



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 391**

51 Int. Cl.:

A61K 8/37 (2006.01)

A61K 8/66 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11D 3/386 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805064 .6**

96 Fecha de presentación : **06.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2211829**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54

Título: **Mejora del efecto aromático o de la acción olorosa de los ésteres de las sustancias odoríferas.**

30

Prioridad: **08.11.2007 DE 10 2007 053 615**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2011

73

Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72

Inventor/es: **Bessler, Cornelius;**
Bauer, Andreas;
Lahn, Wolfgang;
Gerigk, Andreas y
Welling, Hermann-Josef

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 362 391 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejora del efecto aromático o de la acción olorosa de los ésteres de las sustancias odoríferas

Esta invención se refiere a un método para fijar ésteres de perfumes o sustancias odoríferas a superficies duras y/o blandas. Además la invención se refiere al uso de las hidrolasas (en particular la hemicelulasa, proteasa y/o amilasa) para la fijación de ésteres de sustancias odoríferas a superficies duras y/o blandas en el lavado o la limpieza. Además la invención hace referencia al uso de hidrolasas (en particular, la hemicelulasa, proteasa y/o amilasa) en medios de lavado o limpieza que contienen ésteres de perfumes para intensificar o alargar la acción olorosa del éster del perfume.

En el lavado de los tejidos o bien en la limpieza de las superficies duras como, por ejemplo, baldosas o azulejos del cuarto de baño se espera no solo un estado de limpieza impecable desde el punto de vista óptico, sino también la ausencia de olores desagradables en los tejidos lavados o en las superficies duras. Un resto de sustancias olorosas procedente de los detergentes empleados en el lavado que se cuidan de dar un olor agradable se considera algo muy adecuado ya que refuerza la sensación de limpieza. Por ejemplo, en el lavado manual de tejidos que normalmente se realiza en un recipiente o cubeta, el olor residual en la cubeta así como en las manos tiene que ser considerado como agradable por muchos usuarios. Los usuarios o consumidores desean que la ropa lavada tenga un perfume que no solamente se note en el producto justo después del lavado, sino que se mantenga durante días, incluso semanas en el objeto tratado. En general la cantidad de perfume que se desprende del proceso de lavado y queda en el tejido es normalmente demasiado escasa para garantizar un aroma permanente durante un tiempo. Puesto que las sustancias aromáticas son en particular las sustancias caras de los detergentes, no se encuentra obligado a emplearlas en pequeñas cantidades. La pérdida de estas sustancias (por ejemplo, en una lavadora) es igualmente poco satisfactoria para el fabricante y el usuario de dichos medios.

Sorprendentemente ahora se ha descubierto que mediante el empleo de determinadas enzimas, es decir de las hidrolasas, que se eligen preferiblemente de a) glucosidasas, por ejemplo, a1) hemicelulasas, en particular la mannanasa y/o a2) almidones de enzimas disgregadas, en especial las amilasas y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina, puede mejorar la adherencia de los ésteres de los perfumes a las superficies, como por ejemplo a los tejidos, a las superficies duras o al cuerpo humano, cuando estos enzimas se emplean junto con los ésteres de los perfumes en el lavado o en la limpieza de las superficies.

El objetivo de la presente invención es sobre todo un método para la fijación de ésteres de perfumes a superficies duras y/o blandas, de manera que las superficies con un baño de tratamiento acuoso que comprenden éster de perfume e hidrolasa, se traten durante un periodo de tiempo de 1 minuto hasta 300 minutos a una temperatura inferior a 95°C. En una configuración especialmente preferida de la invención se elige la hidrolasa de las a) glucosidasas, preferiblemente

a1) hemicelulasas, se prefiere especialmente la mannanasa y/o
a2) enzimas disgregadas de los almidones, en particular la amilasa y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina,

Se prefiere especialmente el empleo de mannanasa, proteasa y/o amilasa.

Se ha podido averiguar que en el método mencionado para el tratamiento de superficies duras y/o blandas con un baño de tratamiento acuoso, que contiene éster de perfume y el enzima anteriormente mencionado, se consigue una "fijación" en el sentido de una adherencia mejor del éster del perfume a las superficies tratadas y/o a las superficies blandas, que se manifiesta en una prolongación e intensificación del efecto o de la acción aromática del éster del perfume, en particular sobre la superficie seca. Es decir, el perfume o aroma relacionado con el éster del perfume es perceptible no solo en el propio producto y directamente después del lavado, sino que incluso transcurridos varios días, incluso semanas, es claramente perceptible después del proceso de limpieza o de tratamiento. En otras palabras se garantiza sobre la superficie tratada una fragancia que se percibe con claridad incluso transcurrido un periodo de tiempo. Se ha podido averiguar que las superficies tratadas conforme a la invención, en particular en el caso de tejidos, después del tratamiento y por ello preferiblemente en un estado seco, tenían un perfume especialmente intenso, por ejemplo en una valoración olorosa en un objeto seco, 7 días después de la realización del tratamiento. Expertos con olfato adiestrado pudieron reafirmar, por ejemplo en una valoración en un objeto seco 7 días después del tratamiento, que el incremento de la fragancia se debía a los ésteres de las sustancias odoríferas. Sin embargo, también se ha podido averiguar que las composiciones de las sustancias odoríferas (o bien aceites o esencias de perfumes), es decir las mezclas aromáticas, odoríferas, de al menos dos o más sustancias aromáticas, se aprovechan en la mencionada composición de la existencia de ésteres y ciertamente de tal forma que la acción olorosa de otras sustancias aromáticas se prolonga, de manera que la acción global aromática de la composición odorífera que contiene ésteres aromáticos se intensifica. Esta intensificación global del aroma en el sentido de una prolongación de la acción aromática global, en particular en un objeto seco, está unida forzosamente a la existencia de ésteres de

5 sustancias aromáticas en la composición correspondiente. Se trata preferiblemente de ésteres de sustancias aromáticas que se encuentran en al menos un 1% en peso en la composición aromática global, preferiblemente al menos un 2% en peso y en particular al menos un 10% en peso, respecto a la cantidad total de sustancias aromáticas contenidas. Este límite mínimo puede ser incluso superior, por ejemplo, al menos de un 15% en peso, 20% en peso, 25% en peso, 30% en peso, 40% en peso o 50% en peso, respecto a la cantidad total de sustancias aromáticas contenidas. Este límite mínimo puede ser incluso superior, por ejemplo, de al menos un 60% en peso, 70% en peso, 80% en peso o 90% en peso, respecto a la cantidad total de las sustancias aromáticas contenidas.

10 Por superficies blandas se entiende en el contexto de esta invención, tanto la piel humana como el cabello y en particular tejidos de distinta composición, por ejemplo, de lana, algodón, seda, poliéster, poliamida, viscosa y tejidos mixtos de cualquier tipo. Por superficies duras se entiende aquí superficies como el vidrio, metal, porcelana, cerámica, en particular del entorno doméstico y sanitario, por ejemplo, en forma de platos, ollas, vajilla, sartenes, pavimento, ventanas, azulejos, baldosas, etc...

15 Se prefieren especialmente compuestos de sustancias aromáticas del tipo de ésteres de perfumes entre los que se destacan el acetato 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, acetato de triciclo (5.2.1.02,6) dec-4-en-8-ilo, acetato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metanoinden-6-ilo, acetato de 2-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-2-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-2-tert-butilciclohexilo, acetato de 4-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-4-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-4-tert-butilciclohexilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-6-ilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5-ilo, salicilato de benzilo, salicilato de ciclohexilo, salicilato de pentilo, salicilato de 2-metilbutilo, salicilato de isopentilo, acetato de Exo-1,7,7-trimetilbicyclo(2,2,1)hept-2-ilo, acetato de p-ment-1-en-8-ilo, acetato de terpineol, acetato de benzilo, salicilato de hexilo, acetato de alfa,alfa-dimetilfenetilo, acetato de 1-feniletilo, acetato de lilanilo, acetato de fenetilo, acetato de hexilo, acetato de citronelilo, acetato de geranilo, acetato de nerilo, acetato de citronelilo, acetato de 8-mentan-8-ilo, acetato de alfa,alfa-4-trimetil-ciclohexilmetilo, acetato de nopilo, etilacetato, acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de 2-ciclohexiletilo, acetato de isononilo, salicilato de isobutilo, acetato de (3R-(3.alfa.,3.beta.,7.beta.,8a.alfa))-2,3,4,7,8,8a-hexahidro-3,8,8-trimetil-1H-3a, 7 metanoazuleno-6-metilo, acetato de fenetilfenilo, (Z)-3-hexenil-salicilato, (Z)-hex-3-enilacetato, acetato de 1,3-dimetil-3-fenilbutilo, salicilato de metilo, acetato de isopentilo, acetato de nerilo, acetato de cinamilo, acetato de metilo, acetato de 1,2,3,3a,4,5,6,8a-octahidro-2-isopropilideno-4,8-dimetilazuleno-6-ilo, acetato de alilfenoxi, acetato de decahidro-2-naftilo, acetato de mircenilo, acetato de metilfenilo, salicilato de etilo, acetato de 3(ó 4)-(4-metilpenten-3-il)ciclohex-3-eno-1-metilo, acetato de 1-metil-1-((3S, 8S)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-3,8-dimetil(azuten-5-il)etilo, acetato de etilo, salicilato de fenilo, salicilato de feniletilo, acetato de p-tolilo, acetato de p-tolilfenilo y/o acetato de 1,1,5-trimetilhepta-4,6-dienilo. Entre estos se destacan en particular el acetato de hexilo, acetato de fenetilo y/o acetato de feniletilo.

