

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 108**

51 Int. Cl.:

C07F 7/04 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A61L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07847402 .0**

96 Fecha de presentación: **27.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2144917**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.01.2010**

54

Título: **Compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano y oxazolidinas monocíclicas como profragancias**

30

Prioridad:

20.12.2006 DE 102006060943

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

04.12.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

04.12.2012

73

Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72

Inventor/es:

**HUCHEL, URSULA;
GERKE, THOMAS;
SAUF, SILVIA y
KLINK, CLAUDIA**

74

Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 108 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

Compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano y oxazolidinas monocíclicas como profragancias

5 La invención se refiere a ésteres de ácido silícico, sobre los que se fijan las fragancias, con preferencia en forma de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o de oxazolidinas monocíclicas, y que son idóneos por ejemplo para aromatizar (suavizar) detergentes y productos de limpieza, porque en el momento de la hidrólisis liberan de nuevo las fragancias que están ancladas sobre ellos.

10 La liberación controlada del contenido de los más diversos preparados, también llamada "controlled release", es objeto de numerosas publicaciones y solicitudes de patente. En el sector de los detergentes y productos de limpieza son especialmente interesantes las liberaciones aceleradas o retardadas de contenidos pertenecientes al grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, tensioactivos, etc. Tiene una importancia destacada en este sector la liberación de las fragancias, porque no solo el producto, sino también la solución de lavado y limpieza y los objetos
15 tratados con estos productos tienen que desprender un olor agradable, intenso y persistente.

Lo mismo se diga de los productos cosméticos, pero en este caso lo que se pretende aromatizar no es el producto, sino la piel o el pelo.

20 El problema básico que plantea el uso de fragancias consiste en que estas por naturaleza son sustancias volátiles, porque en caso contrario no se podría lograr ningún efecto aromatizante. Por consiguiente, cuando se emplean fragancias en detergentes y productos de limpieza y también en formulaciones cosméticas, se tiene que abordar el problema de que las fragancias son por naturaleza compuestos volátiles y por otro lado se pretende conseguir con ellas un efecto aromático persistente y lo más constante posible. A ello hay que añadir que la impresión de aroma de un perfume se altera en el curso del tiempo, porque las fragancias que constituyen las notas frescas y ligeras del perfume tienen una presión de vapor elevada y por ello se volatilizan con mayor rapidez que las fragancias, que forman las notas centrales y básicas (= finales).
25

Aparte de los métodos de aplicación de las fragancias sobre materiales soporte y de recubrimiento de los soportes aromáticos, o de encapsulado de las fragancias o de la incorporación de las mismas en compuestos (por ejemplo los complejos de perfume-ciclodextrina), existe la posibilidad de fijar químicamente las fragancias sobre medios portadores, pero la unión química se va soltando lentamente y la fragancia se libera. La preforma de una fragancia anclada sobre el soporte se denomina también "profragancia", "proacorde" o "reserva de fragancia".
30

35 Como ejemplo de la conversión de una fragancia en una preforma anclada sobre un soporte cabe mencionar la esterificación de alcoholes de fragancia, existiendo ya un amplio estado de la técnica relativo a este grupo de sustancias.

40 En el estado de la técnica se han formulado algunas propuestas para fijar alcoholes aromáticos sobre siloxanos no volátiles, que se liberan lentamente de estos últimos por hidrólisis. Aunque existe también un amplio estado de la técnica relativo a ésteres siloxano de alcoholes de fragancia, en realidad suelen surgir problemas cuando se utilizan dichos compuestos en detergentes y productos de limpieza. Por ejemplo, muchos de los compuestos conocidos no siempre pueden utilizarse en detergentes y productos de limpieza acuosos, porque ya se hidrolizan en el producto y debido a ello la liberación retardada no siempre se produce en un momento posterior. Tal es el caso incluso en mayor medida debido a que los detergentes y productos de limpieza habituales suelen tener valores de pH que todavía potencian más la hidrólisis. La incorporación de los ésteres siloxano conocidos a los detergentes y productos de limpieza pulverulentos no siempre resulta tan fácil. En las condiciones ordinarias de fabricación de las mezclas de partículas comprimidas, por ejemplo la granulación o la aglomeración por prensado, los ésteres de siloxano tienen también a liberar el alcohol de fragancia incluso durante la misma fabricación, es decir, precozmente.
45
50

Existe, pues, demanda de producción de preformas de fragancias, que presten un buen olor a ser posible del modo más duradero posible no solo al producto, por ejemplo detergentes y productos de limpieza, sino también a los sustratos tratados con los productos, en especial a los materiales textiles.

55 Los ésteres del ácido ortosilícico monómeros de los alcoholes de fragancia se han descrito por ejemplo en US 3,215,719 (Dan River Mills). En este documento se menciona también la liberación retardada de alcoholes aromáticos a partir de ésteres mixtos, por ejemplo bis(eugeniloxi)diétoxosilano o bis(cinamoiloxi)diétoxosilano, en los que el átomo de Si central no necesariamente tiene que estar unido solamente al oxígeno. Los ésteres de siloxano oligómeros no se describen en este documento.
60

Las composiciones de detergentes y productos de limpieza pulverulentos o granuladas, que contienen compuestos de silicio que "confieren un buen olor" se han descrito en el documento DE 28 44 789 (Dow Corning). Los compuestos de silicio, mono-, oligo- y polímeros que en él se describen no necesariamente tienen un átomo central de Si rodeado por cuatro átomos de oxígeno. Los compuestos oligómeros de Si que poseen más de un grupo éster de alcohol de fragancia tampoco se describen en este documento.
65

En los documentos US-20030207786 y US-20040067870 se describen también profragancias, que tienen una estructura de oxazolidina.

5 En la patente US 6,861,402 se describen profragancias que contienen un aldehído aromático o una cetona aromática unidos a una oxazolidina. Para ello se hace reaccionar por ejemplo la N-bencenoetanolamina con una fragancia, se modo que se forme una oxazolidina monocíclica.

10 Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar preformas de fragancia, también llamadas "profragancias", en especial para fragancias de aldehídos y fragancias de cetonas. El objeto consiste en especial en desarrollar ésteres de siloxano de fragancias que sean estables a la hidrólisis, que puedan incorporarse también a los detergentes y productos de limpieza acuosos, sin que sufran síntomas excesivos de hidrólisis ya en el mismo producto. Otro objetivo de los compuestos a desarrollar consiste en la capacidad de incorporación de los compuestos a las composiciones granuladas de detergentes y productos de limpieza, sin que se produzcan descomposiciones durante el proceso de fabricación.

Además, los sustratos tratados con los compuestos de la invención deberán conservar un aroma agradable y duradero.

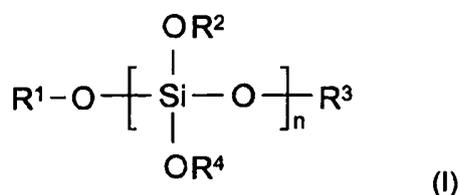
20 De modo sorprendente ahora se ha encontrado que las fragancias, que se unen a los ésteres de ácidos silícicos en forma de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (derivados bicyclicos de oxazolidina) y/o en forma de oxazolidinas monocíclicas, pueden convertirse de modo simple en profragancias especialmente indicadas para el uso en detergentes y productos de limpieza y también en formulaciones cosméticas.

