso de 3 cm a 15 cm, en especial de 4 cm a 10 cm.
- La longitud mínima de la lámina puede situarse también en 5, 6, 7 ó 8 cm. La anchura mínima de la lámina puede situarse también en 5, 6, 7 ó 8 cm.
- La lámina puede ser p.ej. rectangular, cuadrada, redonda u ovalada. Pero puede adoptar también cualquier otra forma, p.ej. de corazón, de número o de letra.
- El artículo moldeado puede fabricarse por cualquier procedimiento conocido. Puede fabricarse p.ej. una lámina de la invención por diversos procedimientos conocidos de fabricación de láminas. La lámina puede fabricarse con preferencia por un procedimiento de soplado o de colada. Son también posibles procedimientos como la extrusión y otros procedimientos.
- Según otra forma preferida de ejecución, el recipiente dispensador es un recipiente flexible o inflexible, con preferencia que puede cerrarse de nuevo, que envuelve por lo menos parcialmente al artículo moldeado, con preferencia una caja (box), una bolsa o un sobre, es en especial un dispensador dosificador. Un dispensador dosificador permite tomar porciones del artículo moldeado, con preferencia una lámina.
- El recipiente puede diseñarse de manera que en su interior se aloje únicamente un solo artículo moldeado. El recipiente puede diseñarse también de manera que en su interior se alojen varios artículos moldeados. Finalmente, el recipiente puede diseñarse de manera que en su interior se alojen varios artículos moldeados, pero los distintos artículos moldeados están alojados a su vez en distintos recipientes. Que un artículo moldeado esté alojado dentro de un recipiente significa en el sentido de esta invención que el recipiente envuelve al artículo moldeado por lo menos parcialmente, pero en especial por completo.
- El recipiente dispensador puede ser un recipiente de cualquier tipo que se desee, apropiado para alojar y/o contener por lo menos parcialmente un artículo moldeado de forma de lámina.
- El recipiente puede fabricarse con un material flexible, semirrígido o de forma estable.

Un recipiente de forma estable tiene la ventaja de proteger de acciones mecánicas los artículos moldeados en forma de lámina, sobre todo si son frágiles, e de impedir el consiguiente deterioro.

- 5 Para impedir el hinchamiento o una activación fortuita del artículo moldeado en forma de lámina, el recipiente se diseña con preferencia para que sea impermeable al vapor de agua.

Para impedir la emisión fortuita de sustancias, por ejemplo aromas, de los artículos moldeados en forma de láminas, el recipiente estará diseñado con preferencia para que sea estanco a los aromas.

- 10 En otra forma preferida de ejecución de la invención está previsto que el recipiente esté provisto de mecanismos que impidan que los niños puedan abrirlo, con el fin de evitar un contacto fortuito de los niños con los artículos moldeados en forma de láminas. Están previstos en especial en el recipiente de la invención dispositivos de dosificación y extracción de los artículos moldeados en forma de láminas.

- 15 Un recipiente flexible puede ser p.ej. una bolsa de envase, por ejemplo una bolsa plana, una bolsa de bordes sellados, una bolsa con fondo, doble bolsa, bolsa de volumen o una bolsa tubular, p.ej. una bolsa de material mixto multicapa, en forma de lámina y flexible, la bolsa presentará con preferencia un auxiliar de apertura, p.ej. una tira arrancable o una entalladura de rasgado.

- 20 Es también imaginable disponer los artículos moldeados de tipo lámina individual o colectivamente dentro de un recipiente flexible.

- 25 Los artículos moldeados de tipo lámina envasados en uno o varios recipientes flexibles pueden preverse para la utilización en dispensadores de cinta o de hojas.

- 30 El recipiente dispensador puede contener una bobina o ser una bobina. El artículo moldeado flexible en forma de tira, hoja, disco o cinta puede estar enrollado, pues, en una bobina, en tal caso, el artículo moldeado está provisto con preferencia de puntos o líneas de separación que permitan su extracción en porciones. Estos recipientes dispensadores ya son conocidos por ejemplo por el sector de las bobinas de cinta adhesiva. Las bobinas de cinta adhesiva pertenecen al grupo general de dispensadores de cinta. Todos los dispensadores de cinta pueden ser apropiados como recipientes dispensadores.

- 35 Si el recipiente dispensador contiene, pues, una bobina, y es con preferencia un dispensador de cinta, estando el artículo moldeado provisto en especial de líneas de separación para la extracción de porciones, entonces esta sería una forma preferida de ejecución.

- 40 Para generar trozos de la cinta son también útiles los dispositivos llamados desbobinadores, que permiten desenrollar la cinta de una bobina y cortarla en una cuchilla. Una vez el extremo libre de la cinta ha alcanzado la longitud deseada, entonces se corta la cinta en la cuchilla. En estos dispositivos, el usuario determina la longitud de la cinta a corta, ya que el mismo desenrolla la cinta y después la corta. Para cortarla tiene que colocar el extremo de la cinta sobre la cuchilla, normalmente una cuchilla en forma de dientes de sierra, de modo que pueda actuar sobre la cinta. Estos y otros dispensadores de cintas similares pueden utilizarse con ventaja según la invención.

- 45 Son especialmente preferidos los dispensadores de cinta rellenables, en los que puede introducirse de nuevo una bobina de cinta.

- 50 Son también especialmente apropiados p.ej. los dispensadores de cinta ya conocidos del sector de los dispensadores de cinta correctora (rodillos de transferencia de película). Si el recipiente dispensador de la invención es un rodillo de transferencia de película, entonces esta es una forma preferida de ejecución.

- 55 En los dispensadores de cinta en cuestión se alojan dentro de una carcasa las bobinas de alimentación y recepción, que giran sobre ejes paralelos, la bobina de alimentación está conectada con la bobina de recepción mediante un embrague de fricción. La carcasa puede dimensionarse de manera que el usuario pueda sujetarla en su mano o puede formar un cartucho, que se introduce en una carcasa reutilizable exterior. Una sección de la cinta, que se extiende entre las bobinas, se saca fuera de la carcasa y en forma de una punta, que tiene un borde relativamente puntiagudo, que se emplea para presionar la cinta contra aquella superficie, sobre la que tiene que colocarse la cinta que contiene el detergente o producto de limpieza. La cinta consta de una cinta soporte, por ejemplo de plástico o papel, una de cuyas caras lleva un recubrimiento de una mezcla que contiene detergente o producto de limpieza, dicho recubrimiento está colocado sobre la cara exterior de la cinta soporte cuando se desplaza alrededor de la punta. Durante el uso se sujeta el dispensador con la mano y la punta se presiona sobre la superficie de modo que su canto presiones la cinta a lo largo de toda la anchura de la cinta contra la superficie.

- 65 La mezcla que contiene como ingrediente detergente o producto de limpieza tiene propiedades adhesivas y sobre el textil tiene una capacidad adhesiva mayor que sobre su cinta soporte, de modo que cuando la punta se desplaza

transversalmente sobre la superficie textil en una dirección, que es perpendicular al canto de la punta, dicha punta se desliza con respecto a la cinta soporte, lo cual se traduce en que se saca cinta de la bobina de alimentación. El consiguiente giro de la bobina de alimentación provoca al mismo tiempo el giro de la bobina de recepción, de modo que en la cinta se mantiene una tensión fundamentalmente constante y sobre la bobina de recepción se enrolla la cinta usada, de la que se ha desprendido la punta y cuyo recubrimiento, formado por una mezcla de ingrediente detergente o producto de limpieza, se ha depositado sobre la superficie textil. De este modo se deposita sobre el textil una tira continua de la mezcla que contiene el ingrediente detergente o producto de limpieza, esta tira tiene una longitud que equivale a la distancia que ha recorrido la punta del dispensador en su desplazamiento.

Este principio puede aplicarse con ventaja en la presente invención. En este caso se trata de un dispensador de cinta de detergente o producto de limpieza, con el que se puede aplicar sobre una superficie una mezcla de detergente o producto de limpieza en forma de película. La mezcla que contiene el detergente o producto de limpieza sobre la cinta soporte es en este caso el artículo moldeado de la invención.

El rodillo para la transferencia de un detergente o producto de limpieza, depositado sobre una cinta soporte en forma de película, sobre el material textil es un objeto preferido de la invención. El rodillo sirve para la transferencia de una película de una lámina soporte a un sustrato. Estos dispositivos tienen en común que la película se transfiera al sustrato por contacto de presión del cabezal aplicador del dispositivo y el sustrato y la lámina soporte que ha soltado la película se enrolla sobre la bobina de recogida.