35 Como otras sustancias odoríferas junto con los ésteres de las mismas se pueden emplear algunos o varios compuestos del tipo de éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidratos de carbono. Entre los éteres que se emplean preferiblemente se encuentran, por ejemplo, el éter de benziletilo, entre los aldehídos, los alcanos lineales con 8-18 átomos de carbono, citratos, citronelatos, acetaldehído de citroneliloxi, aldehído de ciclamen, hidroxicitronelal, lilial y Bourgeonal, entre las cetonas especialmente preferidas, las iononas, α -isometilionona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes especialmente preferidos, el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, entre los hidrocarburos especialmente preferidos los terpenos y los bálsamos. En particular se prefieren las mezclas de las diferentes sustancias odoríferas en combinación con ésteres, de manera que se pueda crear un aroma especialmente único y exclusivo. Este tipo de mezclas de sustancias individuales sirven en el sentido de la presente invención como sustancias odoríferas o esencias o aceites perfumados o composiciones aromáticas, de manera que tal como se ha destacado, el efecto conforme a la invención de intensificación de la fijación del aroma de los ésteres de las sustancias odoríferas actúa en la superficie tratada, en particular en lo que se refiere al objeto seco, de una forma positiva en la sensación aromática de toda la composición. La esencia del perfume puede incluir también mezclas de sustancias odoríferas naturales, como las procedentes de fuentes naturales o animales, por ejemplo, esencia de pino, jazmin, limón, lilas, rosas o Ylan-Ylang. También se emplean aceites o esencias etéreas de escasa fluidez, que son básicamente componentes del aroma. Por ejemplo, la esencia de manzanilla, clavo, melisa, menta, esencia de canela, esencia de tila, esencia de bayas de enebro, de vetiver, de olibano, de galbano, de labdano y de lavandina. Preferiblemente se pueden emplear esencias de bergamota, dihidromircenol, lilial, liral, citronelol, alcohol de feniletilo, aldehído cinámico de α -hexilo, geraniol, acetona de benzilo, aldehído de ciclamen, linalool, Boisambrene Forte, ambroxano, indol, hediona, sandelice, esencia de citronela, esencia de mandarina, esencia de naranja, glicolato de alilamilo, ciclovertal, esencia de lavandina, esencia de savia de moscatel, β -damascona, esencia de geranio, Bourbon, salicilato de ciclohexilo, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, evernilo, iraldeina gama, ácido fenilacético, acetato de geranilo, acetato de benzilo, óxido de rosas, romilato, irotilo y floramao en una mezcla de sustancias odoríferas conforme a la invención, que incluye obligatoriamente ésteres de sustancias odoríferas.

60 Los enzimas que se emplean conforme a la invención (hidrolasas, como las mannanasas, proteasas y/o amilasas) se pueden preferiblemente absorber en las sustancias soporte y/o ser embebidas por las sustancias protectoras. Esto corresponde a una forma de configuración preferida de la invención. De este modo se puede conseguir una

mejor protección frente a una inactivación prematura.

Las proteasas pueden preferiblemente conforme a la invención (subtilasas preferiblemente, en particular subtilisina) emplearse para fijar los ésteres de perfumes sobre superficies duras y/o blandas. Preferiblemente un medio que se emplea conforme a la invención contiene Savinase® y/o una proteasa de *Bacillus lentus* alterada genéticamente. Se prefieren principalmente proteasas del tipo de la subtilisina. Las proteasas se pueden emplear en las soluciones de lavado y limpieza para eliminar las correspondientes impurezas que contienen albúmina. El empleo de proteasas (en particular subtilasas, especialmente subtilisinas) en medios de lavado o limpieza o bien cosméticos con el objetivo de mejorar la acción o el efecto oloroso de los ésteres de las sustancias odoríferas es algo totalmente desconocido en la actualidad. Entre las proteasas especialmente preferidas conforme a la invención se encuentra además de las proteasas modificadas por vía genotecnológica o bien las que se obtienen de las distintas especies de bacilos, como Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym®, o Everlase®, la proteasa de *Bacillus lentus* (BLAP), que es estable y activa en condiciones alcalinas; puede ser fabricada tal como se ha descrito en la solicitud de patente internacional WO 91/02792 en *Bacillus lentus* (DSM 5483) o bien se puede obtener por fermentación de *Bacillus licheniformis*, que es transformado con un plásmido de expresión, que lleva el gen para BLAP bajo el control del promotor del *Bacillus licheniformis* ATCC 53926. La composición así como la estructura espacial es conocida por BLAP (D.W. Godette y cols., J. Mol. Biol. 228, 580-595, 1992). Esta proteasa se caracteriza por la secuencia descrita en la literatura citada de 269 aminoácidos, un peso molecular de 26 823 Dalton y un punto teóricamente isoeléctrico de 9,3. Las variantes que se obtienen por mutación de este *Bacillus lentus* DSM 5483 se describen en la patente americana US 5 340 735. Entre estas se prefieren las enzimas de proteasas, que en particular actúan en un tratamiento múltiple del lavado de tejidos de fibras proteinógenas, por ejemplo, entramados textiles de seda natural o de lana, sin pérdida de la potencia limpiadora y con un perjuicio mínimo o alteración de las fibras. Entre las proteasas especialmente útiles se encuentran además de las proteasas de *Bacillus lentus* de origen natural también proteasas alteradas por vía genotecnológica del tipo BLAP anteriormente mencionado, en las cuales en la posición 211 (recuento BLAP) el aminoácido Leucina que existe en este lugar en la proteasa natural o de referencia (L en el código convencional) es intercambiado por el ácido asparagínico (D) o bien por el ácido glutámico (E)(L211D o bien L211E). Estas se pueden fabricar tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 95/23221. En lugar de estas o adicionalmente se pueden introducir otros cambios frente a la proteasa de *Bacillus lentus* convencional, como por ejemplo, al menos uno de los cambios de aminoácidos S3T, V41, R99A, R99S, A188P, V193M y/o V199I. Se prefiere en particular el empleo de una variante, en la cual al menos se ha realizado uno de los cambios de aminoácidos S3T, V41, A188P, V193M, V199I y/o L211D. En la nomenclatura de proteasas anteriormente descrita sobre el intercambio de algunos aminoácidos hay que tener en cuenta que la numeración de las posiciones de los aminoácidos se diferencia en el modo de contar de las proteasas alcalinas del *Bacillus lentus* (BLAP) del modo de contar de la subtilisina BPN'. En este punto queda claro que con el concepto "el medio que se emplea conforme a la invención" se hace una referencia directa al método conforme a la invención y al procedimiento conforme a la invención descrito a continuación, en el sentido de que el medio que se emplea conforme a la invención, por ejemplo, un producto para lavar o detergente, que contiene ésteres de sustancias odoríferas e hidrolasas, por ejemplo, mannanasas, se emplea en el método conforme a la invención de tal manera que dicho producto se emplea para preparar el baño de tratamiento acuoso necesario para el método. De acuerdo con la invención se pueden emplear preferiblemente enzimas descompuestas de almidones, en especial amilasas, para fijar los ésteres de los perfumes sobre superficies duras y/o blandas. Las amilasas tienen normalmente el cometido de facilitar la eliminación de impurezas que contienen almidón a través de la hidrólisis catalítica del polisacárido de almidón. En el ámbito de la invención se pueden emplear tanto amilasas del tipo α de *Bacillus licheniformis*, que se comercializan bajo el nombre comercial Termamyl® de la empresa Novozymes, como también amilasas alteradas genotecnológicamente, es decir, aquellas amilasas con una secuencia de aminoácidos alterada con ayuda de métodos genotecnológicos, como las que se dan a conocer en las patentes WO 94/18314 o WO 95/21247. Otros ejemplos de amilasas que se emplean preferiblemente conforme a la invención son además de la alfa-amilasa del *Bacillus licheniformis*, las alfa-amilasas de *B. amiloliquefaciens*, de *B. estearothermophilus*, de *Aspergillus niger* y *A. oryzae* así como las modificaciones de todas las amilasas anteriormente mencionadas para el empleo en medios de lavado y limpieza. Además se ponen de relieve para esta finalidad las alfa-amilasas de *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) y la glucanotransferasa de ciclodextrina (CGTasa) de *B. agaradherens* (DSM 9948). El empleo de amilasas en productos para lavar o detergentes o cosméticos con el fin de mejorar la acción olorosa de los ésteres de los perfumes es algo desconocido hasta el momento. Se pueden emplear las enzimas que se conocen como hemicelulasas. Entre ellas se encuentran las mannanasas, xantanilasas, pectinilasas (=pectinasas), esterasas de pectina, pectatoliasas, xiloglucanasas (=xilanasas), pululanasas y beta-glucanasas. Las enzimas más apropiadas son las que se conocen por los nombres de Gamanase® y Pektinex AR® de la empresa Novozymes, Rohapec® B1L de la empresa AB Enzymes y Pyrolase® de la empresa Diversa COrp., San Diego, CA, USA. La beta-glucanasa procedente de *Bacillus subtilis* se obtiene bajo el nombre de Cereflo® de la empresa Novozymes. Las hemicelulasas especialmente preferidas conforme a la invención son las mannanasas, por ejemplo, las que son comercializadas bajo los nombres Mannaway® de la empresa Novozymes o Purabrite® de la empresa Genencor. La mannanasa se puede emplear junto con el detergente para eliminar residuos que contienen mannanas en los tejidos. El empleo de mannanasas en productos para lavar o detergentes o cosméticos con el fin de mejorar la imagen olorosa de los ésteres de las sustancias odoríferas es algo totalmente desconocido en la actualidad.