25 Se ha encontrado además según la invención que en especial los derivados bicyclicos y/o monocíclicos de oxazolidina de aldehídos aromáticos y cetonas aromáticas permite reducir la presión de vapor de los aldehídos y cetonas aromáticos y prolongar la impresión del aroma. Además puede mejorarse de este modo la deposición de los compuestos mencionados sobre superficies sólidas, por ejemplo materiales textiles, la piel y superficies duras.

30 De este modo se ha encontrado que los ésteres de ácido silícico se presentan con preferencia en forma de mezcla de ésteres de otros ácidos oligosilícicos. Entre las propiedades sorprendentes cabe destacar que estos compuestos son muy estables a la hidrólisis en los detergentes y productos de limpieza y también en los productos cosméticos, de modo que durante la aplicación de los detergentes y productos de limpieza y también de los productos cosméticos que contienen las profragancias de la invención se puede lograr del modo deseado el efecto de liberación (release) retardada. Se puede conseguir en especial por ejemplo con un suavizante que contenga la profragancia de la invención un efecto aromático duradero en la colada que se haya tratado con él, lo cual posiblemente tenga que atribuirse al hecho de que las profragancias de la invención se adhieren a la colada y de que la liberación de las fragancias (aldehídos o cetonas aromáticos) por hidrólisis tiene lugar después de la exposición repetida a la humedad del aire.

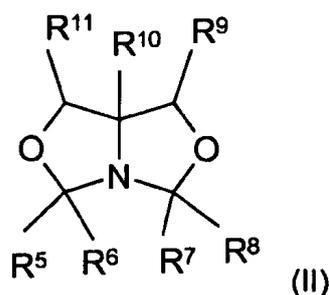
40 Son, pues, objeto de la presente invención los ésteres de ácido silícico, sobre los que se fijan las fragancias o compuestos aromáticos, que se liberan de nuevo con preferencia por hidrólisis a lo largo de un período prolongado de tiempo y de este modo producen una sensación duradera de buen olor. Las fragancias o aromas están presentes con preferencia en forma de derivados bicyclicos y/o monocíclicos de la oxazolidina.

45 Son, pues, objeto de la presente invención los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I)



50 en la que por lo menos uno de los restos R¹, R², R³ y R⁴ con independencia entre sí significa

(a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II),



en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 con independencia entre sí pueden ser hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C o restos, que en un compuesto de la fórmula general

5 $R^5-C(=O)-R^6$ o $R^7-C(=O)-R^8$ dan lugar a una fragancia, en especial un aldehído o una cetona de fragancia, dichos R^5 y R^6 o R^7 y R^8 no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo,

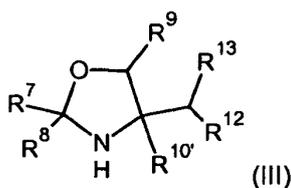
R^9 , R^{11} con independencia entre sí significan hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de C, aminoalquilo,

10 R^{10} significa un enlace o un resto alquileo divalente de 1 a 8 átomos de C, la unión del compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general II con el éster de ácido silícico se realiza a través del resto R^{10}

y/o

(b) una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III),

15



en la que los R^7 , R^8 , R^9 tienen los significados definidos anteriormente,

20 y R^{10} significa un enlace o un resto alquileo divalente de 1 a 8 átomos de C, hidrógeno, un resto alquilo que puede estar sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o por un grupo amino, y/o en la que hasta 8 restos $-CH_2-$ no contiguos pueden haberse sustituidos por $-O-$,

y R^{12} significa hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de C o aminoalquilo,

25

R^{13} significa un grupo OH o un enlace,

y los demás restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 con independencia entre sí se eligen entre hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 20 átomos de C o un resto de alcohol aromático,

y n adopta valores comprendidos entre 2 y 20, dicho enlace de la oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) con los ésteres de ácido silícico se realiza a través del resto R^{10} y/o a través del resto R^{13} .

30

En los compuestos de la fórmula general (I), en los que los restos R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 con independencia entre sí pueden significar compuestos de las fórmulas (II) y/o (III), R^5 , R^6 , R^7 y R^8 con independencia entre sí significan restos, que en un compuesto de la fórmula general

35 $R^5-C(=O)-R^6$ o $R^7-C(=O)-R^8$ dan lugar con preferencia a un aldehído o una cetona de fragancia. Los restos R^5 y R^6 o R^7 y R^8 de la fórmula (II) no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo.

Los restos R^5 y R^6 del elemento estructural $-CR^5R^6$ y los restos R^7 y R^8 del elemento estructural $-CR^7R^8$ tienen en cada caso juntos por lo menos seis átomos de C, con preferencia por lo menos cinco átomos de C.

40 En los compuestos de la fórmula general (I), los aldehídos y/o cetonas aromáticos están presentes, pues, con preferencia en forma derivatizada de compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (oxazolidina bicíclica) de la fórmula general (II) y/o en forma derivatizada de oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III).

45 Como aldehídos o cetonas aromáticos pueden utilizarse todos los aldehídos y cetonas de fragancia habituales, que se emplean normalmente para generar una sensación de olor agradable.

Las fragancias y aromas se tomarán como sinónimos en el contexto de la presente invención.

50 Según la invención, las "cetonas aromáticas" son fragancias, que presentan por lo menos un grupo ceto libre. Pueden utilizarse también mezclas de diversas cetonas. Son preferidas las cetonas aromáticas elegidas entre el grupo

formado por la bucoxima, la isojazmona, metil-betanaftil-cetona, indanona de abelmosco, tonalida/abelmosco plus, alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, damarroza, dihidrojazmonato de metilo, mentona, carvona, alcanfor, fencona, alfa-yoneno, beta-yonona, dihidro-beta-yonona, fluramona, dihidrojazmona, cis-jazmona, iso-E-super, metilcedrenilcetona o metil-cedrilona, acetofenona, metil-acetofenona, para-metoxi-acetofenona, metil-beta-naftil-cetona, bencil-acetona, benzofenona, para-hidroxi-fenil-butanona, livescona o cetona de apio, 6-isopropildecahidro-2-naftona, dimetil-octenona, frescoment, 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametil-ciclohexanona, metil-heptenona, 2-(2-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)propil)-ciclopentanona, 1-(p-menten-6(2)-il-1-propanona, 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona, 2-acetil-3,3-dimetil-norbornano, 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona, 4-damascol, dulcinilo o cassiona, gelsona, hexalona, isociclemona E, metil-ciclocitrona, metil-lavanda-cetona, orivona, para-tert-butilciclohexanona, verdona, delfona, muscona, neobutenona, plicatona, velutona, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, tetramerano, hediona y mezclas de las mismas. Las cetonas pueden elegirse con preferencia entre la alfa-damascona, delta-damascona, iso-damascona, carvona, gamma-metil-yonona, Iso-E-Super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta-damascona, damascenona, dihidrojazmonato de metilo, metil-cedrilona, hediona y mezclas de las mismas.