Son también útiles los recipientes o cajas dispensadores de hojas o tiras. Son dispositivos que contienen un montón de hojas, tiras o láminas, etc. y comprenden también un auxiliar dosificador o dispensador de hojas, tiras o láminas.

Este montón está dispuesto con preferencia de modo que, cuando entrega la hoja superior, la hoja situada debajo queda dirigida de manera que pueda extraerse seguidamente sin dificultad. Por ej., en estos dispositivos con ranura dispensadora, una vez se ha extraído la hoja superior, se adelanta la siguiente hoja hasta el punto de que sobresale de la ranura dispensadora y puede extraerse con facilidad.

Puede ser p.ej. un bloc (pliego) de láminas, todas ellas tienen una capa de material polimérico flexible, que puede estar dotada en una segunda zona terminal de un recubrimiento de material autoadhesivo reposicionable, mientras que a lo largo de su primera zona terminal reconocible visualmente en el montón están libres de adhesivo, los extremos contiguos de las hojas están dispuestos uno encima del otro y el primer extremo y el segundo extremo de hojas sucesivas están dispuestos de forma contigua. El montón puede alojarse dentro de una cámara, que en parte está delimitada en la pared superior por una ranura, a través de la cual sale hacia fuera la primera zona del extremo de la hoja superior. Por el movimiento relativo entre la pared superior y la hoja superior se consigue que, al sacar la hoja superior por la ranura, dicha ranura se posicione en la siguiente zona de la hoja hasta su segundo extremo, mientras se extraen las zonas sucesivas del montón. La zona del extremo de la hoja inferior se mueve a través de la ranura junto con la zona del extremo de la hoja superior, con lo cual se hace salir por la ranura la primera zona del extremo de la hoja subyacente en el momento en el que se extrae la hoja superior. Estos sistemas dispensadores de hojas y otros similares son preferidos según la invención.

Aplicando la presente invención, el usuario puede color una lámina o una película de la invención directamente sobre el sustrato manchado.

También es posible utilizar un artículo moldeado de la invención, por ejemplo con preferencia una lámina, para preparar una colada. Los artículos moldeados de la invención pueden utilizarse con éxito en especial en relación con la colada textil en una máquina lavadora automática. Un artículo moldeado de la invención puede contener p.ej. componentes de tratamiento posterior y/o suavizantes.

Otro objeto es, pues, un procedimiento de preparación de un sistema acuoso con poder limpiador y/o suavizador, en el que se extrae del sistema dispensador de detergente o producto de limpieza de la invención por lo menos una porción del artículo moldeado que contiene y se entrega dicha porción al sistema acuoso. El sistema acuoso con poder limpiador y/o suavizante es con ventaja un baño de lavado de materiales textiles, vajillas, higiene corporal, pavimentos o ventanas.

Con la división de un detergente o producto de limpieza en porciones de la invención en los artículos moldeados de la invención se permite la dosificación individual de detergentes o productos de limpieza no líquidos, que el usuario puede regular por ejemplo a través del número de láminas utilizadas.

Otro objeto es, pues, la utilización de un sistema dispensador de detergente o producto de limpieza para la dosificación individualizada de un detergente o producto de limpieza no líquido. Para su utilización, el artículo moldeado de la invención en relación con la colada textil en una máquina lavadora automática puede añadirse a la cubeta de enjuague del cajón de detergentes o bien introducirse directamente en el tambor junto con la ropa a lavar. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la el tratamiento local de sustratos manchados, en especial materiales textiles o superficies duras, en las que se extrae el artículo moldeado del sistema dispensador de detergente o

producto de limpieza de la invención y se aplica directamente sobre la mancha a tratar para que se adhiera sobre ella, por ejemplo empleando un rodillo de transferencia.

Se entiende por tratamiento de las manchas cualquier tratamiento que permite reducir la intensidad de la mancha a tratar, o que hace que la mancha resulte menos visible y por tanto moleste menos al observador. Lo ideal es que la mancha desaparezca por completo con el tratamiento. "Local" significa que el objeto manchado, p.ej. un material textil, no tiene que someterse al proceso de limpieza en su totalidad, por ejemplo en una máquina lavadora automática, sino que tiene que tratarse solamente una mancha individual (es decir, una zona manchada) que está de limitada localmente. Con este proceso se puede salvaguardar el material, porque solamente se someten a la limpieza las zonas que están realmente manchadas.

Según una forma preferida de ejecución, este procedimiento es especialmente indicado para el tratamiento de manchas de suciedades grasas y/o coloreadas, dichas suciedades incluyen con preferencia:

- antocianos,
- betalaínas, con preferencia betacianos, betaxantinas, betanina, betanidina,
- carotinoides, con preferencia carotina; xantofila,
- clorofila,
- antranoides,
- quinonas,
- flavonoides,
- colorantes de cúrcuma,
- hemoglobina,
- colorantes marrones del té, fruta, vino tinto,
- ácidos húmicos marrones del café, del té, del cacao y/o
- colorantes industriales, con preferencia de cosméticos, lápices de color, tintas.

Según una forma preferida de ejecución se humedece la mancha a tratar y/o el artículo moldeado antes de aplicar dicho artículo moldeado sobre la mancha. Este humedecimiento se traduce en adherencia en el momento de aplicar el artículo moldeado sobre el sustrato a tratar.

Por ejemplo las láminas solubles o dispersables en agua, que se presionan contra la mancha humedecida, despliegan en contacto con el material textil húmedo una cierta pegajosidad, porque el material de la lámina se disuelve de modo incipiente gracias a la humedad. De este modo la lámina que se empieza a disolver se pega sobre la mancha o bien, en función de si la mancha se ha humedecido mucho o poco, se transfiere posteriormente en su totalidad al material textil manchado y allí libera las sustancias activas que contiene.

La acción adherente deseada puede proceder también de un adhesivo, que se haya aplicado sobre el artículo moldeado, con preferencia una lámina. Pueden utilizarse con preferencia p.ej. los adhesivos activables por la humedad. Los adhesivos en cuestión ya son conocidos, p. ej. por los sellos de correos o los sobres de las cartas. Pero pueden ser también adhesivos sensibles a la presión, con preferencia que puedan despegarse de nuevo. Estos adhesivos ya son conocidos, p.ej. por las papeletas adhesivas en las que se escriben notas, que se pegan fácilmente por una franja adhesiva y pueden despegarse de nuevo sin dificultad.

Según una forma preferida de ejecución del procedimiento se arranca de nuevo el artículo moldeado del material textil (es decir, de la mancha) después de un período de acción, por ejemplo por lo menos de 30 segundos. El período de acción puede ser mayor, por ejemplo  $\geq 1$  minuto,  $\geq 2$  minutos,  $\geq 3$  minutos,  $\geq 4$  minutos o  $\geq 5$  minutos. Según otra forma preferida de ejecución, la lámina puede dejarse sobre la superficie.

En una forma preferida de ejecución del procedimiento, después de colocar la mancha/la lámina y esperar que transcurra el período de acción, se trata el material textil manchado con agua, por ejemplo frotando localmente con un trapo húmedo, en especial sometiendo el material textil a un proceso de lavado manual o en la máquina lavadora.

Cuando se destina al tratamiento de manchas, el artículo moldeado de la invención posee con preferencia un tamaño tal que cubra por completo la mancha a tratar. Esto puede manejarse de modo similar a un emplasto (parche) para verrugas, que se corta de la misma medida que la zona ocupada por verruga y después se pega sobre ella. El artículo moldeado de la invención es, pues, con preferencia susceptible de cortarse a medida. En un procedimiento preferido se corta, pues, un artículo moldeado del mismo tamaño que la mancha y después se coloca sobre la mancha a tratar.

Un emplasto detergente o producto de limpieza, que consta de un no tejido y de una masa de emplasto, que además de los componentes adhesivos contiene también una sustancia de acción limpiadora, cubriendo la masa del emplasto la totalidad de la superficie de una cara del no tejido, es un artículo moldeado preferido según la invención. En cambio, según una forma especial de ejecución, el artículo moldeado de la invención no es un emplasto.

Para fabricar semejante emplasto de detergente o producto de limpieza pueden fundirse juntos p.ej. los distintos ingredientes, p.ej. resinas, polímeros, etc. con aportación de calor y depositarse todavía calientes sobre el no tejido. A esta masa fundida puede añadirse una sustancia de acción limpiadora, p.ej. antes o después de depositarla sobre el no tejido.

5 El artículo moldeado, con preferencia una lámina, puede estar formado con preferencia por un material blando deformable, que se adapte a la superficie del sustrato a tratar. El artículo moldeado puede adaptarse con mayor ventaja fácilmente a la forma de la superficie del sustrato, por lo menos después de humedecer la mancha y/o el artículo moldeado.