Según una configuración preferida del método conforme a la invención el periodo de tratamiento de las superficies con el baño de tratamiento acuoso oscila entre 2 minutos y 120 minutos, en particular entre 10 y 80 minutos. Cuando la temperatura del baño de tratamiento acuoso se encuentra entre 15 y 90°C, en particular entre 20 y 60°C, las condiciones son las ideales para una forma de configuración preferida del método conforme a la invención. Si se garantizan estas condiciones, se pueden lograr unos resultados aromáticos especialmente bueno, en particular en objetos secos. En este momento queda claro que con el término "objeto seco" se hace referencia a aquellas superficies, por ejemplo, superficies de tejidos, que en primer lugar han sido sometidas a un método conforme a la invención y como consecuencia de ello entran en contacto con un baño de tratamiento acuoso conforme a la invención, es decir son humedecidas y posteriormente se secan, al aire o bien en un secadora.

La concentración de la hidrolasa empleada conforme a la invención en el baño de tratamiento acuoso se sitúa según una configuración preferida del método conforme a la invención en el intervalo de 0,0001 mg/l hasta 0,25 g/l, en particular entre 0,01 mg/l y 15 mg/l. La concentración de los ésteres de sustancias odoríferas empleados conforme a la invención en el baño de tratamiento acuoso se sitúa en el intervalo de 0,0001 g/l hasta 0,25 g/l, en particular entre 0,001 g/l y 0,05 g/l. Cuando el baño de tratamiento engloba un tensoactivo aniónico y/o no iónico, asimismo se presenta una configuración preferida del método conforme a la invención. Sorprendentemente se ha podido constatar en particular en presencia de cantidades grandes de tensoactivo aniónico y/o no iónico en un medio conforme a la invención, por ejemplo en una cantidad total > 5% en peso > 10% en peso o bien >15% en peso, respecto al medio total, el efecto de la fijación conforme a la invención de ésteres de sustancias odoríferas.

Otro objetivo de la invención reside en la utilización de hidrolasas (preferiblemente seleccionadas entre las a) glucosidasas, preferiblemente a1) hemicelulasas, se prefiere especialmente la mannanasa y/o a2) enzimas disgregadas de los almidones, en particular la amilasa y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina, para la fijación de ésteres de perfumes sobre superficies duras y/o blandas en el lavado o limpieza de superficies duras y/o blandas con medios de tratamiento que contienen ésteres de sustancias odoríferas. La fijación en el sentido de una adherencia mejorada conduce, tal como se ha mencionado antes, a una prolongación/intensificación del efecto aromático o de la acción olorosa del éster de la sustancia odorífera sobre la superficie tratada, en particular en un objeto seco, y transporta también la acción olorosa de otras sustancias odoríferas, cuando se emplea una composición de sustancias odoríferas que contiene ésteres, de nuevo en particular en un objeto seco, lo que por ejemplo se constata mediante una evaluación olorosa del objeto tratado, preferiblemente por expertos en perfumería, a los 7 días posteriores al secado. La utilización conforme a la invención mencionada para fijar ésteres de sustancias odoríferas a superficies es preferible que se realice en el lavado de los tejidos, a poder ser en una lavadora automática. Existe otra ventaja que es que esta fijación conforme a la invención que se produce incluso con una intensificación del efecto aromático o de la acción olorosa del éster de la sustancia odorífera tiene lugar en una secadora automática de tejidos, en particular en una secadora de condensación. Esto es realmente una ventaja ya que a menudo ocurre que mediante la acción del secado en una secadora automática de tejidos se pierde considerablemente el buen olor del tejido secado.

Es preferible el empleo de hidrolasas (seleccionadas preferiblemente de a) glucosidasas, preferiblemente a1) hemicelulasas, se prefiere especialmente la mannanasa y/o a2) enzimas disgregadas de los almidones, en particular la amilasa y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina) en unos porcentajes en peso, respecto al éster de sustancia odorífera, del orden de 1:0,05 hasta 1:20.

La utilización de hidrolasas (preferiblemente seleccionadas entre las a) glucosidasas, preferiblemente a1) hemicelulasas, se prefiere especialmente la mannanasa y/o a2) enzimas disgregadas de los almidones, en particular la amilasa y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina) en los medios de lavado o limpieza líquidos o sólidos que contienen ésteres de sustancias odoríferas, para la intensificación/prolongación de la acción olorosa de los ésteres de sustancias odoríferas tras la aplicación en el lavado o limpieza sobre una superficie dura y/o blanda, en particular respecto al objeto seco, es otro objetivo de la presente invención. La intensificación/prolongación de la acción olorosa de los ésteres de sustancias odoríferas descrita con anterioridad se atribuye a una mejor fijación en la superficie tratada. Mediante una fijación mejor, la evaporación del éster de la sustancia odorífera es más lenta. Una fijación mejor no significa que mejore la deposición de los ésteres de las sustancias odoríferas en las superficies, sino que las sustancias odoríferas depositadas se adhieran mejor.

Se prefiere en particular que el medio de lavado o limpieza correspondiente contenga la hidrolasa (seleccionada preferiblemente de las a) glucosidasas, preferiblemente a1) hemicelulasas, se prefiere especialmente la mannanasa y/o a2) las enzimas disgregadas de los almidones, en particular la amilasa y/o b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular la subtilisina) en unas cantidades del 0,000001-5% en peso, preferiblemente del 0,000001-4% en peso, preferiblemente del 0,00001-3% en peso, preferiblemente del 0,0001-2% en peso, más preferiblemente del 0,001-1% en peso, más preferiblemente del 0,01-0,5% en peso, en particular del 0,05-0,1% en peso, respecto al producto total. Por lo que los mencionados límites superior e inferior pueden variar de manera que las hidrolasas puedan estar contenidas, por ejemplo, en cantidades del 0,0001 hasta 0,1% en peso en el medio de lavado o limpie-

za, por ejemplo en cantidades entre un 0,00001 hasta 0,072 % en peso respecto al producto total.