Según la invención, los “aldehídos aromáticos” son fragancias, que presentan por lo menos un grupo aldehído libre. Los aldehídos aromáticos apropiados pueden ser aldehídos de cualquier tipo, que desprendan al igual que las cetonas de fragancia un aroma deseado o una sensación de frescor. También en este caso pueden ser aldehídos individuales o mezclas de aldehídos. Entre el amplio grupo de aldehídos aromáticos cabe mencionar los siguientes representantes preferidos: octanal, citral, melonal, lialial, floralozona, cantoxal, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal, 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, fenilacetaldehído, metilnonilacetaldehído, 2-fenilpropan-1-al, 3-fenilprop-2-en-1-al, 3-fenil-2-pentilprop-2-en-1-al, 3-fenil-2-hexilprop-2-enal, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropan-1-al, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropan-1-al, 3-(4-tert-butilfenil)-2-metil-propanal, 3-(3,4-metilenodioxifenil)-2-metilpropan-1-al, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal, 3-(3-isopropilfenil)butan-1-al, 2,6-dimetilhept-5-en-1-al, n-decanal, n-undecanal, n-dodecanal, 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 4-metoxibenzaldehído, 3-metoxi-4-hidroxibenzaldehídos, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehídos, 3,4-metilenodioxibenzaldehído y 3,4-dimetoxibenzaldehído, adoxal, anisalaldehído, cumal, etilvainilina, florhidral, helional, heliotropina, hidroxicitronelal, coavona, laurilaldehído, liral, metilnonilacetaldehído, buccinal, fenilacetaldehído, undecilenaldehído, vainilina, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, alfa-n-amilcinamalaldehído, 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído, 3-(4-tert-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-para-metoxifenilpropanal, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis-/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbenzalaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 1-decanal, decilaldehído, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-(tríciclo[5.2.1.0(2,6)]-deciideno-8)-butanal, octahidro-4,7-metano-1-indeno-carboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa, alfa-dimetilhidrocinamalaldehído, alfa-metil-3,4-(metileno-dioxi)-hidrocinamalaldehído, 3,4-metilenodioxibenzaldehído, alfa-n-hexilcinamalaldehído, m-cumeno-7-carboxaldehído, alfa-metilfenilacetaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexenocarboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetilciclohexeno-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 7-metoxi-3,7-dimetiloctan-1-al, 2-metilundecanal, 2-metil-decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-tert-butil)propanal, dihidrocinamalaldehído, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 5- o 6-metoxihexahidro-4,7-metanoindano-1 o 2-carboxaldehído, 3,7-dimetiloctan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-ciclohexenocarboxaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolil-acetaldehído, 4-metilfenilacetaldehído, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, orto-metoxi-cinamalaldehído, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexenocarboxaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, fenoxiacetaldehído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, peonialaldehído (6,10-dimetil-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), hexahidro-4,7-metanoindano-1-carboxaldehído, 2-metiloctanal, alfa-metil-4-(1-metiletil)bencenoacetaldehído, 6,6-dimetil-2-norpineno-2-propionalaldehído, para-metilfenoxiacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbalaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal y metil-nonilacetaldehído.

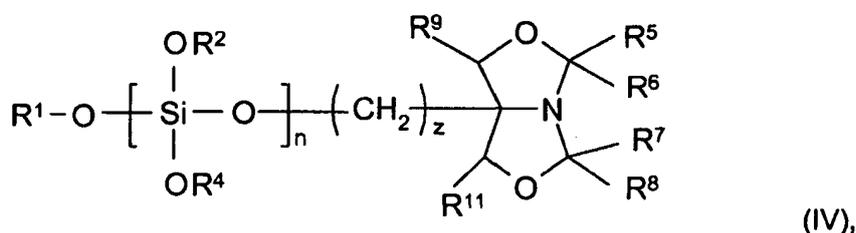
Para otras fragancias apropiadas, elegidas entre aldehídos y cetonas, se remite a la obra de Steffen Arctander, publicada en 1960 y 1969 respectivamente, reimpresa en 2000, que lleva el título Aroma Chemicals vol. 1, ISBN: 0-931710-37-5, Aroma Chemicals vol. 2, ISBN: 0-931710-38-3.

En el contexto de la presente invención se entiende por “restos alcohol aromático” aquellas fragancias que disponen de grupos hidroxilo libres, que pueden esterificarse, con independencia de la estructura que pueda tener el resto de la molécula. Por ejemplo, pueden utilizarse también como alcoholes aromáticos los ésteres del ácido salicílico. Dentro del amplio abanico de alcoholes aromáticos cabe mencionar los representantes preferidos, siendo preferidos en el contexto de la presente invención los ésteres de ácido silícico, en los que R¹, R², R³ y R⁴ con independencia entre sí pueden elegirse entre el grupo formado por los alcoholes aromáticos siguientes: 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metilbutanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilpropanol, 2-tert-butilciclohexanol, 3,5,5-trimetilciclohexanol, 3-hexanol, 3-metil-5-fenilpentanol, 3-octanol, 3-fenilpropanol, 4-heptenol, 4-isopropilciclohexanol, 4-tert-butilciclohexanol, 6,8-dimetil-2-nonanol, 6-nonen-1-ol, 9-decen-1-ol, α-metilbencilalcohol, α-terpineol, salicilato de amilo, bencilalcohol, salicilato de bencilo, β-terpineol, salicilato de butilo, citronelol, salicilato de ciclohexilo, decanol, dihidromircenol, dimetilbencilcarbinol, dimetilheptanol, dimetiloctanol, salicilato de etilo, etilvainilina, eugenol,

farnesol, geraniol, heptanol, salicilato de hexilo, isoborneol, isoeugenol, isopulegol, linalool, mentol, mirtenol, n-hexanol, nerol, nonanol, octanol, para-mentan-7-ol, feniletilalcohol, fenol, salicilato de fenilo, tetrahidrogeraniol, tetrahidrolinalool, timol, trans-2-cis-6-nonadicol, trans-2-nonen-1-ol, trans-2-octenol, undecanol, vainilina, alcohol cinámico.

5 En el contexto de la presente invención se entiende por “restos alquilo” los alquilos ramificados o lineales, que están sustituidos o sin sustituir. Son preferidos según la invención los alquilos de 1 a 20 átomos de C, son especialmente preferidos los que tienen de 1 a 8 átomos de C y muy especialmente preferidos de 1 a 4 átomos de C. Son restos alquilo preferidos por ejemplo el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, estos pueden estar además sustituidos o sin sustituir. Son especialmente preferidos el metilo, etilo, propilo, isopropilo, octilo, que pueden estar sustituidos o sin sustituir.