10 El artículo moldeado de la invención es con preferencia transparente, de modo que después de colocarlo sobre la superficie a limpiar pase desapercibido y solamente se aprecie después de una observación más detenida.

15 Tal como se ha descrito anteriormente, un artículo moldeado de la invención contiene por lo menos una sustancia con acción limpiadora. Las sustancias apropiadas incluyen en especial todos los materiales, que despliegan una acción blanqueante o facilitan la eliminación de las manchas o la disminución de estas.

20 Son sustancias adecuadas todos los tensioactivos, en especial los tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Las sustancias apropiadas son todos los blanqueantes, p.ej. los peróxidos, cloritos metálicos, perboratos, percarbonatos o peroxiácidos.

25 Son compuestos peróxido apropiados p.ej. el peróxido de hidrógeno, peróxido cálcico, peróxido de carbamida. Son cloritos metálicos idóneos p.ej. el clorito cálcico, clorito de bario, clorito magnésico, clorito de litio, clorito sódico y clorito potásico. Son también indicados el hipoclorito y el dióxido de cloro. Un clorito preferido es el clorito sódico.

Tal como se ha indicado anteriormente, el artículo moldeado de la invención contiene adhesivos en una capa, que se aplica sobre el artículo moldeado.

30 Los adhesivos adecuados pueden tener una solubilidad limitada en agua. Estos adhesivos pueden contener p.ej. hidroxietil- o propilcelulosa. Los adhesivos idóneos pueden contener también con preferencia polivinilpirrolidona, con preferencia de un peso molecular entre aprox. 50.000 y 300.000.

35 Un adhesivo apropiado por ejemplo para el uso en de la presente invención puede contener con ventaja una combinación de copolímeros de éter de metilvinilo y anhídrido maleico y la carboximetilcelulosa polímera.

40 Un adhesivo apropiado puede contener también p.ej. resinas de tipo ftalato, dispersiones de éter polivinílico y polímeros mixtos de acrilato, por ejemplo un adhesivo apropiado puede estar formado por un 5-25 % en peso de resina ftalato, 25-45 % en peso de dispersiones de éter polivinílico y 35-55 % en peso de polímeros mixtos de acrilato, los % en peso se refieren al peso del adhesivo.

45 Son también especialmente indicados los adhesivos viscoelásticos, en especial los que tiene pegajosidad permanente a 20°C y que, a pesar de su menor especificidad de sustrato, ya se pegan sobre casi todos los sustratos, en especial textiles, aplicando una ligera presión.

50 Los polímeros contenidos en los adhesivos preferidos son p.ej. cauchos naturales o sintéticos, poliacrilatos, poliésteres, policloropreno, poliisobuteno, éter polivinílico y poliuretanos. Estos pueden utilizarse con preferencia en combinación con aditivos, por ejemplo resinas, plastificantes y/o antioxidantes.

55 Son adhesivos apropiados en especial todos aquellos materiales de goma y/o resinas sintéticas, homo- y copolímeros, que se pegan bien cuando se aplica presión sobre ellos. Como adhesivos son apropiados por ejemplo los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de -10 a -70°C.

Los ejemplos no limitantes de polímeros adhesivos apropiados, que pegan a temperatura ambiente cuando se aplica una presión sobre ellos, incluyen p.ej. los copolímeros de bloques de estireno/isopreno/estireno, las gomas de estireno/butadieno, las gomas de polibuteno, las gomas de poliisopreno, las gomas de butilo, las gomas de silicona, las gomas naturales, las gomas sintéticas de isopreno, las resinas sintéticas, por ejemplo el poli(met)acrilato, éter de polivinilo, PUR, poliéster, poliamida y copolímeros de etileno.

60 Los adhesivos preferidos abarcan los copolímeros de acrilato, que contienen por lo menos hasta un 50 % de ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico y monómeros de ésteres vinílicos. Son ejemplos de monómeros adecuados el acrilato o metacrilato de n-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de isooctilo, acrilato o metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, ácido acrílico o metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilamida, acrilonitrilo, vinilpirrolidona, vinilimidazol, acetato de vinilo, propionato de vinilo.

65 Son especialmente preferidos en general todos aquellos adhesivos para uniones pegadas, en los que posteriormen-

te es posible separar de nuevo manualmente el objeto pegado sin dañarlo y no plantean exigencias especiales en cuanto a resistencia, sino que se equivalen p.ej. a la acción adhesiva de emplastos, bloc de notas adhesivas, papel crepé adhesivo, cintas adhesivas, láminas adhesivas o etiquetas autoadhesivas.

- 5 El recubrimiento del artículo moldeado puede contener además un material soporte adicional. Los materiales soporte adecuados pueden llevar p.ej. agentes conservadores de la humedad. Son agentes conservadores de la humedad idóneos por ejemplo la glicerina, la sorbita, el polietilenglicol, propilenglicol y otros alcoholes polivalentes.

- 10 Los agentes conservadores de la humedad pueden estar presentes p.ej. en una cantidad aprox. del 10% al 95%, con preferencia del 20% al 80% y en especial del 50% al 70% del peso del recubrimiento.

Además de los materiales anteriores, el recubrimiento puede contener otros materiales, por ejemplo fragancias, agentes de opacidad, colorantes y secuestrantes, p.ej. el ácido etilendiaminotetraacético.

- 15 Para los artículos moldeados recubiertos es posible además que se haya previsto una capa separadora entre el recubrimiento y el artículo moldeado propiamente dicho. La capa separadora es una capa protectora o de cobertura, que es esencialmente impermeable al ingrediente activo. Una capa separadora idónea puede contener con preferencia un material plano rígido, por ejemplo polietileno, papel, poliéster u otro material, que a su vez puede estar recubierto con un material de tipo no adhesivo, p.ej. cera, silicona, poliéster, p.ej. Teflon<sup>®</sup>, polímeros fluorados u otros materiales no adhesivos.

En este punto cabe notar que el artículo moldeado de la invención no es un paño húmedo, como puedan ser los paños para limpiar gafas, las toallas de higiene corporal o incluso las toallitas refrescantes.

- 25 Tal como se ha mencionado previamente, el artículo moldeado de la invención puede estar recubierto. La fabricación del recubrimiento puede realizarse por muchos métodos, por ejemplo por aplicación a rasqueta, a pistola o por inmersión del artículo moldeado.

- 30 En una variante preferida, para preparar la solución de recubrimiento se disuelve un polímero adhesivo a temperatura ambiente por aplicación de presión y eventualmente otras sustancias en un disolvente. Esta solución de recubrimiento se aplica sobre la superficie del artículo moldeado y después se seca.

- 35 Si durante la preparación de la solución de recubrimiento se añaden otras sustancias activas, entonces durante el secado se cristaliza aquella cantidad de sustancia activa, que excede de la cantidad disuelta en el polímero en estado de saturación y queda dispersada en el polímero en forma de partículas (finamente) cristalinas. Esto es apropiado en especial en lo referente al TiO<sub>2</sub>. Una recubrimiento apropiado, en especial una capa adhesiva, puede contener también cargas de relleno, por ejemplo polvo de SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> o soportes, como la ciclodextrina o celulosa en polvo.

- 40 Tal como se ha manifestado previamente, el artículo moldeado de la invención es con preferencia una lámina o una película. La fabricación de la lámina es posible por todos los métodos conocidos.

La fabricación de la lámina por transformación termoplástica por calandrado o extrusión es preferida en la mayoría de casos. Es preferida en especial la coextrusión.

- 45 El procedimiento de fabricación de láminas por soplado o el procedimiento de fabricación de láminas por extrusión con boquilla plana son procedimientos muy preferidos según la invención.

- 50 La fabricación de láminas por soplado ya es conocida. Se realiza por ejemplo realizando en primer lugar el mezclado del material polimérico, p.ej. polvo de PVOH, con aditivos y estabilizadores en estado sólido. Esta mezcla se funde en una extrusora calentada. Otros ingredientes pueden añadirse p.ej. a la masa fundida. Después se realiza el soplado de la masa fundida, el enfriamiento y el enrollado de la lámina en bobinas.

- 55 Las láminas obtenidas por soplado son en general más económicas que las láminas de extrusión en boquilla plana (cast-film), pero en ellas la distribución de los grosores puede variar más fuertemente y eventualmente pueden producirse más inclusiones de aire. Las láminas obtenidas por soplado son por lo general algo más duras y tienen menos capacidad de recuperación que las láminas de extrusión en boquilla plana, en cambio estas puede ser blandas, flexibles, casi como la goma y además pueden tener una gran tendencia a la recuperación.