En el uso conforme a la invención se emplean en particular ésteres de sustancias odoríferas seleccionados entre los siguientes: acetato 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, acetato de triciclo (5.2.1.02,6) dec-4-en-8-ilo, acetato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metanoinden-6-ilo, acetato de 2-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-2-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-2-tert-butilciclohexilo, acetato de 4-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-4-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-4-tert-butilciclohexilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-6-ilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5-ilo, salicilato de benzilo, salicilato de ciclohexilo, salicilato de pentilo, salicilato de 2-metilbutilo, salicilato de isopentilo, acetato de Exo-1,7,7-trimetilbicyclo(2,2,1)hept-2-ilo, acetato de p-ment-1-en-8-ilo, acetato de terpineol, acetato de benzilo, salicilato de hexilo, acetato de alfa,alfa-dimetilfenetilo, acetato de 1-feniletilo, acetato de lilanilo, acetato de fenetilo, acetato de hexilo, acetato de citronelilo, acetato de geranilo, acetato de nerilo, acetato de citronelilo, acetato de 8-mentan-8-ilo, acetato de alfa,alfa-4-trimetil-ciclohexilmetilo, acetato de nopilo, etilacetatoacetato, acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de 2-ciclohexiletilo, acetato de isononilo, salicilato de isobutilo, acetato de (3R-(3.alfa.,3.beta.,7.beta.,8a.alfa))-2,3,4,7,8,8a-hexahidro-3,8,8-trimetil-1H-3a, 7 metanoazuleno-6-metilo, acetato de fenetilfenilo, (Z)-3-hexenil-salicilato, (Z)-hex-3-enilacetato, acetato de 1,3-dimetil-3-fenilbutilo, salicilato de metilo, acetato de isopentilo, acetato de nerilo, acetato de cinamilo, acetato de metilo, acetato de 1,2,3,3a,4,5,6,8a-octahidro-2-isopropilideno-4,8-dimetilazuleno-6-ilo, acetato de alifenoxi, acetato de decahidro-2-naftilo, acetato de mircenilo, acetato de metilfenilo, salicilato de etilo, acetato de 3(ó 4)-(4-metilpenten-3-il)ciclohex-3-eno-1-metilo, acetato de 1-metil-1-((3S, 8S)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-3,8-dimetil(azuten-5-il)etilo, acetato de etilo, salicilato de fenilo, salicilato de feniletilo, acetato de p-tolilo, acetato de p-tolilfenilo y/o acetato de 1,1,5-trimetilhepta-4,6-dienilo. Entre estos se destacan en particular el acetato de hexilo, acetato de fenetilo y/o acetato de feniletilo.

Como ya se ha indicado claramente, el método conforme a la invención se puede llevar a cabo utilizando un medio típico que contenga, sin embargo, ésteres de sustancias odoríferas e hidrolasas. Lo mismo es válido para el uso conforme a la invención. Dicho medio puede ser un producto para lavar tejidos, o bien un conservante que se pueda presentar en forma de partículas o en forma líquida, un detergente presente en la forma correspondiente para superficies duras, por ejemplo, un detergente para limpiar baldosas, sanitarios, baños o bien un producto para el cuerpo humano, por ejemplo, un champú de pelo, una loción de limpieza, un gel de ducha o una tableta de jabón. La base del método conforme a la invención se puede aplicar al cuidado del cuerpo.

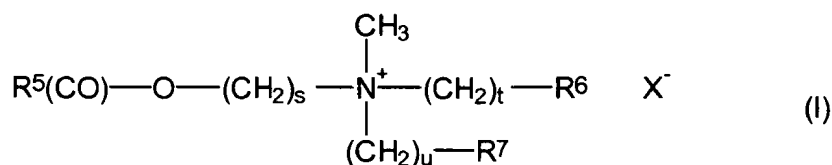
Adicionalmente los medios que se emplean conforme a la invención, que se pueden presentar como sustancias sólidas en forma de polvo, en forma de partículas recomprimadas, en forma de tabletas, como soluciones homogéneas o suspensiones, presentan todas las sustancias habituales que se han predestinado para el empleo del medio correspondiente.

Los productos de lavado o limpieza que se emplean conforme a la invención pueden contener en particular sustancias constructoras, tensoactivos, otros enzimas, compuestos peroxigenados orgánicos y/o inorgánicos, activadores peroxigenados, disolventes orgánicos miscibles en agua, medios secuestrantes, electrolitos, reguladores del pH, espesantes y otros medios auxiliares, como principios activos soil release, blanqueadores ópticos, inhibidores de la transmisión de color, reguladores de espuma sí como colorantes.

Los medios que se emplean conforme a la invención como los productos de lavado o limpieza pueden contener preferiblemente tensoactivos, tanto aniónicos como no iónicos y sus mezclas, pero también tensoactivos catiónicos. Los tensoactivos no iónicos adecuados son en particular los productos de etoxilación y/o propoxilación de los glucósidos de alquilo y/o alcoholes lineales o ramificados con 12 hasta 18 átomos de C respectivamente en la parte del alquilo y 3 hasta 20, preferiblemente 4 hasta 10 grupos de éter de alquilo. Además sirven los correspondientes productos de etoxilación y/o propoxilación de las N-alquilaminas, dioles vicinales, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, que corresponden a los derivados de alcoholes de cadena larga mencionados en lo que se refiere a la parte alquilo, así como a los alquilfenoles con 5 hasta 12 átomos de C en el radical alquilo. Los tensoactivos aniónicos adecuados son en particular los jabones y aquellos compuestos que contienen grupos de sulfato o sulfonato con iones alcalinos como cationes. Los jabones que se emplean son preferiblemente las sales alcalinas de ácidos grasos saturados o insaturados con 12 hasta 18 átomos de C. Estos ácidos grasos se pueden emplear en una forma no totalmente neutralizada. Entre los tensoactivos del tipo sulfato se encuentran las sales del semiéster de ácido sulfúrico de alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de C y los productos de sulfatización de los tensoactivos no iónicos mencionados con un grado de etoxilación bajo. Entre los tensoactivos que se emplean del tipo sulfonato se encuentran los sulfonatos lineales de alquilbenzol con 9 hasta 14 átomos de C en la parte o el grupo alquilo, los sulfonatos de alcanos con 12 hasta 18 átomos de C, así como los sulfonatos de olefina con 12 hasta 18 átomos de C, que se forman en la sulfonación de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos. Los tensoactivos catiónicos se eligen preferiblemente entre los quats de ésteres y/o los compuestos de amonio cuaternario (QAV) conforme a la fórmula general $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+X^-$, en la que R^I hasta R^{IV} corresponden a radicales alquilo C_{1-22} iguales o distintos, radicales arilalquilo C_{7-28} o bien radicales heterocíclicos, de manera que dos o en el caso de un enlace aromático como en la piridina incluso tres radicales junto con el átomo de nitrógeno forman el heterociclo, por ejemplo, un

compuesto de piridinio o de imidazolinio, y X⁻ equivale a los iones halogenados, iones de sulfato, iones hidróxido o aniones similares. Los QAV se pueden crear por reacción de aminas terciarias con medios de alquilación, como por ejemplo, el cloruro de metilo, cloruro de bencilo, sulfato de dimetilo, bromuro de dodecilo, pero también óxido de etileno. La alquilación de las aminas terciarias con un radical alquilo largo y dos grupos metilo es especialmente fácil y también la cuaternización de aminas terciarias con dos radicales largos y un grupo metilo se puede realizar con ayuda de cloruro de metilo en condiciones suaves. Las aminas que disponen de tres radicales alquilo largos o bien radicales alquilo sustituidos por grupos hidroxilo, son poco reactivas y serán cuaternizadas por ejemplo con sulfato de dimetilo. Las QAV que se cuestionan son, por ejemplo, el cloruro de benzalconio (cloruro de N-alquil-N,N-dimetilbenzilamonio), benzalcona B (cloruro de m,p-diclorobenzil-dimetil-C₁₂-alquilamonio), cloruro de benzoxonio (cloruro de benzil-dodecil-bis-(2-hidroxietil)-amonio), bromuro de cetrimonio (bromuro de N-hexadecil-N,N-trimetil-amonio), cloruro de benzetonio (cloruro de N,N-dimetil-N(2(2-(p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi)-etoxi)etil)benzilamonio, cloruro de dialquildimetilamonio como el cloruro de di-n-decil-dimetil-amonio, bromuro de didecildimetilamonio, cloruro de dioctil-dimetil-amonio, cloruro de 1-cetilpiridinio y yoduro de tiazol así como sus mezclas. Los QAV preferidos son el cloruro de benzalconio con radicales alquilo C₈-C₂₂, en particular, el cloruro de C₁₂-C₁₄-alquil-benzil-dimetilamonio.