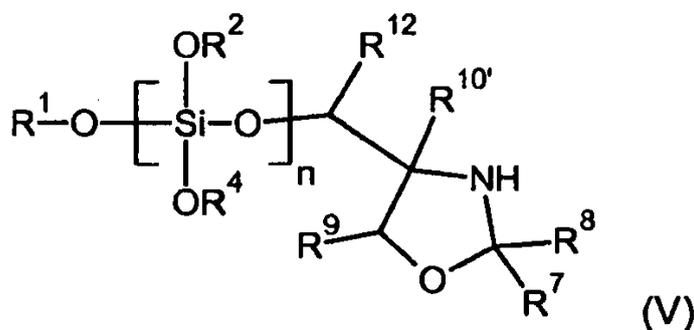
15 En el contexto de la presente invención se entiende por “restos alquileo divalentes” los restos alquilo que por ambos extremos contraen un enlace, de modo que por ejemplo por un extremo el enlace los une con una oxazolidina bicíclica (compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II)) y por el otro extremo el enlace los une con un átomo de oxígeno del compuesto de la fórmula general (I). Según la invención, semejante éster de ácido silícico tiene por ejemplo la siguiente estructura general:



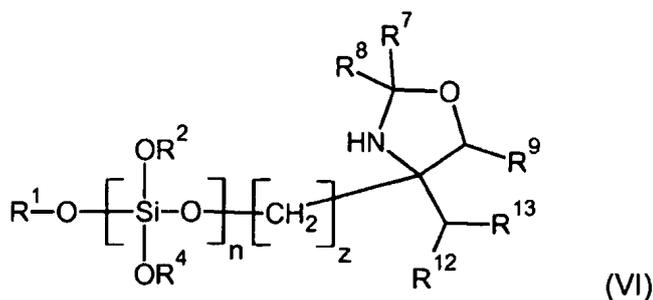
20 en la que los restos R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{11} y n tienen los significados definidos anteriormente y z es un número de 0 a 8, con preferencia de 1 a 4, con preferencia muy especial el 1 ó el 2.

25 Tal como se representa en la fórmula (IV), el enlace del compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) tiene lugar con preferencia a través del resto R^{10} con los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I). El resto R^{10} significa un resto alquileo divalente, saturado o insaturado, que puede estar sustituido o sin sustituir. Son preferidos los restos alquileo divalentes de 1 a 8 átomos de C. Los restos alquileo preferidos se eligen por ejemplo entre $-\text{CH}_2-$ (metileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (etileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (propileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (butileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (pentileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (hexileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (heptileno), $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (octileno), y también entre los derivados ramificados de los mismos, por ejemplo isopropileno, tert-butileno, son especialmente preferidos el metileno, etileno y también el propileno e isopropileno, son muy especialmente preferidos el metileno y etileno.

35 En el contexto de la presente invención se entiende por “enlace” un enlace sencillo, por ejemplo un enlace entre la molécula de la fórmula general (II) o (III) y el compuesto de la fórmula general (I). Según la invención, otros ésteres de ácido silícico se ajustan por ejemplo a la siguiente estructura general:



40 en la que los restos R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 , $R^{10'}$ y R^{12} y n tienen los significados definidos anteriormente. Tal como se representa en la fórmula (V), el enlace del compuesto (III) con el (I) tiene lugar con preferencia a través de R^{13} , que en este caso constituye únicamente un enlace. Es también posible que el enlace se realice a través de $R^{10'}$, que entonces es con preferencia un resto alquileo divalente. Un éster de ácido silícico de este tipo se representa por ejemplo con la estructura general (VI):



en la que los restos R^1 , R^2 , R^4 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{12} y n tienen los significados definidos anteriormente y z es un número de 0 a 8, con preferencia de 1 a 4, con preferencia muy especial el 1 ó el 2 y R^{13} significa en este caso con preferencia un grupo -OH.

En el contexto de la presente invención se entiende por "hidroxialquilos" los restos alquilo, que un sitio cualquiera están sustituidos por lo menos por un grupo hidroxilo (-OH). Semejante hidroxialquilo posee con preferencia por lo menos un grupo -OH, con mayor preferencia dos grupos -OH, siendo los restos alquilo preferidos los que ya se han definido previamente.

En el contexto de la presente invención se entiende por "aminoalquilos" los restos alquilo, que un sitio cualquiera están sustituidos por lo menos por un grupo amino (-NH₂). El grupo amino puede estar a su vez sustituido, de modo que no necesariamente esté presente un resto amina (primaria) en una posición terminal. Semejante aminoalquilo posee con preferencia por lo menos un grupo amino y con mayor preferencia dos grupos amino.

Los ésteres de ácido silícico de la invención se emplean con preferencia como profragancias. Tal como se ha descrito previamente, las profragancias son preformas de una fragancia que están ancladas sobre un soporte, dicho enlace químico (anclaje) de la fragancia derivatizada se rompe lentamente y la fragancia se libera de nuevo. En una forma preferida de ejecución se descompone, pues, por lo menos uno de los elementos estructurales $-CR^5R^6$ o $-CR^7R^8$ de la fórmula general (II) de un éster de ácido silícico de la invención, dando lugar a un compuesto de la fórmula general $R^5-C(=O)-R^6$ o $R^7-C(=O)-R^8$, que posee propiedades de fragancia. Los dos elementos estructurales $-CR^5R^6$ y $-CR^7R^8$ de la fórmula (II) se descomponen con preferencia dando lugar a compuestos de la fórmula general $R^5-C(=O)-R^6$ o $R^7-C(=O)-R^8$, que tienen propiedades de fragancia. En otra forma preferida de ejecución, R^5 , R^7 , R^9 y R^{11} significan hidrógeno y R^5 y R^6 del elemento estructural $-CR^5R^6$ y R^7 y R^8 del elemento estructural $-CR^7R^8$ en cada caso juntos poseen por lo menos seis átomos de C, con preferencia por lo menos cinco átomos de C.

En otra forma preferida de ejecución, el elemento estructural $-CR^7R^8$ de la fórmula general (III) de un éster de ácido silícico de la invención, que tiene por lo menos una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III), se descompone dando lugar a un compuesto de la fórmula general $R^7-C(=O)-R^8$, que posee propiedades de fragancia.

En otra forma preferida de ejecución de la presente invención, una parte de las fragancias está presente en forma derivatizada como compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) y/o como oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III), que están unidos a los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I). Son con preferencia aldehídos y cetonas aromáticos los que se utilizan en tal preforma de la invención unida a un soporte.

Pero también es posible que una parte de las fragancias, con preferencia los alcoholes aromáticos, estén esterificados directamente, adoptando la forma de ésteres de ácido silícico (por ejemplo $R^1 =$ geranilo).

Esta preformas de fragancia ancladas sobre un soporte pueden obviamente estar presentes también en una molécula (fórmula (I)).

Según la invención, las diferentes fragancias, de las que se desea que tengan una liberación retardada (aldehídos, cetonas, alcoholes), pueden estar, pues, unidas directamente a los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I) y/o pueden estar unidas en forma de compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (por ejemplo la estructura IV).

De igual manera, los aldehídos o cetonas aromáticos pueden estar también presentes simultáneamente en forma de compuesto de la fórmula general (III) unido al éster de ácido silícico.

En otra forma preferida de ejecución, la profragancia de la invención está formada por una combinación de la estructura (V) con la estructura (VI). En tal caso, por ejemplo el resto R^{10} (de la estructura (V)) está presente con preferencia unido de nuevo a un resto alquilo divalente, al que está unido un éster de ácido silícico (similar a la estructura (VI)), que a su vez puede contener otras fragancias de una manera distinta, de modo que se origine una estructura reticulada.