- 60 Cuando las láminas se fabrican a partir de polímeros en solución, entonces se habla de procedimiento de colada. Las soluciones de los polímeros pueden prepararse según la invención empleando disolventes, lo cual es preferido, o por transformación química de macromoléculas insolubles en derivados solubles. Otros ingredientes eventualmente necesarios pueden añadirse p.ej. a la solución del polímero. Para convertir las soluciones de polímero en láminas existen varios métodos. Si el polímero en solución se precipita en un baño, entonces se habla de procedimiento de

colada húmeda. Por ejemplo, para fabricar el celofán se extruye a través de una boquilla plana una solución muy viscosa de celulosa y se vierte en un baño muy ácido de precipitación.

5 Cuando se evapora el disolvente y, de este modo, el polímero se obtiene en forma de lámina, entonces se habla de procedimiento de colada seca, para llevarlo a la práctica pueden utilizarse máquinas de colada sobre cinta transportadora y tambor.

10 En el procedimiento de colada sobre cinta transportadora (también llamado cast o chill-roll), que puede utilizarse con preferencia según la invención, la solución de polímero, que según la invención puede contener eventualmente otros ingredientes, se vierte desde un recipiente de almacenaje con preferencia a través de una boquilla sobre una cinta transportadora metálica, con preferencia muy pulida. Las velocidades de avance de la cinta transportadora dependerán en gran manera del material empleado y del grosor de lámina deseado. Pueden situarse con preferencia entre 2 y 60 metros por minuto. Una vez evaporada la mayor parte del disolvente, la lámina se puede sacar. Para su enrollado en bobinas se pasa con preferencia por un secador de aire caliente forzado o por un cilindro calentado. Los grosores de lámina resultantes pueden situarse en este procedimiento con preferencia entre 15 y 300  $\mu\text{m}$ . Es posible y preferido que la solución de polímero se pase por un filtro antes de verterla sobre la cinta metálica, de este modo se retienen las partículas insolubles, que de lo contrario provocarían la formación de motas. Es también posible y preferido eliminar por lo menos parcialmente el aire atrapado en la solución del polímero en un recipiente desgasificador antes de efectuar la colada sobre la plancha metálica.

20 Para la fabricación de láminas, p.ej. láminas de PVOH, por el procedimiento de colada se disuelve, pues, p.ej. en un reactor el granulado o polvo de PVOH y los plastificantes (p.ej. PEG y/o glicerina) en agua. A continuación se añade la solución procedente del tanque de almacenaje. A continuación se calienta la solución aprox. a 80°C y seguidamente se extruye por la boquilla plana sobre una cinta transportadora. En el proceso de secado (túnel de aire caliente), la solución se convierte en lámina. En este proceso se pueden añadir p.ej. en el reactor esencias de perfume a la masa fundida del PVOH.

30 El procedimiento de colada sobre tambor es similar al procedimiento de colada sobre cinta transportadora. En tal caso se emplean tambores calentadores en lugar de la cinta transportadora metálica, dichos tambores tienen un diámetro de 2-3 m y una anchura de unos 2 m.

35 Por el procedimiento de colada se obtienen láminas que normalmente tienen una distribución de grosores prácticamente uniforme y presentes pocas inclusiones de aire, de todos modos este procedimiento es caso por gran consumo de energía durante el secado. Con el procedimiento de colada se pueden obtener láminas más delgadas que con el procedimiento de soplado.

40 El procedimiento de colada se aplica con preferencia en aquellos compuestos que no pueden fundirse sin descomposición, p.ej. la celulosa o la poliimida. Para fabricar láminas muy delgadas puede utilizarse también con preferencia el procedimiento de colada.

Los procedimientos de calandrado o de sinterizado son también posibles en principio para fabricar láminas, pero solo son convenientes en casos excepcionales, p.ej. para fabricar láminas de tetrafluoretileno o láminas de poliimida.

45 Es también posible por ejemplo un procedimiento para la fabricación de láminas, en el que en primer lugar se disuelve o se dispersa uno o varios polímeros en un medio líquido vehicular, formándose una composición apta para el calandrado y a continuación se convierte dicha composición en lámina en una máquina de tipo calandra. Para ello, el medio vehicular líquido se evapora al mismo tiempo o a continuación.

50 Un vehículo líquido abarca con preferencia disolventes o dispersantes, por ejemplo agua, alcoholes, éteres o hidrocarburos o mezclas de dos o más de las sustancias mencionadas, dichas sustancias o mezclas son líquidas a temperatura ambiente (20°C). Los alcoholes idóneos son p.ej. los alcoholes mono- o polivalentes de 1 a 5 átomos de C, p.ej. etanol, isopropanol, etilenglicol, glicerina y propilenglicol.

55 En la composición calandrabable, el contenido de vehículo líquido puede situarse p.ej. entre el 20 y el 90 % en peso o entre el 30 y el 70 % en peso.

Una composición calandrabable idónea puede tener p.ej. una consistencia semisólida o pastosa o puede ser un líquido viscoso, con el que puede recubrirse un soporte apropiado y por calandrado en una máquina adecuada puede generarse el grosor de lámina deseado.

60 Después del secado, la lámina acabada puede separarse del soporte. Los materiales soportes idóneos pueden elegirse p.ej. entre el grupo formado por la silicona, el metal, los polímeros metalados, el politetrafluoretileno, copolímeros de bloques de poliéter/poliámidas, poliuretanos, poli(cloruro de vinilo), poliámidas (Nylon), copolímeros de alquileno/estireno, poliestireno, poliéster y otros materiales que pueden arrancarse de nuevo. Las máquinas idóneas para el calandrado son p.ej. las máquinas de recubrir ya conocidas de los tipos llamados "forward roll" o "reverse

roll", provistas por lo menos de dos cilindros o rodillos que giran en el mismo sentido o en sentido contrario, siendo preferido el procedimiento "reverse roll".

5 Las láminas resultantes (por todos los procedimientos posibles) pueden seguir procesándose a continuación, por ejemplo por vaporizado, recubrimiento, impresión o flocado.

En una forma preferida de ejecución de la invención, la lámina de la invención es una lámina espumada. Para obtener láminas espumadas se incorporan a las láminas burbujas de un gas apropiado, p.ej. aire.

10 Tales láminas con burbujas de gas incluidas se caracterizan por unas excelentes propiedades táctiles (háptica). Además pueden presentar una mejor solubilidad en agua.

Las láminas preferidas, en especial las láminas espumadas, tienen una densidad de  $< 1 \text{ kg/m}^3$ .

15 Para la incorporación de las burbujas de gas se dispone de varias posibilidades. Se emplear p.ej. un agente expansionante o hinchante. Se puede lograr p.ej. la espumación por agitación mecánica de la masa vehicular todavía líquida o viscosa. Se puede p.ej. provocar una reacción química que genere un gas. Se pueden emplear p.ej. disolventes volátiles, que se evaporan a temperaturas elevadas. Se puede realizar p.ej. el burbujeo de un gas o la introducción de un gas licuado en la masa vehicular todavía viscosa.

20 Pero puede ser preferido utilizar un agente expansionante. Tales son las sustancias que se descomponen por calor y generan gases, de modo que liberan p.ej. nitrógeno o dióxido de carbono.

25 Los carbonatos, hidrogenocarbonatos, borhidruros, oxihidruros de silicio, etc., son ejemplos de agentes expansionantes inorgánicos adecuados. Pero pueden utilizarse con preferencia todos los agentes expansionantes orgánicos, que se emplean como ya es sabido para la fabricación de plásticos porosos o provistos de burbujas. Las láminas de la invención, con preferencia las láminas espumadas, pueden presentarse también en forma de confeti (recortes de cinta). La forma de confeti significa que un gran número de recortes de lámina, trizas o pequeños trozos de lámina. El término "confeti" es conocido también en vocabulario general para indicar pequeños recortes coloreados de papel.

30 Las láminas en forma de confeti no necesariamente tienen que ser pequeñas, como son los confeti de papel que todos conocen y que se lanzan al aire sobre todo en los desfiles de carnaval o incluso en otras celebraciones, por ejemplo aniversarios infantiles o bodas. La forma de confeti puede ser regular o irregular, pueden ser por ejemplo recortes circulares de láminas, pueden ser por ejemplo recortes acorazonados de láminas. Es posible cualquier forma imaginable y pueden fabricarse por ejemplo por troquelado de dichos confetis a partir de una lámina original de mayor extensión. La utilización de las láminas de la invención en forma de confeti puede ser ventajosa p.ej. en el caso de lavado manual de materiales textiles, esparciendo una determinada cantidad de confetis de lámina en el baño de tratamiento del textil.