Por esterquats se entienden aquellos compuestos con la fórmula general I



en la que R⁵ equivale a un radical alquilo o alqueno con 12 hasta 22 átomos de carbono y 0, 1, 2 ó 3 dobles enlaces, R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro equivale a H, OH o bien O(CO)R⁵, s, t y u, independientemente uno de otro, corresponden al valor 1, 2 o 3 y X⁻ equivale a un anión, en particular halogenuro, metosulfato, metofosfato o fosfato así como a mezclas de estos. Se prefieren los compuestos que contienen el grupo O(CO)R⁵ para el R⁶ y para R⁵ un radical alquilo con 16 hasta 18 átomos de carbono. Se prefieren en particular los compuestos en los cuales R⁷ corresponde además a un OH. Ejemplos de los compuestos de la fórmula V son el sulfato de metil-N-(2-hidroxietil)-N,N-di(talgacil-oxietil)amonio-metosulfato, bis-(palmitoil)-etil-hidroxietil-metil-amonio-metosulfato o bien metil-N,N-bis(aciloxietil-N-(2-hidroxietil)-amonio-metosulfato. Si se emplean compuestos cuaternarios de la fórmula (V) que presentan grupos insaturados, se prefieren los grupos acilo, cuyos ácidos grasos correspondientes presentan un índice de yodo entre 5 y 80, preferiblemente entre 10 y 60 y en particular entre 15 y 45 y/o tienen una relación de isómeros cis/trans (en % molar) superior a 30:70, preferiblemente mayor a 50:50 y claramente mayor a 70:30. Los ejemplos convencionales son los metosulfatos de metilhidroxialquildialcoxiamonio comercializados bajo la marca comercial Stepantex® o los productos conocidos de la empresa Cognis Deutschland GmbH con el nombre comercial Dehyquart® o bien los productos conocidos por la marca Rewoquat® de la empresa Goldschmidt-Witco.

Los tensoactivos se encuentran preferiblemente en los medios conforme a la invención como detergentes, productos para lavar, y se encuentran en unas cantidades entre el 5% en peso y el 50% en peso, en particular entre el 8% en peso y el 30% en peso. En particular en los medios para el tratamiento posterior al lavado se emplean preferiblemente hasta el 30% en peso, en particular un 5% hasta el 15% en peso, y se prefieren parcialmente tensoactivos catiónicos.

Un medio que se emplea conforme a la invención contiene preferiblemente al menos un "Builder", sustancia soporte, soluble y/o insoluble en agua, orgánica y/o inorgánica. Entre las sustancias soporte orgánicas solubles en agua se destacan los ácidos policarboxílicos, en particular el ácido cítrico y los ácidos sacáricos, los ácidos aminopolicarboxílicos, en particular el ácido metilglicindiacético, el ácido nitrilotriacético y el ácido etilendiamintetracético, así como el ácido poliasparagínico, los ácidos polifosfónicos, en particular el ácido aminotris(metilenfosfónico), el ácido etilendiamin-tetrakis(metilenfosfónico) y el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, los compuestos hidroxilo poliméricos como la dextrina así como los ácidos policarboxílicos, en particular, los policarboxilatos accesibles por oxidación de los polisacáridos, los polímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y los polímeros mixtos de estos, que podrían contener un porcentaje bajo de sustancias polimerizables sin funcionalidad de ácido carboxílico. La masa molecular relativa de los homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados se encuentra en general entre 5.000 y 200 000, la de los copolímeros entre 2000 y 200 000, preferiblemente 50 000 y 120 000, respecto a los ácidos libres. Un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico especialmente preferido presenta una masa molecular relativa de 50 000 hasta 100 000. Los compuestos adecuados pero poco preferidos de esta clase son los copolímeros de ácido acrílico o de ácido metacrílico con éteres de vinilo, como los éteres de vinilmetilo, ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno, en los cuales el porcentaje de ácidos es de un 50% como mínimo. Como sustancias orgánicas soporte

solubles en agua se pueden emplear los terpolímeros que contienen dos ácidos insaturados y/o sus sales como monómeros así como un tercer monómero el alcohol de vinilo y/o un derivado de alcohol de vinilo y un hidrato de carbono. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C₃-C₈ monoetilénicamente insaturado y preferiblemente de un ácido monocarboxílico C₃-C₄, en particular del ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈, donde se prefiere en particular el ácido maleico. La tercera unidad monomérica está configurada en este caso por el alcohol de vinilo y/o preferiblemente por un alcohol de vinilo esterificado. En particular se prefieren los derivados de alcohol de vinilo, que equivalen a un ester de ácidos carboxílicos de cadena corta, por ejemplo de ácidos carboxílicos C₁-C₄, con alcohol de vinilo. Los polímeros preferidos contienen un 60% en peso, hasta un 95% en peso, en particular un 70% en peso hasta un 90% en peso de ácido (met)acrílico o de acrilato de metilo, y se prefiere el ácido acrílico o los acrilatos, y el ácido maleico o los maleinatos así como un 5% hasta un 40% en peso, preferiblemente un 10% en peso hasta un 30% en peso de alcohol de vinilo y/o de acetato de vinilo. Se prefieren especialmente los polímeros en los cuales el porcentaje en peso del ácido (met)acrílico o del (met)acrilato respecto al ácido maleico o bien al maleinato se encuentra entre 1:1 y 4:1, preferiblemente entre 2:1 y 3:1 y en particular 2:1 y 2,5:1. Tanto las cantidades como las proporciones n peso se refieren a los ácidos. El segundo monómero ácido o bien su sal puede ser también un derivado de ácido alquilsulfónico, que es sustituido en segunda posición por un radical alquilo, preferiblemente con un radical alquilo C₁-C₄, o por un radical aromático, que procede preferiblemente del benzol o derivados del benzol. Los terpolímeros preferidos contienen un 40% hasta un 60% en peso, en particular un 45% hasta un 55% en peso de ácido (met)acrílico o bien de (met)acrilato, prefiriéndose el ácido acrílico o el acrilato, un 10% en peso hasta un 30% en peso, preferiblemente un 15% en peso hasta un 25% en peso de ácido metalilsulfónico o de metalilsulfonato y como tercer monómero un 15% en peso hasta un 40% en peso, preferiblemente un 20% en peso hasta un 40% en peso de un hidrato de carbono. Este hidrato de carbono puede ser, por ejemplo, un mono-, di-, oligo- o polisacárido, donde se prefieren los mono-, di- o bien oligosacáridos. Se prefiere especialmente la sacarosa. Mediante el empleo del tercer monómero se crean supuestamente puntos de rotura teórica en el polímero, que son responsables de la disgregación biológica del polímero. Estos terpolímeros presentan en general una masa molecular relativa entre 1000 y 200 000, preferiblemente entre 200 y 50 000 y en particular entre 3000 y 10000. Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan sales de ácido acrílico/ácido acrílico y acroleína como monómeros o bien acetato de vinilo. Las sustancias orgánicas soporte se pueden emplear, en particular para la fabricación de medios fluidos, en forma de soluciones acuosas, preferiblemente en forma de soluciones acuosas del 30 hasta del 50% en peso. Todos los ácidos mencionados se emplean en general en forma de sus sales solubles en agua, en particular de sus sales alcalinas. Este tipo de sustancias orgánicas soporte pueden encontrarse en cantidades de hasta el 40% en peso, en particular del 25% en peso, preferiblemente del 1% en peso hasta el 8% en peso. Las cantidades próximas a los límites mencionados se emplean preferiblemente en forma de pastas o medios líquidos, en particular medios conforme a la invención que contienen agua. Los medios de tratamiento posteriores al lavado pueden encontrarse libres de sustancias soporte orgánicas.