Los ésteres de ácido silícico de la invención pueden utilizarse como fragancia única, pero también es posible emplear mezclas de fragancias, formadas solo en parte por las profragancias de la invención. Estas mezclas tienen la ventaja de que también los componentes de la mezcla de fragancias, que no estén presentes en forma de ésteres de ácido silícico, consiguen mejorar su conservación de la impresión de buen olor. Pueden utilizarse en especial por ejemplo mezclas de fragancias que contienen del 1 al 50 % en peso, con preferencia del 5 al 40 % en peso y en especial como máximo el 30 % en peso de ésteres de ácido silícico. En otras formas de ejecución, en las que se pretende aprovechar en especial el efecto aromático retardado de la forma anclada sobre el soporte, se incorporan al producto de modo ventajoso según el uso de la invención por lo menos un 30 % en peso, con preferencia por lo menos un 40 % en peso y en especial por lo menos un 50 % en peso del perfume total contenido en el producto y esta incorporación se realiza a través de las profragancias de la invención, mientras que el restante 70 % en peso, con preferencia el restante 60 % en peso y en especial el restante 50 % en peso del perfume total contenido en el producto se pulveriza del modo habitual o bien se incorpora por otros métodos al producto. El uso de la invención puede caracterizarse también con ventaja porque los ésteres de ácido silícico de la invención se utilizan junto con otras fragancias.

Gracias a la división del contenido total de perfume de un producto, por ejemplo de un artículo detergente o de limpieza, en perfume que está presente en forma de éster de ácido silícico de la invención y en perfume que se ha incorporado por métodos convencionales, se puede realizar un gran número de características de producto, que solo es posible gracias al empleo de la invención. Cabe imaginar y es posible realizar que el contenido total de perfume del producto se reparta en dos porciones x e y, de las que la porción x esté formada por ésteres de ácido silícico de la invención y la porción y esté formada por esencias de perfume convencionales.

El único límite de los ésteres de ácido silícico de la invención como profragancias es que las fragancias, que tienen que incorporarse a los ésteres de ácido silícico de la invención, tienen que proceder del grupo de los aldehídos o cetonas aromáticos (cuando se unan en forma de compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o en forma de oxazolidina monocíclica a los ésteres de ácido silícico) o de los alcoholes aromáticos (cuando se unan directamente a los ésteres de ácido silícico).

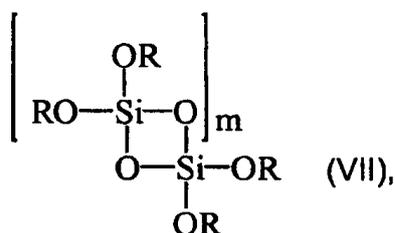
En cambio, las fragancias, que se incorporan a los productos por métodos convencionales, no están sometidas a ningún tipo de limitación. Se pueden emplear por ejemplo como esencias de perfume o fragancias los distintos compuestos aromáticos de origen natural o sintético, p.ej. de tipo éster, éter, aldehído, cetona, alcohol o hidrocarburo. Los compuestos aromáticos de tipo éster son p.ej. el acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, ciclohexilacetato de p-tert-butilo, acetilacetato de linalilo, carbinilacetato de dimetilbencilo (DMBCA), acetato de feniletilo, acetato de bencilo, metilfenilglicinato de etilo, ciclohexilpropionato de alilo, propionato de estiralilo, salicilato de bencilo, salicilato de ciclohexilo, floramato, melusato y jazmacilato. Pertenecen al grupo de los éteres por ejemplo el éter de etilo y bencilo y el ambroxano; pertenecen a los aldehídos p.ej. los alcanos lineales de 8 a 18 átomos de C, el citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, lialil y bourgeonal; pertenecen al grupo de las cetonas p.ej. las yononas, α -isometilyonona y metilcedrilcetona; pertenecen al grupo de los alcoholes el anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol; pertenecen a los hidrocarburos fundamentalmente los terpenos, por ejemplo el limoneno y el pineno. Sin embargo se emplean con preferencia mezclas de diferentes fragancias, que en su conjunto generan una nota aromática atractiva.

Tales esencias de perfume (aceites esenciales) pueden contener también mezclas de fragancias naturales, que pueden extraerse de fuentes vegetales, p.ej. esencia de pino, limón, jazmín, patchuli, rosa o ilang-ilang. Son también apropiadas las esencias de moscatel-salvia, manzanilla, clavel, melisa (toronjil), mental, hojas de canela, hojas de tilo, bayas de enebro, vetiver, olíbano, gálbano y láudano y también las esencias de azahar, de neroli, de piel de naranja y de madera de sándalo. Otras fragancias convencionales, que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención, son por ejemplo los aceites etéreos, por ejemplo la esencia de raíces de angélica, de anís, de flores de árnica, de albahaca, de pimienta (bay), de flores de champaca, de abeto blanco (pinabete), de elemí, de eucalipto, de hinojo, de hojas de abeto rojo, de gálbano, de geranio, de hierba de jengibre, de madera de guayacol, de bálsamo de gurjun, de inmortal (helicriso), de ho, de jengibre, lirio, cayeput, ácoro (cálamo aromático), manzanilla, alcanfor, canaga, cardamomeno, casia, hojas de pino, bálsamo de copaiba, cilantro, menta rizada, comino (alcaravea), cumina, lavanda (espliego), limonero, limero dulce (lima), mandarina, melisa, semillas de abelmosco, mirra, clavel, neroli, niauli, olíbano, orégano, palmarosa, patchuli, bálsamo de Perú, petitgrain, pimienta, menta piperita, pimiento de Jamaica, pino, rosa, romero, madera de sándalo, apio, espliego, anís estrellado, trementina, tuya, tomillo, verbena, vetiver, bayas de enebro, ajeno (absintio), wintergreen (pirola), ilang-ilang, hisopo, canela, hojas de canela, citronela, limón, ciprés, ambretólida, ambroxano, α -amilcinamalaldehído, anetol, anisalaldehído, anisalcohol, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, boisambrene forte, α -bromoestireno, n-decilaldehído, n-dodecilaldehído, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fencona, acetato de fenquilo, acetato de geraniol, formiato de geraniol, heliotropina, heptinocarboxilato de metilo, heptaldehído, éter de dimetilo de hidroquinona, hidroxicinamalaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol, jazmona, alcanfor, carvacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metil-

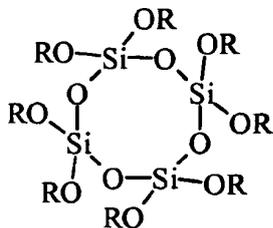
chavivol, p-metilquinolina, metil- β -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de β -naftol, éter metílico de β -naftol, nerol, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanólida, alcohol β -feniletílico, dimetilacetal del fenilacetaldehído, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, sandelice, escatol, terpineol, timeno, timol, Troenan, γ -undelactona, vainilina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo, óxido de difenilo, limoneno, linalool, acetato y propionato de linalilo, Melusat, mentol, mentona, metil-n-heptenona, pineno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal y mezclas de los mismos.

La obtención de los ésteres de ácido silícico de la invención se efectúa por una simple transesterificación de oligosilicatos de alcoholes inferiores con compuestos de 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o con oxazolidinas monocíclicas que contengan grupos hidroxilo.