40 Los artículos moldeados resultantes de todos los procedimientos de fabricación posibles, con preferencia las láminas, pueden seguir procesándose por ejemplo por vaporizado, recubrimiento, estampación (impresión) o flocado, en especial por recubrimiento.

Un artículo moldeado de la invención puede contener también con preferencia fragancias (perfumes).

45 Según una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención contiene por lo menos un 0,05 % en peso de perfume, con preferencia por lo menos un 0,1 % en peso de perfume, en especial por lo menos un 0,5 % en peso de perfume, porcentajes referidos al peso total del artículo moldeado. El artículo moldeado puede contener igualmente cantidades mayores de perfume, p.ej. por lo menos un 1, 2, 4, 6, 8 ó incluso por lo menos un 15 % en peso de perfume. Los límites superiores convenientes del contenido de perfume pueden situarse p.ej. en el 10 % en peso, 9 % en peso, 8 % en peso, 7 % en peso, 6 % en peso, 5 % en peso, 4 % en peso, 3 % en peso, 2 % ó incluso el 1 % en peso.

50 Cuando el perfume presente por lo menos en una cantidad del 5, 10 ó 15 % en peso está formado por fragancias de punto de ebullición superior a  $250^\circ\text{C}$  y con un valor log-P de  $\geq 3,0$ , entonces esta es una forma preferida de ejecución. Se ha puesto de manifiesto que los artículos moldeados de la invención, que contienen estas cantidades mínimas de fragancias de punto de ebullición superior a  $250^\circ\text{C}$  y tienen un valor log-P de  $\geq 3,0$ , presentan propiedades aromáticas especialmente ventajosas.

60 El coeficiente de reparto octanol/agua de un ingrediente fragancia es la proporción entre su concentración de equilibrio en octanol y en agua. Los coeficientes de reparto de los ingredientes fragancia suelen tener valores muy elevados, p.ej. 1000 ó más, se indican de modo conveniente en forma de su logaritmo decimal, por lo cual entonces se habla del llamado valor log-P. Las fragancias preferidas de esta invención tienen un valor log-P de  $\geq 3,0$  ó superior, p.ej. de  $\geq 3,1$ , con preferencia de  $\geq 3,2$ , en especial de  $\geq 3,3$ .

65 El valor log-P de numerosas fragancias ya está documentado; por ejemplo el banco de datos Pomona92, creado por

la empresa Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), Irvine, California, contiene numerosos valores log-P junto con referencias de la bibliografía técnica original. Sin embargo, lo más conveniente es calcular los valores log-P con el programa "CLOGP", creado también por la empresa Daylight CIS. Este programa facilita también los valores log-P experimentales, en el supuesto de que estén disponibles en el banco de datos Pomona92. El valor "log-P calculado" (valor ClogP) se obtiene por la aproximación fragmentaria de Harsch y de Leo (véase A. Leo, en: Comprehensive Medicinal Chemistry, tomo 4, C. Harsch, P.G. Sammens, J.B. Taylor y C.A. Ransden, coordinadores, p. 295, Pergamon Press, 1990, que se incluyen como referencias). La aproximación fragmentaria se basa en la estructura química de cada uno de los ingredientes fragancia y toma en consideración los números y tipos de los átomos, la capacidad de enlace atómico y el enlace químico. Los valores ClogP, que son los valores estimados empleados de modo más fiable y generalizado de esta propiedad físico-química, se emplean en el contexto de esta invención con preferencia en lugar de los valores log-P experimentales para elegir los componentes fragancia, que son útiles para la presente invención.

Los puntos de ebullición de numerosas fragancias se indican p.ej. en "Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)", S. Arctander, publicado por el autor en 1969, que se incluye a la presente como referencia.

Otros puntos de ebullición pueden obtenerse p.ej. de diversos manuales de química y bancos de datos ya conocidos, por ejemplo el manual Beilstein, el Lange's Handbook of Chemistry y el CRC Handbook of Chemistry and Physics. Cuando se indica un punto de ebullición con otra presión, por lo general una presión inferior a la presión normal de 760 mm de Hg, entonces se podrá calcular el punto de ebullición a presión normal aproximado mediante los nomogramas de punto de ebullición-presión, descritos p.ej. en "The Chemist's Companion", A.J. Gordon y R.A. Ford, John Wiley & Sons Publishers, 1972, pp. 30-36. Cuando sea aplicable, los valores de puntos de fusión pueden calcularse también con programas computerizados, basados en los datos de la estructura molecular, por ejemplo los descritos en "Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Pyrans and Pyrroles", de D.T. Starton y col., J. Chem. Inf. Comput. Sci. **32**, pp. 306-316, 1992; "Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Furans, Tetrahydrofurans, and Thiofenos" (predicción computerizada de los puntos de ebullición normales de furanos, tetrahidrofuranos y tiofenos), D.T. Starton y col., J. Chem. Inf. Comput. Sci. **31**, pp. 301-310, 1992, y las referencias que allí se citan, y "Predicting Physical Properties from Molecular Structure", R. Murugan y col., Chemtech. junio de 1994, pp. 17-23. Todas las publicaciones recién citadas se incluyen en la presente como referencias.

En la siguiente tabla 1 se recogen algunas fragancias, que cumplen los criterios de punto de ebullición > 250°C y ClogP ≥ 3. Las fragancias que cumplen estos criterios se denominan a continuación fragancias estables.

**Tabla 1:** ejemplos de fragancias estables

| componente de fragancia<br>de punto de ebullición > 250°C y ClogP > 3,0 | punto de ebullición aproximado (°C) | ClogP |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| ciclohexanopropionato de alilo                                          | 267                                 | 3,935 |
| ambretolida                                                             | 300                                 | 6,261 |
| benzoato de amilo                                                       | 262                                 | 3,417 |
| cinamato de amilo                                                       | 310                                 | 3,771 |
| aldehído amilcinámico                                                   | 285                                 | 4,324 |
| dimetilacetato del aldehído amilcinámico                                | 300                                 | 4,033 |
| salicilato de isoamilo                                                  | 277                                 | 4,601 |
| aurantiol                                                               | 450                                 | 4,216 |
| benzofenona                                                             | 306                                 | 3,120 |
| salicilato de bencilo                                                   | 300                                 | 4,383 |
| acetato de para-tert-butilciclohexilo                                   | +250                                | 4,019 |
| iso-butilquinolina                                                      | 252                                 | 4,193 |
| beta-cariofileno                                                        | 256                                 | 6,333 |
| cardineno                                                               | 275                                 | 7,346 |
| cedrol                                                                  | 291                                 | 4,530 |
| acetato de cedrilo                                                      | 303                                 | 5,436 |
| formiato de cedrilo                                                     | +250                                | 5,070 |
| cinamato de cinamilo                                                    | 370                                 | 5,480 |
| salicilato de ciclohexilo                                               | 304                                 | 5,265 |
| ciclamenaldehído                                                        | 270                                 | 3,680 |
| dihidroisojasmonato                                                     | +300                                | 3,009 |
| difenilmetano                                                           | 262                                 | 4,059 |
| óxido de difenilo                                                       | 252                                 | 4,240 |
| dodecanlactona                                                          | 258                                 | 4,359 |
| iso E super                                                             | +250                                | 3,455 |
| brasilato de etilo                                                      | 3321                                | 4,554 |

|                              |              |       |
|------------------------------|--------------|-------|
| fenilglicidato de etilmetilo | 260          | 3,165 |
| undecilenato de etilo        | 264          | 4,888 |
| exaltolida                   | 280          | 5,346 |
| galaxolida                   | +250         | 5,482 |
| antranilato de geranilo      | 312          | 4,216 |
| fenilacetato de geranilo     | +250         | 5,233 |
| hexadecanolida               | 294          | 6,805 |
| salicilato de hexenilo       | 271          | 4,716 |
| aldehído hexilcinámico       | 305          | 5,473 |
| salicilato de hexilo         | 290          | 5,260 |
| alfa-hierro                  | 250          | 3,820 |
| lilial (p-t-bucinal)         | 258          | 3,858 |
| benzoato de linalilo         | 263          | 5,233 |
| 2-metoxinaftaleno            | 274          | 3,235 |
| metildihidrojasmona          | +300         | 4,843 |
| gamma-N-metilyoneno          | 252          | 4,309 |
| indanona de abelmosco        | +250         | 5,458 |
| cetona de abelmosco          | p.f. = 137°C | 3,014 |
| tibetina de abelmosco        | p.f.=136°C   | 3,831 |
| miristicina                  | 276          | 3,200 |
| oxahexadecanolida-10         | +300         | 4,336 |
| oxahexadecanolida-11         | p.f. = 35°C  | 4,336 |
| alcohol de pachouli          | 285          | 4,530 |
| fantolida                    | 288          | 5,977 |
| benzoato de feniletilo       | 300          | 4,058 |
| fenilacetato de feniletilo   | 325          | 3,767 |
| fenilheptanol                | 261          | 3,478 |
| fenilhexanol                 | 258          | 3,299 |
| alfa-santalol                | 301          | 3,800 |
| tibetolida                   | 280          | 6,246 |
| delta-undecalactona          | 290          | 3,830 |
| gamma-undecalactona          | 297          | 4,140 |
| acetato de vetiverilo        | 285          | 4,882 |
| yara-yara                    | 274          | 3,235 |

(a) p.f. es el punto de fusión; estos ingredientes tienen un punto de ebullición superior a 250°C.