Como materiales soporte inorgánicos solubles en agua se emplean preferiblemente los silicatos alcalinos y los polifosfatos, en particular el trifosfato de sodio. Como materiales soporte inorgánicos dispersables en agua, insolubles en agua se pueden emplear los silicatos de aluminio alcalinos amorfos o cristalinos en cantidades de hasta un 50% en peso, preferiblemente no superiores al 40% en peso y en medios líquidos, entre un 1% y un 5% en peso. Entre estos se prefieren los silicatos cristalinos de aluminio sodio, en particular la Zeolith A, P y si fuera preciso X. Se prefieren cantidades próximas a los límites superiores mencionados en medios en forma de partículas sólidas. Los silicatos de aluminio adecuados no presentan partículas con un tamaño de grano superior a 30 µm y constan preferiblemente de al menos un 80% en peso de partículas con un tamaño inferior a 10 µm. Su capacidad de enlace al calcio, que se puede determinar mediante los métodos convencionales, es en general del orden de 100 hasta 200 mg CaO por gramo.

Los sustitutos parciales o bien los sustitutos adecuados para el silicato de aluminio mencionado son los silicatos alcalinos cristalinos, que se pueden presentar solos o en mezcla con silicatos amorfos. Los medios que se emplean conforme a la invención como sustancias aromáticas presentan silicatos alcalinos comerciales, que tienen preferiblemente una relación molar de óxido alcalino respecto a SiO₂ inferior a 0,95, en particular de 1:1,1 hasta 1:12 y pueden ser amorfos o cristalinos. Los silicatos alcalinos preferidos son los silicatos de sodio, en particular los silicatos de sodio amorfos, con una relación molar Na₂O:SiO₂ de 1:2 hasta 1:2,8. Como silicatos cristalinos que se pueden presentar solos o en mezcla con silicatos amorfos, se emplean preferiblemente los silicatos cristalinos de capa de fórmula general Na₂Si_xO_{2x+1} y H₂O, en la que x, el módulo mencionado, es una cifra de 1,9 hasta 4 e y una cifra de 0 hasta 20 y los valores preferidos para x son 2, 3 ó 4. Los silicatos cristalinos de capa preferidos son aquellos en los que x en la fórmula general mencionada tiene los valores de 2 o 3. En particular se prefieren tanto β- como δ- silicatos de sodio (Na₂Si₂O₅ y H₂O). También se pueden emplear en los medios conforme a la invención silicatos alcalinos cristalinos prácticamente anhidros, fabricados a partir de silicatos alcalinos amorfos, de la fórmula general antes mencionada, en la que x es un número de 1,9 hasta 2,1. En otra configuración preferida el medio que se emplea conforme a la invención es un silicato cristalino de capa de sodio con un módulo de 2 hasta 3, como el que se puede fabricar a partir de arena y soda. Los silicatos cristalinos de sodio con un módulo del orden de 1,9 hasta 3,5 se emplean en un medio conforme a la invención siguiendo otra configuración. En el caso de que como sustancia soporte

adicional se disponga de Zeolith, el porcentaje en peso del silicato de aluminio frente al silicato, respecto a las sustancias activas anhidras, es preferiblemente de 1:10 hasta 10:1. En los medios que contienen tanto silicatos alcalinos cristalinos como amorfos, el cociente en peso del silicato alcalino amorfo respecto al silicato alcalino cristalino es preferiblemente de 1:2 hasta 2:1 y en particular de 1:1 hasta 2:1.

5 Las sustancias soporte pueden encontrarse en los medios que se emplean conforme a la invención, en cantidades de hasta el 60% en peso, en particular del 5 hasta el 40% en peso. Los medios de tratamiento posterior al lavado que se emplean conforme a la invención están preferiblemente libres de soporte inorgánico.

10 Como compuestos peroxigenados adecuados en los medios que se emplean conforme a la invención se tienen en cuenta los perácidos orgánicos o bien sales perácidas de ácidos orgánicos, como el ácido percaprónico de ftalimido, el ácido perbenzoico o las sales de diácido perdocanoico, peróxido de hidrógeno y en las condiciones de uso las sales inorgánicas desprendidas por el peróxido de hidrógeno, como el perborato, percarbonato y/o persilicato. Siempre que se tengan que emplear compuestos sólidos de perácidos, estos se pueden emplear en forma de polvos o
15 granulados, que también deben estar envueltos en principio de forma conocida. Se prefiere especialmente el percarbonato alcalino, perborato alcalino-monohidrato o en los medios líquidos el peróxido de hidrógeno en forma de soluciones acuosas, que contienen un 3% en peso hasta un 10% en peso de peróxido de hidrógeno. En el caso de que un producto de lavado conforme a la invención contenga peróxidos, estos estarán presentes en cantidades de preferiblemente hasta un 50% en peso, en particular del 5% en peso al 30% en peso. La adición de cantidades pequeñas de estabilizadores de blanqueantes conocidos como, por ejemplo, de fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos así como sales de magnesio como el sulfato de magnesio puede servir para el objetivo.

20 Como activadores del blanqueo se pueden emplear compuestos que en condiciones de perhidrólisis den lugar a ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferiblemente 1 hasta 10 átomos de C, en particular 2 hasta 4 átomos de C, y/o si fuera necesario ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas las sustancias que llevan grupos O y/o N acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas aciladas varias veces, en particular la tetracetilendiamina (TAED), así como fenolsulfonatos acilados, en particular benzolsulfonatos de n-nononoilo o isononanoiloxi (n- o bien iso-NOBS). También se pueden emplear combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Este tipo de activadores de blanqueo se pueden encontrar en cantidades normales, preferiblemente en cantidades entre el 1 y el 10% en peso, en particular entre el 2 y el 8% en peso, respecto al medio empleado.

25 Además de los activadores del blanqueo, convencionales antes mencionados o bien en su lugar, se pueden emplear sulfoniminas y/o sales de metales de transición que intensifican el blanqueo o bien complejos de metales de transición como los mencionados catalizadores de blanqueo. Entre los compuestos de metales de transición se encuentran los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno y sus compuestos N-análogos, los complejos de carbonilo de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno, los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos que contienen nitrógeno, los aminocomplejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio, las combinaciones de activadores del blanqueo y los catalizadores de blanqueo-metales de transición. Los complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, en particular con los átomos centrales Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti y/o Ru, se pueden emplear en las cantidades conocidas, preferiblemente en una cantidad de hasta un 1% en peso, en particular del 0,0025% en peso hasta del 0,25% en peso y muy especialmente del 0,01% en peso hasta del 0,1% en peso, respecto al medio total.

40 Como en los medios que se emplean conforme a la invención las enzimas aplicables pueden proceder de la clase de las cutinasas, pululanases, hemicelulasas, celulasas, lipasas, oxidasas y peroxidasa así como de sus mezclas. Son especialmente adecuadas las sustancias activas enzimáticas que se obtienen de hongos o bacterias, como el Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, humicola lanuginosa, humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes o Pseudomonas cepacia. Estas enzimas que se emplean de forma opcional tal como se ha mencionado pueden ser absorbidas en sustancias soporte y/o embebidas en sustancias envolventes, para proteger de la inactivación prematura.

50 Los medios que se emplean conforme a la invención pueden contener, por ejemplo, derivados de ácido diamino estilbeno disulfónico o bien sus sales metálicas alcalinas. También son adecuadas las sales 4,4-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico etc.

55 Entre los inhibidores de espuma adecuados se encuentran, por ejemplo, los polisiloxanos orgánicos y sus mezclas con ácido salicílico silanizado micropuro así como las ceras de parafina y sus mezclas con ácido salicílico silanizado o bien alquilendiamidas de ácido graso. Con grandes ventajas se emplean también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo los de siliconas, parafinas o ceras. Los inhibidores de espuma, en particular los inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están enlazados a una sustancia soporte granular, soluble o dispersable en agua. Se prefieren especialmente aquellas mezclas de ceras de parafina y de biestearilendiamidas.

60

Además los medios que se emplean conforme a la invención contienen también componentes que influyen de forma positiva en la capacidad de erosión de aceites y grasas, las denominadas sustancias activas soil release. Este efecto se manifiesta especialmente cuando se ensucia un tejido que ya se ha lavado previamente varias veces con un detergente que contiene estos componentes disueltos en aceite y grasas. Entre los componentes que disuelven grasas y aceites y son especialmente preferidos se encuentran, por ejemplo, el éter de celulosa no iónico como la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa con un porcentaje en grupos metoxilo del 15 hasta el 30% en peso y en grupos hidroxipropoxilo del 1 al 15% en peso, respecto al éter de celulosa no iónico, así como los polímeros conocidos en la actualidad del ácido ftálico y/o tereftálico o bien de sus derivados con dioles monoméricos y/o poliméricos, en particular polímeros de tereftalatos de etileno y/o ftalatos de polietilenglicol o bien derivados modificados aniónica y no iónicamente de los mismos.