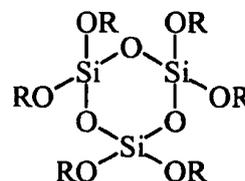
Durante la esterificación, en reacciones secundarias, se forman con preferencia anillos de ácido silícico. Se forman con preferencia especial anillos que contienen 3 ó 4 átomos de silicio. Por consiguiente, en otra forma preferida de ejecución además de los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I), está presente una mezcla de ésteres de ácido silícico de la fórmula (VII),



en la que los restos R con independencia entre sí adoptan los significados de los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 de la fórmula (I) y m es un número de 2 a 20. La mezcla recién mencionada contiene con preferencia ésteres de ácido silícico de las fórmulas (VIII) y/o (IX),



(VIII)



(IX),

en las que los restos R de las fórmulas (VIII) y (IX) adoptan con independencia entre sí los significados de los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 de la fórmula (I).

Por consiguiente, los ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I) abarcan con preferencia una mezcla de diversos ésteres de ácido silícico, que pueden tener no solo una estructura cíclica (fórmulas VII, VIII, IX) sino también una estructura lineal (fórmula I) o una mezcla de los dos tipos de estructura.

El último caso se produce, por ejemplo, cuando por lo menos uno de los restos R de las fórmulas (VII), (VIII) y (IX) constituye a su vez un éster de ácido silícico de la fórmula general (I), en tal caso R ocupa el sitio de R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 en la fórmula (I). Con preferencia por lo menos la mitad de todos los restos R de las fórmulas (VII), (VIII) y (IX) son ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I).

En una forma preferida de ejecución, por lo menos uno de los restos, con preferencia especial por lo menos dos de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II). Se aplica también con preferencia a los ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX), que por lo menos uno de los restos R adopte el significado de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y sea un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II). De modo muy especialmente preferido, por lo menos dos, tres o cuatro de los restos son un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II).

Los ésteres de ácido silícico de la invención tienen con preferencia la misma estructura que los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) en lo que respecta a los restos R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 .

Sin embargo, también es posible que los restos R , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 de los ésteres de ácido silícico de la invención sean compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) diferentes entre sí.

5 La unión del compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) con los ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales (I), (VII), (VIII) y (IX) se realiza con preferencia mediante el resto R^{10} . El resto R^{10} es con preferencia un resto alquileo divalente, con preferencia metileno ($-\text{CH}_2-$) o eteno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), con preferencia especial metileno (véase por ejemplo la fórmula IV, en la que z es el número 1 ó 2).

10 El número de fragancias derivatizadas de una molécula determina el número de fragancias, que después podrán liberarse. Por consiguiente es ventajoso para conseguir una sensación de buen olor persistente que en una molécula haya el mayor número posible de fragancias derivatizadas, que después puedan liberarse por hidrólisis durante un período de tiempo prolongado. Es preferido por tanto que por lo menos uno de los elementos estructurales $-\text{CR}^5\text{R}^6$ o $-\text{CR}^7\text{R}^8$ de un éster de ácido silícico de la fórmula general (I) con compuestos de la fórmula general (II) se descomponga dando lugar a un compuesto de la fórmula general $\text{R}^5\text{-C(=O)-R}^6$ o $\text{R}^7\text{-C(=O)-R}^8$, que tienen propiedades de fragancia. Con preferencia, los dos elementos estructurales $-\text{CR}^5\text{R}^6$ y $-\text{CR}^7\text{R}^8$ de la fórmula (II) se descomponen en compuestos de las fórmulas generales $\text{R}^5\text{-C(=O)-R}^6$ y $\text{R}^7\text{-C(=O)-R}^8$, que tienen propiedades de fragancia.

15 En otra forma preferida de ejecución, por lo menos uno de los restos, con preferencia especial por lo menos dos de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III).

20 Con preferencia se aplica también a los ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales (VII), (VIII) y (IX) que por lo menos uno de los restos R adopte el significado de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y sea una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III). De forma muy especialmente preferida, dos, tres o cuatro de los restos son una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III).

25 Los ésteres de ácido silícico de la invención presentan como estructura la misma estructura de oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) para los restos R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 . Pero también es posible que los restos R , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 de los ésteres de ácido silícico de la invención sean estructuras de oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) diferentes entre sí.

30 La unión de la oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) con los ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales (I), (VII), (VIII) y (IX) se realiza con preferencia a través del resto R^{10} . El resto R^{10} significa con preferencia un resto alquileo divalente, con preferencia metileno ($-\text{CH}_2-$) o eteno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), con preferencia especial metileno (véase por ejemplo la fórmula IV, en la que z es el número 1 ó 2).

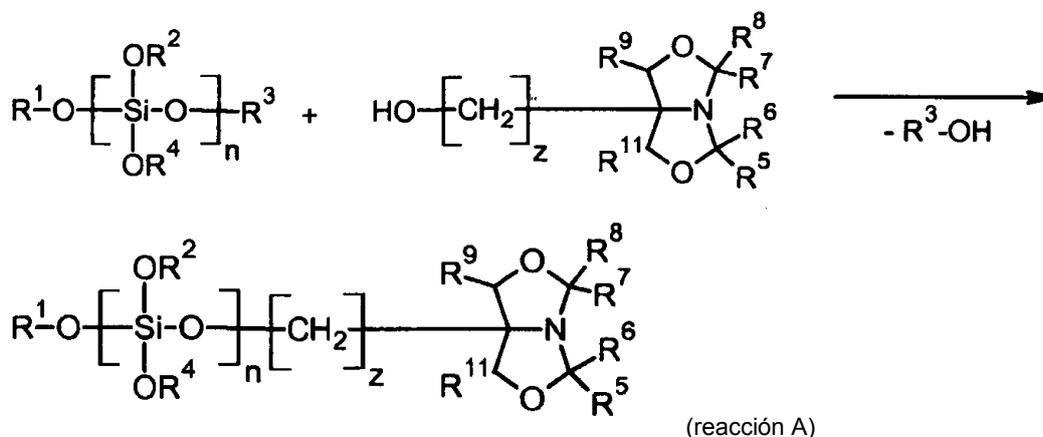
35 Es también preferida la unión de la oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) con los ésteres de ácido silícico de las fórmulas generales (I), (VII), (VIII) y (IX) a través del resto R^{13} . El resto R^{13} constituye con preferencia un enlace (véase por ejemplo la fórmula V). En tales casos, el elemento estructural $-\text{CR}^7\text{R}^8$ de la fórmula (III) se descompone con preferencia por hidrólisis y de este modo se liberan las fragancias de los compuestos de la fórmula general $\text{R}^7\text{-C(=O)-R}^8$.

40 Obviamente es posible que un éster de ácido silícico de la invención pueda contener los dos compuestos de las fórmulas generales (II) y (III). Semejante profragancia de la invención es también preferida, porque a partir de una molécula de este tipo se pueden liberar varias fragancias.

45 Las fragancias derivatizadas en formas de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o de oxazolidinas monocíclicas se eligen con preferencia especial entre el grupo formado por las jazmonas, iononas, damasconas, damascenonas, mentona, carvona, Iso-E-Super, metil-heptenona, melonal, cimol, etilvainilina, helional, hidroxicitronelal, coavona, metil-nonilacetaldehído, fenilacetaldehído, undecilnaldehído, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amilcinámico, benzaldehído, 3-(4-tert-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenil)propanal, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis-/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, aldehído 4-isopropilbencílico, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxialdehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, decilaldehído, 2,6-dimetil-5-heptenal, aldehído alfa-n-hexilcinámico, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carboxialdehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetilciclohexeno-3-carboxialdehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carboxialdehído, 2-metilundecanal, 2-metildecanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-tertbutil)propanal, aldehído dihidrocínámico, 3,7-dimetil-octan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolilacetaldehído, 3,7-dimetil-2-metileno-6-octenal, 2-metil-octanal, alfa-metil-4-(1-metiletil)bencenoacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, 3-propil-bicyclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonilacetaldehído, citral, 1-decanal, florhidal, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxialdehído, heliotropina.