En esta tabla se recoge un número suficiente de ejemplos no limitantes de fragancias estables, que pueden utilizarse con preferencia en el contexto de esta invención. Los artículos moldeados de la presente invención contienen con preferencia por lo menos 3 fragancias estables distintas, con mayor preferencia por lo menos 4 fragancias estables distintas y con preferencia especial por lo menos 5 fragancias estables distintas.

Según una forma preferida de ejecución de la invención, los artículos moldeados contienen con preferencia  $\geq 20\%$  en peso,  $\geq 25\%$  en peso,  $\geq 30\%$  en peso,  $\geq 35\%$  en peso,  $\geq 40\%$  en peso,  $\geq 45\%$  en peso,  $\geq 50\%$  en peso,  $\geq 55\%$  en peso,  $\geq 60\%$  en peso,  $\geq 65\%$  en peso,  $\geq 75\%$  en peso,  $\geq 80\%$  en peso,  $\geq 85\%$  en peso,  $\geq 90\%$  en peso o incluso  $\geq 95\%$  en peso de fragancias estables, los % se refieren al peso total de fragancias presentes en el artículo moldeado.

En el sector de las fragancias se emplean algunos materiales inodoros o de olor muy débil como diluyentes o cargas de relleno para abaratar el perfume. Los ejemplos no limitantes de estos materiales son el dipropilenglicol, ftalato de dietilo, citrato de trietilo, miristato de isopropilo y benzoato de bencilo. Estos materiales se emplean p.ej. para diluir y estabilizar otros ingredientes del perfume. Estos materiales no se incluyen en el cálculo de la cantidad total de las fragancias presentes en el artículo moldeado.

En el contexto de esta invención son fragancias no estables las que tienen un punto de ebullición aprox. inferior a 250°C o un ClogP aprox. inferior a 3,0 o bien un punto de ebullición aprox. inferior a 250°C y un ClogP aprox. inferior a 3,0. Según una forma preferida de ejecución se reduce con preferencia al mínimo la cantidad de fragancias no estables en el artículo moldeado de la presente invención, es decir, los artículos moldeados contienen con preferencia  $\leq 60\%$  en peso,  $\leq 55\%$  en peso,  $\leq 50\%$  en peso,  $\leq 45\%$  en peso,  $\leq 40\%$  en peso,  $\leq 35\%$  en peso,  $\leq 30\%$  en peso,  $\leq 25\%$  en peso,  $\leq 20\%$  en peso,  $\leq 15\%$  en peso,  $\leq 10\%$  en peso,  $\leq 5\%$  en peso,  $\leq 3\%$  en peso,  $\leq 2\%$  en peso o incluso  $\leq 1\%$  en peso de fragancias no estables, los % se refieren al peso total de las fragancias presentes en el artículo moldeado.

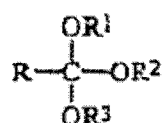
Pero puede ser ventajoso utilizar las fragancias no estables por lo menos en pequeñas cantidades, a saber, para

mejorar el olor del artículo moldeado como tal. Los artículos moldeados de la presente invención contienen, pues, con preferencia  $\geq 1$  % en peso, con preferencia  $\geq 5$  % en peso, con mayor preferencia  $\geq 10$  % en peso, con mayor preferencia todavía  $\geq 15$  % en peso, en especial incluso  $\geq 20$ ,  $\geq 25$  o incluso  $\geq 30$  % en peso de fragancias no estables, los % se refieren al peso total de las fragancias presentes en el artículo moldeado.

Según una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención contiene compuestos previos de fragancias, que con preferencia por hidrólisis en presencia de  $H_2O$  liberan las fragancias. Los compuestos previos de fragancias pueden elegirse con ventaja entre los compuestos previos de fragancias de  $\beta$ -aminocetona, de compuestos previos que liberan aldehídos o cetonas, que liberan alcoholes, con preferencia los ésteres de ácido silícico y los ortocarbonatos y ortoésteres.

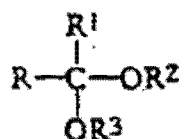
Los compuestos previos de fragancias se eligen con ventaja entre los acetales, cetales, ortoésteres, ortocarbonatos y mezclas de los mismos.

Un compuesto previo de fragancia especialmente preferido se ajusta a la fórmula



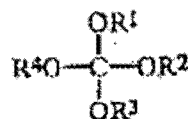
en la que R significa hidrógeno, alquilo C1-C8 lineal, alquilo C3-C20 ramificado, alquilo C3-C20 cíclico, alquilo C6-C20 cíclico ramificado, alqueno C6-C20 lineal, alqueno C6-C20 ramificado, alqueno C6-C20 cíclico, alqueno C6-C20 cíclico ramificado, arilo C6-C20 sustituido o sin sustituir y mezclas de los mismos;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  con independencia entre sí significan alquilo C1-C20 lineal, ramificado o sustituido; alqueno C2-C20 lineal, ramificado o sustituido; alquilo C3-C20 cíclico sustituido o sin sustituir; arilo C6-C20 sustituido o sin sustituir, alquilenoxi C2-C40 sustituido o sin sustituir; alquilenoxialquilo C3-C40 sustituido o sin sustituir; alquilenarilo C6-C40 sustituido o sin sustituir; ariloxi C6-C32 sustituido o sin sustituir; alquilenoxiarilo C6-C40 sustituido o sin sustituir; oxialquilenarilo C6-C40 y mezclas de los mismos.

Según una forma preferida de ejecución estará presente como compuesto previo de fragancia un acetal o un cetal de la fórmula



en la que R significa alquilo C1-C20 lineal, alquilo C3-C20 ramificado, alquilo C6-C20 cíclico, alquilo C6-C20 cíclico ramificado, alqueno C2-C20 lineal, alqueno C3-C20 ramificado, alqueno C6-C20 cíclico, alqueno C6-C20 cíclico ramificado, arilo C6-C20 sustituido o sin sustituir y mezclas de los mismos;  $R^1$  es hidrógeno o R;  $R^2$  y  $R^3$  se eligen en cada caso con independencia entre sí entre el grupo formado por alquilo C1-C20 lineal, alquilo C3-C20 ramificado, alquilo C3-C20 cíclico, alquilo C6-C20 cíclico ramificado, alqueno C6-C20 lineal, alqueno C6-C20 ramificado, alqueno C6-C20 cíclico, alqueno C6-C20 cíclico ramificado, arilo C6-C20, arilo C6-C20 sustituido y mezclas de los mismos.

Según una forma preferida de ejecución está presente un compuesto previo de fragancia de la fórmula siguiente:



en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  con independencia entre sí significan alquilo C1-C20 lineal, ramificado o sustituido, alqueno C2-C20 lineal, ramificado o sustituido, alquilo C5-C20 cíclico sustituido o sin sustituir, arilo C6-C20 sustituido o sin sustituir, alquenilo C2-C40 sustituido o sin sustituir, alquilenoxialquilo C3-C40 sustituido o sin sustituir, alquilenarilo C6-C40 sustituido o sin sustituir, ariloxi C6-C32 sustituido o sin sustituir, alquilenoxiarilo C6-C40 sustituido o sin sustituir, oxialquilenarilo C6-C40 y mezclas de los mismos.

La utilización de los compuestos previos de fragancias en cuestión conduce a artículos moldeados de comportamiento aromático excelente en sistema acuosos.

Un artículo moldeado de la invención puede contener con preferencia fragancias elegidas entre el grupo formado por la esencia de bergamota, esencia de mandarina (Citrus reticulata), antranilato de dimetilo, dihidromircenol (2-metil-6-

metileno-2-octanol), tetrahidrolinalool, acetato de isobornilo, etil-linalool, limoneno, esencia de naranja, acetato de isobornilo, esencia de eucalipto (blanco), aldehído C 10, acetato de estirenilo, citrónitrilo ((Z, E)-3-metil-5-fenil-2-penteno-nitrilo), undecavertol (4-metil-3-decen-5-ol), acetato de estirenilo, tonalida (acetilhexametiltetraleno). Estas fragancias pueden generar una sensación de frescor especialmente agradable, tanto en lo que se refiere al artículo moldeado propiamente dicho, como a su aplicación en sistemas acuosos.