Los medios que se emplean conforme a la invención pueden contener también inhibidores de transporte de color, preferiblemente en cantidades del 0,1% en peso hasta el 2% en peso, en particular del 0,1% en peso al 1% en peso, que en una configuración preferida de la invención son polímeros de vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilpiridina-N-óxido o copolímeros de estos. Son útiles tanto la polivinilpirrolidona con pesos moleculares de 15000 a 50000 como también la polivinilpirrolidona con pesos moleculares superiores a 1 000 000, en particular de 1 500 000 hasta 4 000 000, los copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, la poliviniloxazolidona, los copolímeros a base de monómeros vinílicos y amidas de ácido carboxílico, los poliésteres y poliamidas que tienen grupos de pirrolidona, las poliamidoaminas y polietilenaminas injertadas, los polímeros con grupos amida de aminas secundarias, los polímeros de poliamina-N-óxido, alcoholes de polivinilo y copolímeros a base de ácidos acrilamidoalqueniilsulfónicos. Pero también se pueden emplear sistemas enzimáticos, que incluyen una peroxidasa y un peróxido de hidrógeno o bien una sustancia que transporta peróxido de hidrógeno en agua. La adición de un compuesto mediador para la peroxidasa, por ejemplo, de un acetosiringina, de un derivado fenólico o de una fenotiazina o fenoxazina es preferible en este caso, donde también se han podido emplear las sustancias inhibidoras de la transmisión del color anteriormente mencionadas. La polivinilpirrolidona se emplea en los medios conforme a la invención en una masa molar media comprendida entre 10 000 y 60 000, en particular entre 25 000 y 50 000. Entre los copolímeros se prefieren aquellos copolímeros de vinilpirrolidona y vinilimidazol en una relación molar 5:1 hasta 1:1 con una masa molar media comprendida entre 5000 y 50000, en particular 10000 y 20000.

Los inhibidores de la aparición del color gris tienen el cometido de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra textil. Para ello son adecuados los coloides solubles en agua de naturaleza orgánica, por ejemplo, el almidón, la cola, gelatina, sales de ácidos carboxílicos o sulfónicos del almidón o de la celulosa o bien sales de ésteres de ácido sulfúrico de celulosa o almidón. Incluso las poliamidas que contienen grupos ácidos, solubles en agua son adecuadas para este fin. Se pueden emplear otras sustancias distintas de los derivados de almidón mencionados, por ejemplo, almidones de aldehídos. Se prefieren el éter de celulosa, como la carboximetilcelulosa (sal Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos, como la metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, en cantidades del 0,1 al 5% en peso respecto al medio.

Entre los medios que se emplean conforme a la invención, cuando estos se encuentran en forma líquida o pastosa, se encuentran los alcoholes con 1 hasta 4 átomos de C, en particular el metanol, etanol, isopropanol y tert-butanol, los dioles con 2 hasta 4 átomos de C, en particular el etilenglicol y propilenglicol, así como sus mezclas y los éteres derivados de las clases de compuestos mencionadas. Los disolventes miscibles en agua de este tipo pueden encontrarse en los medios que se emplean conforme a la invención, como por ejemplo medios de lavado o limpieza, preferiblemente en cantidades no superiores al 30% en peso, en particular entre el 6 y el 20% en peso.

Para el ajuste de un pH deseado que no se da por sí solo debido a la mezcla de componentes, se pueden añadir al medio conforme a la invención ácidos tolerables por el sistema y por el medio ambiente, en particular ácido cítrico, ácido acético, ácido succínico, ácido láctico, ácido málico, ácido glucólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adipínico, pero también ácidos minerales, en particular el ácido sulfúrico, o las bases, en particular los hidróxidos de amonio o álcalis. Este tipo de reguladores del pH pueden encontrarse en los medios que se emplean conforme a la invención, preferiblemente, en una cantidad no superior al 20% en peso, en particular entre el 1,2% y el 17% en peso.

La fabricación de medios sólidos que se emplean conforme a la invención no supone ninguna dificultad y en principio se puede llevar a cabo de forma conocida, por ejemplo, a través del secado pulverizando o por granulación, de manera que, por ejemplo, siempre contengan un catalizador de blanqueo y un peróxido, que si es preciso se añadirán más tarde. Para la fabricación de medios a emplear conforme a la invención con un peso a granel elevado, entre 650 g/l y 950 g/l, es preferible un método que presente una etapa de extrusión.

Conforme a otra configuración preferida se pueden emplear las instrucciones conforme a la invención para que se reduzca de forma significativa el porcentaje de perfume en los medios para el cuidado del cuerpo, la limpieza y el lavado. Con ello es posible que se ofrezcan productos perfumados para aquellos consumidores sensibles que normalmente no pueden emplear o bien solamente de forma limitada los productos perfumados debido a intolerancias

especiales e irritaciones. En este contexto se mencionan por ejemplo los detergentes para lavar a mano.

Ejemplos

- 5 Condiciones de lavado
- Lavadora: Miele® Novotronic® W 308
- Programa de lavado: Programa normal Ropa de color
- Temperatura de lavado: 40°C
- Volumen del baño: 17 l
- 10 Dureza del agua: 16° dH
- Volumen de lavado: 3,5 kg de ropa limpia
- Tejidos: toallas de baño, 100% algodón

Tabla 1: Detergentes empleados (datos sobre el contenido en % en peso)

	W1	V1
Sulfato de éter de alcohol graso	5	5
Alcohol graso C _{12/14} 7 EO	12	12
Poliglucósido de alquilo-C ₁₂₋₁₄	2	2
Ácido graso C ₁₂₋₁₈	5	5
Glicerina	5	5
Citrato sódico	1	1
Poliacrilato de sodio	0,2	0,2
Acetato de hexilo	0,1	0,1
Mannanasa	0,01	-
15 Agua	hasta 100	

Los tejidos se lavaban 3 veces en las condiciones indicadas con un producto para lavar W1 de la composición mencionada, que contenía un 0,01% en peso de mannanasa, y después de la última lavada se secaban al aire. Paralelamente a ello se trataban en las mismas condiciones tejidos con el producto para lavar V1, es decir en presencia de mannanasa. Los tejidos se presentaban a 6 perfumistas expertos y estos los evaluaban en cuanto a su olor. La sensación olorosa se evaluaba tanto para los tejidos húmedos como para los secos después de 7 días de almacenamiento en un estante abierto.

Mientras se comparaba la sensación olorosa en el tejido húmedo, se observaba que al emplear el medio W1 conforme a la invención en el tejido lavado seco durante 7 días de almacenamiento en un estante abierto el olor era más fuerte que al emplear V1. Este ensayo se realizaba de forma totalmente análoga otra vez y el resultado era el mismo.