50 La obtención de los ésteres de ácido silícico de la invención se realiza, tal como se ha mencionado antes, por simple transesterificación de los oligosilicatos de alcoholes inferiores con compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano u oxazolidinas monocíclicas que contengan grupos hidroxilo, en los que la fragancia ya se halla derivatizada. En la

reacción A se describe por ejemplo la obtención general en la que los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]octano contienen grupos hidroxilo:



5

en la que los restos $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ y R^{11} y n y z tienen los significados definidos previamente.

10 La reacción con las oxazolidinas monocíclicas que contienen grupos hidroxilo se realiza por consiguiente de modo similar a la reacción A.

15 En función del tiempo y condiciones de reacción se eliminan los alcoholes inferiores y se unen los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o las oxazolidinas monocíclicas que contienen grupos hidroxilo, en tal reacción se reemplazan con mayor facilidad los alcoholes a lo largo de las cadenas o de los anillos Si-O-Si que los alcoholes terminales.

20 Tales transesterificaciones pueden realizarse por ejemplo del modo descrito en el artículo de H. Steinmann, G. Tschernko, H. Hamann, publicado en Z. Chem. 3, pp. 89-92, 1977. El contenido de esta publicación se incorpora explícitamente como referencia a la presente solicitud de obtención de ésteres de ácido silícico. Normalmente se emplean como productos de partida (eductos) los ésteres de ácido silícico comerciales. Aquí cabe mencionar en especial los ésteres del etanol, que suministra p.ej. la empresa Wacker de Burghausen. La transesterificación puede regularse exclusivamente a través de la elevación de la temperatura y la eliminación por destilación de los productos secundarios volátiles. Sin embargo es preferido emplear catalizadores para la transesterificación. Se trata en este caso normalmente de ácidos de Lewis, con preferencia el tetraisopropilato de aluminio, el tetraisopropilato de titanio, el tetracloruro de silicio o de catalizadores básicos o incluso de formulaciones por ejemplo de dióxido de aluminio con fluoruro potásico.

30 Los ésteres oligómeros de ácido silícico así formados tienen por tanto los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo-[3.3.0]octano de la fórmula general (II) o las oxazolidinas monocíclicas de la estructura general (III) por lo menos parcialmente unidos. Sin embargo, los ésteres resultantes siguen contenido también restos de alcoholes inferiores.

35 En el supuesto de que durante la obtención de los ésteres de ácido silícico estén presentes pequeñas cantidades de agua o de otros compuestos azida-hidrógeno, entonces tendrá lugar también la sustitución de restos alcohol por grupos OH. Por consiguiente, los ésteres de ácido silícico de la invención contienen también habitualmente como resto (R^1, R^2, R^3, R^4 y/o R) en parte el hidrógeno. Los oligosilicatos de alcoholes inferiores son productos comerciales, en los que normalmente se emplean para la esterificación el metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y tert-butanol.

40 La obtención de oligosilicatos no completamente transesterificados con los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano u oxazolidinas monocíclicas conduce a ésteres de ácido silícico, en los que una parte de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 y R (de las fórmulas I, VII, VIII, IX) se elige entre el grupo formado por el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y tert-butilo. Pero, otra parte de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 y R (de las fórmulas I, VII, VIII, IX) del oligosilicato no completamente transesterificado tiene con preferencia los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) y/o las oxazolidinas monocíclicas de la fórmula general (III), en los que los elementos estructurales $-CR^5R^6$ o $-CR^7R^8$ pueden hidrolizarse para generar los compuestos de la fórmula general $R^5-C(=O)-R^6$ y $R^7-C(=O)-R^8$, y, de este modo, se liberan de nuevo las fragancias.

50 Son preferidos los compuestos, en los que por lo menos el 50% de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 y R de los ésteres de ácido silícico de la invención son oxazolidinas bicíclicas (compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula (II)) u oxazolidinas monocíclicas (de la fórmula (III)).

En el contexto de la presente invención son especialmente preferidos los oligosilicatos totalmente transesterificados. Son compuestos, en los que cualquier resto R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R (de las fórmulas I, VII, VIII, IX) es un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II) y/o una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III).

Los grados de oligomerización "m" y "n" de los ésteres de ácido silícico de la invención se sitúan entre 2 y 20. En los compuestos preferidos, "m" o "n" adoptan valores entre 2 y 15, con preferencia entre 2 y 12 y en especial entre 3 y 10, siendo especialmente preferidos los valores 4, 5, 6, 7 y 8.

Sin en la fórmula (I), n adopta por ejemplo el valor 2, entonces el compuesto resultante tiene dos unidades $-OR^2$ y dos unidades $-OR^4$. Entonces, según la invención un resto R^2 (del primer $-OR^2$) puede ser por ejemplo un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o una oxazolidina monocíclica y el otro resto R^2 (del segundo $-OR^2$) puede ser un hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 20 átomos de C o un resto de alcohol aromático. Sin embargo, el resto R^2 del segundo $-OR^2$ puede ser de nuevo un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o una oxazolidina monocíclica. Los dos restos R^4 (de $-OR^4$) son también independientes entre sí y pueden ser con preferencia diferentes o iguales.

Dado que por razones económicas los compuestos de partida para la obtención de los compuestos de la invención no son con preferencia sustancias químicamente puras, sino que son mezclas industriales de oligosilicatos de alcoholes inferiores de diversos grados de oligomerización, estos grados de oligomerización se reflejarán también en los ésteres de la invención, que podrán ser equivalentes a los del material de partida o podrán haberse alterado debido a las condiciones de reacción.

La obtención de los compuestos de la fórmula general (II) se realiza por ejemplo por reacción de aminoalcoholes, con preferencia derivados de 2-amino-1,3-propanodiol, con aldehídos, cetonas o mezclas de cetonas y aldehídos, que se ajustan con preferencia a las fórmulas generales $R^5-C(=O)-R^6$ y $R^7-C(=O)-R^8$, con cierre del anillo. La reacción se realiza con preferencia en un disolvente apropiado o "in situ". Son disolventes adecuados por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo el tolueno. La reacción se realiza con preferencia a una temperatura comprendida entre 80 y 150°C, con preferencia especial entre 100 y 140°C. Por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno se mezclan el aminoalcohol, la cetona o aldehído deseados y el disolvente. A continuación se calienta la mezcla reaccionante, con lo cual los sólidos se disuelven lentamente. A menudo se suele calentar después a reflujo empleando un separador de agua. Seguidamente se aísla el producto resultante de la reacción y eventualmente se purifica por procedimientos habituales.