Un artículo moldeado de la invención puede incluir con preferencia fragancias elegidas entre el grupo formado por el aldehído C 14, decalactona-gamma, ciclamenaldehído, troenano (5-metil-5-propil-2-(1-metilbutil)-1,3-dioxano), cantoxal (2-metil-3-(para-metoxifenil)-propanal), citronelol, geraniol, abelmosco, alcohol feniletílico, fenirato (2-metilpropanoato de 2-feniletilo), isobutirato de feniletilo, jasmelia (acetato de 3-butiltetrahidro-5-metil-2H-piran-4-ol), aldehído (alfa)hexilcinámico, ilang, salicilato de ciclohexilo, salicilato de (cis-3)hexenilo, sandelice, esencia de madera de guaiac, iso E Super (7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametilnaftaleno), norlimbanol, ambroxano (3aR-(3aalfa,5abeta,9aalfa,9bbeta))-dodecahidro-3a,6,6,9a-tetrametilnafto(2,1-b)furano), alcohol cinámico, ciclopentadecanolida, nirvanol ((S)-(+)-5-etil-5-fenilhidantoína), javanol (1-metil-2-((1,2,2-trimetilbicyclo(3.1.0)hex-3-il)metil)-ciclopropanometanol), habanolida (oxaciclohexadecen-2-ona), maltol, bencilacetona, cumarina, salicilato de bencilo, melonal (2,6-di-metil-5-heptenal), (esencia de) gálibano, etilvanilina, coavona (3,4,5,6,6-pentametil-3-hepten-2-ona), palmitato de metilo, oleato de metilo y/o miristato de metilo. Estas fragancias pueden generar una impresión de suavidad extraordinaria, tanto en lo que se refiere al artículo moldeado propiamente dicho, como en su aplicación a sistemas acuosos.

Otros ingredientes posibles, que pueden estar presentes en los artículos moldeados de la invención, se eligen con ventaja entre el grupo de las sustancias soporte (builder), blanqueantes, tensioactivos, blanqueantes ópticos, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, tampones (ajustadores del pH), agentes fluorescentes, colorantes, compuestos hidrotropicos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes de antirredeposición, inhibidores de agrisado, agente de antiencogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, sustancia antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes anticorrosivos, agentes antistáticos, auxiliares de planchado, hidrofugantes e impregnantes, agentes hinchantes, antideslizantes y absorbentes UV.

Los tensioactivos están presentes en el artículo moldeado de la invención con preferencia en una cantidad de  $\geq 0,1$  % en peso,  $\geq 1$  % en peso,  $\geq 3$  % en peso,  $\geq 5$  % en peso,  $\geq 10$  % en peso,  $\geq 15$  % en peso,  $\geq 20$  % en peso, en especial  $\leq 25$  % en peso, los % se refieren al peso total del artículo moldeado.

Un límite superior adecuado para los tensioactivos presentes en el artículo moldeado de la invención puede establecerse con preferencia en el 40 % en peso, 30 % en peso, 20 % en peso, 15 % en peso, 10 % en peso ó 5 % en peso.

Según una forma menos preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención no lleva tensioactivos.

Los blanqueantes y/o activadores de blanqueo están presentes en el artículo moldeado de la invención con preferencia en una cantidad de  $\geq 0,1$  % en peso,  $\geq 1$  % en peso,  $\geq 3$  % en peso,  $\geq 5$  % en peso,  $\geq 10$  % en peso,  $\geq 15$  % en peso,  $\geq 20$  % en peso, en especial  $\leq 25$  % en peso, los % se refieren al peso total del artículo moldeado.

El límite superior adecuado para los blanqueantes y/o activadores de blanqueo presentes en el artículo moldeado de la invención puede establecerse con preferencia en el 40 % en peso, 30 % en peso, 20 % en peso, 15 % en peso, 10 % en peso ó 5 % en peso.

Según una forma menos preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención no lleva blanqueantes ni activadores de blanqueo.

De modo ventajoso están presentes sustancias soporte (builder) en una cantidad de  $\leq 15$  % en peso,  $\leq 10$  % en peso,  $\leq 9$  % en peso,  $\leq 8$  % en peso,  $\leq 7$  % en peso,  $\leq 6$  % en peso,  $\leq 5$  % en peso,  $\leq 4$  % en peso,  $\leq 3$  % en peso ó  $\leq 2$  % en peso, en especial  $\leq 1$  % en peso, los % se refieren al peso total del artículo moldeado. En especial, el artículo moldeado de la invención no lleva sustancias soporte (builder).

Las enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, tampones (ajustadores del pH), agentes fluorescentes, colorantes, compuestos hidrotropicos, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes de antirredeposición, inhibidores de agrisado, agente de antiencogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, sustancia antimicrobianas, germicidas, fungicidas, antioxidantes, agentes anticorrosivos, agentes antistáticos, auxiliares de planchado, hidrofugantes e impregnantes, agentes hinchantes, antideslizantes y absorbentes UV están presentes en cada caso con preferencia en cantidades  $\leq 30$  % en peso,  $\leq 20$  % en peso,  $\leq 15$  % en peso,  $\leq 10$  % en peso,  $\leq 9$  % en peso,  $\leq 8$  % en peso,  $\leq 7$  % en peso,  $\leq 6$  % en peso,  $\leq 5$  % en peso,  $\leq 4$  % en peso,  $\leq 3$  % en peso o  $\leq 2$  % en peso, en especial  $\leq 1$  % en peso, los % se refieren al peso total del artículo moldeado. En especial, un artículo moldeado de la invención puede estar exento de cada uno de estos compuestos, es decir, puede estar exento de enzimas, y/o de electrolitos, etc.

A continuación se describen con mayor detalle algunos de los ingredientes especialmente adecuados del detergente y/o producto de limpieza. Estos ingredientes pueden estar presentes en el artículo moldeado propiamente dicho y/o en el recubrimiento del artículo moldeado. Los ingredientes descritos seguidamente son totalmente opcionales, pero pueden estar presentes con preferencia.

5

Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes con preferencia en los artículos moldeados de la invención.

Según una forma preferida de ejecución, un artículo moldeado de la invención contiene tensioactivos aniónicos, con preferencia en cantidades por lo menos del 0,1 % en peso, porcentaje referido al peso total del artículo moldeado.

10 Según otra forma preferida de ejecución, el artículo de la invención está prácticamente exento de tensioactivos aniónicos, pero contiene con ventaja < 5 % en peso, con preferencia < 1 % en peso de tensioactivo aniónico, en especial no contiene tensioactivo aniónico.

15 Además de los tensioactivos aniónicos mencionados, pero con independencia de ellos, los artículos moldeados de la invención pueden contener jabones. Son idóneos en especial los jabones de ácidos grasos saturados, así como las sales del ácido láurico, mirístico, palmítico, esteárico, erúico hidratado y behénico así como en especial las mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, p.ej. ácidos grasos de coco, de palmiste o de sebo. El contenido de jabones en el artículo, con independencia de otros tensioactivos aniónicos, se sitúa con preferencia en una cantidad no superior al 3 % en peso y en especial entre el 0,5 y el 2,5 % en peso, porcentajes referidos al peso total del artículo. Según una forma preferida de ejecución, el artículo de la invención no lleva jabones.

20

Los tensioactivos aniónicos y jabones pueden presentarse en forma de sales sódicas, potásicas o amónicas y también en forma de sales solubles de bases orgánicas, p.ej. sales de mono-, di- o trietanol-amina. Se presentan con preferencia en forma de sales sódicas o potásicas, en especial en forma de sales sódicas. Los tensioactivos aniónicos y los jabones pueden fabricarse también "in situ", para ello se incorporan a la composición que se va a secar por atomización los ácidos del tensioactivo aniónico y eventualmente los ácidos grasos, que seguidamente se neutralizan con el vehículo alcalino existente en la composición que se va a secar por atomización.