Además se comprobaban los productos de lavado X1 y Z1 frente a V1 y ciertamente en las mismas condiciones a las anteriormente descritas. X1 se diferencia de V1 solamente en que contiene un 0,01% de proteasa. Z1 se diferencia de V1 solamente en que contiene un 0,01% en peso de amilasa. En el empleo del medio X1 conforme a la invención se detectaba un olor notablemente más intenso que en el empleo del V1 después de 7 días de almacenamiento en un estante abierto. La impresión olorosa en la ropa húmeda era comparable. Al emplear el medio Z1 conforme a la invención se demostraba en la ropa seca que después de 7 días de almacenamiento en un estante abierto, asimismo el olor era más intenso que al emplear V1. La sensación odorífera en la ropa húmeda era comparable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la fijación de ésteres de sustancias odoríferas a superficies duras y/o blandas, donde la superficie es tratada con un baño acuoso de tratamiento que incluye un éster de sustancia odorífera y una hidrolasa, durante un periodo de tiempo de 1 minuto hasta 300 minutos a una temperatura inferior a 95°C.
- 10 2. Método conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** la hidrolasa se elige entre las
a) glucosidasas, preferiblemente
a1) hemicelulasas, en particular la mannanasa y/o
a2) las enzimas disgregadas del almidón, en particular la amilasa y/o
b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular subtilisina.
- 15 3. Método conforme a la reivindicación 1 ó 2, **que se caracteriza por que** el periodo de tratamiento oscila entre 2 minutos y 120 minutos, en particular entre 10 y 80 minutos.
- 20 4. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **que se caracteriza por que** la temperatura del baño de tratamiento acuoso se encuentra entre 15°C y 90°C, en particular entre 20 y 60°C.
- 25 5. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **que se caracteriza por que** la concentración de la hidrolasa se elige preferiblemente de la glucosidasa y/o proteasa, en el baño de tratamiento acuoso en el intervalo de 0,0001 mg/l hasta 0,25 g/l, en particular de 0,01 mg/l hasta 15 mg/l.
- 30 6. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **que se caracteriza por que** la concentración del éster de sustancia odorífera en el baño de tratamiento acuoso se sitúa en el intervalo de 0,0001 g/l hasta 0,25 g/l, en particular entre 0,001 y 0,05 g/l.
- 35 7. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 6 **que se caracteriza por que** el baño de tratamiento incluye un tensoactivo aniónico y/o no iónico.
- 40 8. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **que se caracteriza por que** el éster de sustancia odorífera se elige del grupo formado por el acetato 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, acetato de triciclo (5.2.1.02,6) dec-4-en-8-ilo, acetato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metanoinden-6-ilo, acetato de 2-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-2-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-2-tert-butilciclohexilo, acetato de 4-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-4-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-4-tert-butilciclohexilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-6-ilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5-ilo, salicilato de benzilo, salicilato de ciclohexilo, salicilato de pentilo, salicilato de 2-metilbutilo, salicilato de isopentilo, acetato de Exo-1,7,7-trimetilbicyclo(2,2,1)hept-2-ilo, acetato de p-ment-1-en-8-ilo, acetato de terpineol, acetato de benzilo, salicilato de hexilo, acetato de alfa,alfa-dimetilfenilo, acetato de 1-feniletilo, acetato de lilanilo, acetato de fenetilo, acetato de hexilo, acetato de citronelilo, acetato de geranilo, acetato de nerilo, acetato de citronelilo, acetato de 8-mentan-8-ilo, acetato de alfa,alfa-4-trimetil-ciclohexilmetilo, acetato de nopilo, etilacetato, acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de 2-ciclohexiletilo, acetato de isononilo, salicilato de isobutilo, acetato de (3R-(3.alfa.,3.beta.,7.beta.,8a.alfa))-2,3,4,7,8,8a-hexahidro-3,8,8-trimetil-1H-3a, 7 metanoazuleno-6-metilo, acetato de fenetilfenilo, (Z)-3-hexenil-salicilato, (Z)-hex-3-enilacetato, acetato de 1,3-dimetil-3-fenilbutilo, salicilato de metilo, acetato de isopentilo, acetato de nerilo, acetato de cinamilo, acetato de metilo, acetato de 1,2,3,3a,4,5,6,8a-octahidro-2-isopropilideno-4,8-dimetilazuleno-6-ilo, acetato de alilfenoxi, acetato de decahidro-2-naftilo, acetato de mircenilo, acetato de metilfenilo, salicilato de etilo, acetato de 3(ó 4)-(4-metilpenten-3-il)ciclohex-3-eno-1-metilo, acetato de 1-metil-1-((3S, 8S)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-3,8-dimetil(azuten-5-il)etilo, acetato de etilo, salicilato de fenilo, salicilato de feniletilo, acetato de p-tolilo, acetato de p-tolilfenilo y/o acetato de 1,1,5-trimetilhepta-4,6-dienilo, pero contiene en particular el acetato de hexilo, acetato de fenilo y/o acetato de 1-feniletilo.
- 45 9. Utilización de las hidrolasas para la fijación de ésteres de sustancias odoríferas a superficies duras y/o blandas al lavar o limpiar las superficies duras y/o blandas con baños de tratamiento que contienen ésteres de sustancias odoríferas, donde se elige la hidrolasa de las
a) glucosidasas, preferiblemente
a1) hemicelulasas, en especial la mannanasa y/o,
a2) enzimas disgregadas del almidón, en particular la amilasa y/o
50 b) proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular subtilisina.
- 55 10. Utilización conforme a la reivindicación 9 para intensificar/prolongar el efecto aromático de los ésteres de sustancias odoríferas en el lavado de tejidos, preferiblemente en una lavadora automática.
- 60

11. Utilización conforme a la reivindicación 9 ó 10, **que se caracteriza por que** la hidrolasa se emplea en cantidades de peso respecto al éster de sustancia odorífera, en el intervalo de 1:0,05 hasta 1:20.
- 5 12. Utilización de hidrolasas, que se eligen preferiblemente de
- 10 a) las glucosidasas, preferiblemente
a1) hemicelulasas, en especial la mannanasa y/o,
a2) enzimas disgregadas del almidón, en particular la amilasa y/o
- 15 b) las proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular subtilisina en medios de lavado o limpieza que contienen ésteres de sustancias odoríferas para prolongar/intensificar la acción olorosa del éster de sustancia odorífera sobre una superficie dura y/o blanda que se va a tratar tras su lavado o limpieza.
13. Utilización conforme a la reivindicación 12 en medios líquidos o sólidos de lavado o limpieza.
14. Utilización conforme a la reivindicación 12 ó 13, **que se caracteriza por que** el medio de lavado o limpieza contiene hidrolasa que se elige de
- 20 a) las glucosidasas, preferiblemente
a1) hemicelulasas, en especial la mannanasa y/o,
a2) enzimas disgregadas del almidón, en particular la amilasa y/o
- 25 b) las proteasas, preferiblemente subtilasas, en particular subtilisina en cantidades del 0,0000001-5% preferiblemente 0,000001-4% en peso, preferiblemente 0,00001-3% en peso, preferiblemente 0,0001-2% en peso, preferiblemente 0,001-1% en peso, más preferiblemente 0,01-0,5% en peso, en particular 0,05-0,1% en peso, respecto al baño completo.
- 30 15. Utilización conforme a una de las reivindicaciones 9-14, donde el éster de la sustancia odorífera se elige del grupo formado por el acetato 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, acetato de triciclo (5.2.1.02,6) dec-4-en-8-ilo, acetato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metanoinden-6-ilo, acetato de 2-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-2-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-2-tert-butilciclohexilo, acetato de 4-tert-butilciclohexilo, acetato de cis-4-tert-butilciclohexilo, acetato de trans-4-tert-butilciclohexilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-indenilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-6-ilo, propionato de 3a, 4,5,6,7,7a-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5-ilo, salicilato de benzilo, salicilato de ciclohexilo, salicilato de pentilo, salicilato de 2-metilbutilo, salicilato de isopentilo, acetato de Exo-1,7,7-trimetilbicyclo(2,2,1)hept-2-ilo, acetato de p-ment-1-en-8-ilo, acetato de terpineol, acetato de benzilo, salicilato de hexilo, acetato de alfa,alfa-dimetilfenetilo, acetato de 1-feniletilo, acetato de lilanilo, acetato de fenetilo, acetato de hexilo, acetato de citronelilo, acetato de geranilo, acetato de nerilo, acetato de citronelilo, acetato de 8-mentan-8-ilo, acetato de alfa,alfa-4-trimetil-ciclohexilmetilo, acetato de nopilo, etilacetoacetato, acetato de 3-metil-2-butenilo, acetato de 2-ciclohexiletilo, acetato de isononilo, salicilato de isobutilo, acetato de (3R-(3.alfa.,3.beta.,7.beta.,8a.alfa))-2,3,4,7,8,8a-hexahidro-3,8,8-trimetil-1H-3a, 7 metanoazuleno-6-metilo, acetato de fenetilfenilo, (Z)-3-hexenil-salicilato, (Z)-hex-3-enilacetato, acetato de 1,3-dimetil-3-fenilbutilo, salicilato de metilo, acetato de isopentilo, acetato de nerilo, acetato de cinamilo, acetato de metilo, acetato de 1,2,3,3a,4,5,6,8a-octahidro-2-isopropilideno-4,8-dimetilazuleno-6-ilo, acetato de alilfenoxi, acetato de decahidro-2-naftilo, acetato de mircenilo, acetato de metilfenilo, salicilato de etilo, acetato de 3(ó 4)-(4-metilpenten-3-il)ciclohex-3-eno-1-metilo, acetato de 1-metil-1-((3S, 8S)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-3,8-dimetil(azuten-5-il)etilo, acetato de etilo, salicilato de fenilo, salicilato de feniletilo, acetato de p-tolilo, acetato de p-tolilfenilo y/o acetato de 1,1,5-trimetilhepta-4,6-dienilo, pero en particular se emplea el acetato de hexilo, acetato de fenilo y/o acetato de 1-feniletilo.
- 40
- 45
- 50