25

Según la invención en los artículos moldeados de la invención pueden estar presentes tensioactivos no iónicos. Su contenido puede situarse por ejemplo hasta en un 2 ó 3 ó 5 % en peso. Las cantidades presentes de tensioactivos no iónicos pueden ser mayores, por ejemplo hasta el 5 % en peso ó 10 % en peso ó 15 % en peso ó 20 % en peso, 30 % en peso, 40 % en peso o hasta el 50 % en peso o incluso superiores, si fuera conveniente, p.ej. hasta el 60 % en peso. Los límites inferiores convenientes pueden establecerse en valores del 0,01 % en peso, 0,1 % en peso, 1 % en peso, 2 % en peso, 3 % en peso ó 4 % en peso. Son posibles también límites inferiores más elevados, p.ej. 5 % en peso, 6 % en peso, 7 % en peso, 8 % en peso, 9 % en peso, 10 % en peso, 12 % en peso, 14 % en peso, 16 % en peso, 18 % en peso, 20 % en peso, 25 % en peso, 30 % en peso, 35 % en peso o incluso 40 % en peso, los % en peso se refieren en cada caso al peso total del artículo moldeado.

30

35

Los tensioactivos no iónicos están presentes con preferencia en cantidades mayores, es decir, p.ej. hasta el 50 % en peso, con mayor ventaja del 0,1 al 40 % en peso, con preferencia especial del 0,5 al 30 y en especial del 2 al 25 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del artículo.

40

Según una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención contiene tensioactivos no iónicos, con preferencia en una cantidad por lo menos del 0,1 % en peso, porcentaje referido al peso total del artículo moldeado. Según otra forma preferida de ejecución, el artículo de la invención está prácticamente libre de tensioactivos no iónicos, es decir, contiene con ventaja < 5 % en peso, con preferencia < 1 % en peso de tensioactivo no iónico.

45

De modo ventajoso, en los artículos de la invención pueden estar presentes todos los tensioactivos no iónicos ya conocidos por el estado de la técnica. Los tensioactivos no iónicos se describen a continuación con mayor detalle.

50

Los artículos moldeados de la invención pueden contener también con preferencia tensioactivos catiónicos. Los tensioactivos catiónicos idóneos son por ejemplo los compuestos tensioactivos cuaternarios, en especial los que llevan un grupo amonio, sulfonio, fosfonio, yodonio o arsonio. Empleando compuestos tensioactivos cuaternarios de acción antimicrobiana puede dotarse al artículo moldeado de protección antimicrobiana o bien puede mejorarse la acción antimicrobiana que puedan poseer otros ingredientes ya presentes en él.

55

Cloruros de benzalconio con restos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, en especial el cloruro de (alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-bencil-dimetilamonio. Un QAV especialmente preferido es el metosulfato de cocopentaetoximetilamonio (INCI: PEG-5 Cocomonium methosulfate; Rewoquat® CPEM).

60

Para evitar las posibles incompatibilidades de los tensioactivos catiónicos antimicrobianos con los tensioactivos aniónicos posiblemente presentes en el artículo moldeado de la invención se emplean tensioactivos aniónicos lo más compatibles posible y/o eventualmente la menor cantidad posible de tensioactivos catiónicos o, en una forma especial de ejecución de la invención, se prescinde por completo de los tensioactivos catiónicos.

A continuación se describen otros tensioactivos, es decir, compuestos de amonio cuaternario. Estos pueden estar también presentes con preferencia en los artículos de la invención.

- 5 Los artículos moldeados de la invención pueden contener uno o varios tensioactivos catiónicos, con preferencia en cantidad del 0 al 30 % en peso, con mayor ventaja del 0 al 20 % en peso, con preferencia del 0,01 al 10 % en peso, en especial del 0,1 al 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición. Los valores mínimos adecuados pueden situarse en el 0,5, 1, 2 ó 3 % en peso. Según una forma preferida de ejecución, un artículo moldeado de la invención contiene tensioactivos catiónicos, con preferencia en una cantidad por lo menos del 0,1 % en peso, porcentaje referido al peso total del artículo moldeado. Según otra forma preferida de ejecución, el artículo de la invención está prácticamente libre de tensioactivos catiónicos, por lo tanto contiene con ventaja < 5 % en peso, con preferencia < 1 % en peso de tensioactivo catiónico, en especial no contiene tensioactivo catiónico.

- 10 Los artículos moldeados de la invención pueden contener igualmente tensioactivos anfóteros. Estos se describirán con mayor detalle en párrafos posteriores, en especial en relación con los acondicionantes y plastificantes.

- 15 Los artículos moldeados de la invención pueden contener uno o varios tensioactivos anfóteros, con preferencia en una cantidad del 0 al 30 % en peso, con mayor ventaja todavía del 0 al 20 % en peso, con preferencia del 0,01 al 10 % en peso, en especial del 0,1 al 5 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición. Según otra forma preferida de ejecución, el artículo de la invención está prácticamente libre de tensioactivo anfótero, es decir, contiene con ventaja < 5 % en peso, con preferencia < 1 % en peso de tensioactivo anfótero, en especial no contiene tensioactivo anfótero.

- 20 Otros ingredientes de los artículos moldeados de la invención pueden ser las sustancias soporte (builder) inorgánicas y orgánicas. Pertenecen a las sustancias soporte inorgánicas los ingredientes insolubles en agua o no solubles en agua, por ejemplo los silicatos de aluminio y en especial las zeolitas.

En una forma preferida de ejecución, el artículo moldeado de la invención no lleva fosfatos.

- 25 La sustancia soporte (builder) puede estar presente en un artículo moldeado de la invención con preferencia en una cantidad del 0,1 % en peso al 40 % en peso, con preferencia del 5 % en peso al 25 % en peso y con preferencia especial del 10 % en peso al 20 % en peso, porcentajes referidos al peso total del artículo, siendo especialmente preferido como sustancia soporte soluble el carbonato sódico. Pero también puede preverse con ventaja que el artículo de la invención contenga menos del 10 % en peso, por ejemplo menos del 5 % en peso de sustancias soporte solubles. Según otra forma preferida de ejecución, el artículo de la invención no lleva sustancias soporte (builder) solubles.

## REIVINDICACIONES

1. Sistema dispensador de detergente o producto de limpieza, que contiene un artículo moldeado en forma de tira, de hoja, de disco, de capa, de placa o de cinta, y está formado por lo menos en un 20 % en peso por polímeros y una sustancia de acción limpiadora, dicho el artículo moldeado está alojado en un recipiente dispensador y lleva sobre una superficie una capa adhesiva que comprende un polímero que es adhesivo a temperatura ambiente por aplicación de presión y/o en presencia de humedad.
2. Sistema según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo moldeado está formado por una sola capa o bien por un laminado de más de una capa, el artículo moldeado eventualmente de varias capas está con preferencia recubierto.
3. Sistema según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el artículo moldeado está formado por una lámina de un material con preferencia flexible y una sustancia con poder limpiador está integrada en la lámina y/o en la capa depositada sobre la lámina.
4. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 3, caracterizado porque la sustancia con poder limpiador es un tensioactivo y/o un blanqueante.
5. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 4, caracterizado porque la capa adhesiva es dispersable en agua o soluble en agua.
6. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 5, caracterizado porque la capa adhesiva contiene una sustancia con poder limpiador, esta sustancia está con preferencia dispersada en el polímero.
7. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 6, caracterizado porque los ingredientes detergentes o productos de limpieza contenidos en la capa adhesiva están presentes en forma de líquidos viscosos, en especial en forma de gel, y/o en forma de partículas sólidas.
8. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 7, caracterizado porque la capa adhesiva está provista de una película protectora sólida, arrancable.
9. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 8, caracterizado porque el recipiente dispensador es un receptáculo flexible o inflexible, con ventaja que puede cerrarse de nuevo y que envuelve por lo menos parcialmente al artículo moldeado, es con preferencia una caja, una bolsa o un sobre, en especial un dispensador dosificador.
10. Sistema según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 9, caracterizado porque el recipiente dispensador contiene un rodillo, es con preferencia un dispensador de cinta, mientras que el artículo moldeado está dotado en especial de líneas o zonas de separación para poder extraer el artículo en porciones.
11. Procedimiento para el tratamiento de manchas locales de sustratos, en especial de textiles o de superficies duras, en el que se extrae el artículo moldeado de un sistema dispensador de detergente o producto de limpieza según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 10 y se aplica el artículo moldeado para que se adhiera sobre la mancha a tratar.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 para el tratamiento de manchas de suciedades grasas y/o coloreadas, dichas suciedades incluyen con preferencia:
  - antocianos,
  - betalaínas, con preferencia betacianos, betaxantinas, betanina, betanidina,
  - carotionoides, con preferencia carotina; xantofila,
  - clorofila,
  - antranoides,
  - quinonas,
  - flavonoides,
  - colorantes de cúrcuma,
  - hemoglobina,
  - colorantes marrones del té, fruta, vino tinto,
  - ácidos húmicos marrones del café, del té, del cacao y/o
  - colorantes industriales, con preferencia de productos cosméticos, lápices de color, tintas.