Se ha constatado que cuando se hacen reaccionar cantidades de aldehídos y/o cetonas inferiores a las estequiométricas, entonces la mezcla de productos resultante contiene también compuestos monocíclicos. La proporción entre compuestos (de oxazolidina) bicíclicos y compuestos (de oxazolidina) monocíclicos puede regularse fácilmente eligiendo la proporción molar entre aldehído y cetona y el 2-amino-1,3-propanodiol. Son especialmente preferidas las mezclas que tienen una porción elevada de oxazolidinas bicíclicas o monocíclicas.

Dichas mezclas contienen con preferencia por lo menos un 50 % en peso, con preferencia por lo menos un 65 % en peso, en especial por lo menos un 80 % en peso de estructuras bicíclicas u oxazolidinas monocíclicas, en función de la cantidad elegida de aldehído/cetona y 2-amino-1,3-propanodiol.

Si se obtiene por ejemplo una mezcla que tiene una porción elevada de oxazolidinas bicíclicas, entonces el producto resultante de la reacción, antes de la transesterificación, tiene en la posición R^{10} (de la fórmula (II)) con preferencia un resto hidrógeno o un resto alquilo, que puede estar sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o un grupo amino y/o en el que hasta 8 grupos $-CH_2-$ no contiguos pueden haberse sustituido por $-O-$. Este producto de reacción se transesterifica seguidamente con oligosilicatos de alcoholes inferiores, del modo descrito anteriormente, para formar los ésteres de ácido silícico de la invención.

Para ello se emplea con preferencia la mezcla sin separar los compuestos monocíclicos (de oxazolidina) de los compuestos bicíclicos (de oxazolidina) de la mezcla de productos.

Los ésteres de ácido silícico de la invención se caracterizan por una buena estabilidad a la hidrólisis y pueden utilizarse también en medios acuosos o en procesos de fabricación de granulados, sin sufrir por ello pérdidas exageradas de actividad. Los ésteres de ácido silícico de la invención pueden utilizarse con preferencia como profragancias, en especial para prolongar el efecto aromático de las fragancias.

Por ello cabe imaginar detergentes y productos de limpieza líquidos, por ejemplo detergentes líquidos, suavizantes textiles, lavavajillas manuales, productos de limpieza para superficies duras, productos para fregado de pavimentos, etc. al igual que detergentes y productos de limpieza sólidos, por ejemplo granulados para detergentes textiles, productos para máquinas lavavajillas o productos de limpieza y fregado. Los ésteres de ácido silícico de la invención pueden utilizarse también en productos cosméticos para el tratamiento de la piel o del pelo. En tal caso se alude no solo a los productos líquidos, por ejemplo productos para la ducha, desodorantes y champúes capilares, sino también a productos sólidos, por ejemplo pastillas de jabón.

5 Los compuestos de las fórmulas generales (I), (VII), (VIII), (IX) de la invención se utilizan como profragancia. El término "profragancia" indica un derivado de aldehído y cetona o alcohol aromático, que en las condiciones ambientales libera de nuevo el aldehído y cetona o alcohol aromático original. Se entiende por condiciones ambientales las condiciones ambientales típicas del hábitat humano o las condiciones que afectan la piel humana. En las condiciones ambientales, los compuestos de las fórmulas generales (I), (VII), (VIII), (IX) se descomponen lentamente en sentido opuesto al proceso de fabricación, liberando de nuevo el aldehído y cetona o alcohol aromático original. El aldehído y cetona o alcohol aromático que estaba unido químicamente se desprende del puesto, en el que estaba anclado, con lo cual las fragancias se liberan de nuevo.

10 Otro objeto de la presente invención son, pues, los detergentes o productos de limpieza que contienen los ésteres de ácido silícico de la invención.

15 En otra forma especialmente preferida de ejecución, el detergente o producto de limpieza es un suavizante.

20 Los ésteres de ácido silícico de la invención pueden incorporarse en cantidades variables a los productos a aromatizar, en función del tipo y finalidad de uso. Los detergentes o productos de limpieza contienen habitualmente las profragancias de la invención en cantidades del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,01 al 5 % en peso, con preferencia especial del 0,02 al 3 % en peso, y en especial en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso de la composición total del producto en cuestión.

25 En cambio, la cantidad total de las fragancias en los detergentes o productos de limpieza de la invención se sitúa con preferencia entre el 0,01 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 3 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 y el 2 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Se emplean con preferencia mezclas de diversas fragancias (pertenecientes a los diferentes grupos de fragancia mencionados anteriormente), que en su conjunto generan notas aromáticas atractivas.

30 En este caso, la cantidad total de la por lo menos una fragancia es la cantidad de todas las fragancias presentes en la mezcla, referida al peso total del producto.

35 Los detergentes o productos de limpieza contienen con preferencia los ésteres de ácido silícico de la invención en cantidades comprendidas entre el 0,001 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,02 y el % en peso 3 y en especial entre el 0,05 y el 2 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso total del detergente o producto de limpieza.

En otra forma preferida de ejecución, el producto de la invención es un producto pulverulento o granulado.

40 En tal caso, los componentes divididos en partículas pueden fabricarse mediante secado de atomización, mezclado simple o procesos complejos de granulado, por ejemplo granulado en lecho fluidizado.

45 En otra forma preferida de ejecución, los detergentes o productos de limpieza se presentan en forma de artículos moldeados, que se fabrican por un proceso de aglomeración y prensado, la fabricación de tabletas, que se compone de cuatro apartados: dosificación, compactación (moldeo elástica), moldeo plástica y expulsión.

50 Por consiguiente, los detergentes o productos de limpieza están presentes con preferencia en forma de artículos moldeados, con preferencia en forma de tabletas, que pueden estar formados por una sola fase o por varias fases, en especial por dos o tres fases distintas. La fabricación se realiza en primer lugar por mezclado seco de los ingredientes, que pueden haberse granulado previamente en su totalidad o en parte, y posterior moldeo, en especial prensado para obtener tabletas, para ello puede recurrirse a procesos convencionales. De este modo se comprime la mezcla previa en un molde, entre dos émbolos, formándose un comprimido estable.

Para facilitar la desintegración de los artículos moldeados muy comprimidos es posible incorporarles auxiliares de desintegración, también llamados explosivos de tabletas, con el fin de acortar el tiempo de desintegración.

55 Los detergentes y productos de limpieza pueden contener, como es obvio, otros ingredientes habituales de los detergentes y productos de limpieza. Los ingredientes habituales se eligen con preferencia entre el grupo formado por los tensioactivos, las fragancias, las sustancias soporte (builder) y los blanqueantes, las enzimas y otras sustancias activas. Pertenecen a los ingredientes esenciales de los detergentes y productos de limpieza en especial los tensioactivos.

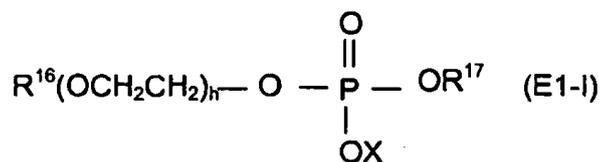
60 Según la finalidad de uso de los productos de la invención se elegirá una cantidad de tensioactivo mayor o menor. Normalmente, el contenido de tensioactivo dentro de los detergentes se sitúa entre el 10 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 12,5 y el 30 % en peso y en especial entre el 15 y el 25 % en peso, mientras que los productos de limpieza por ejemplo para las máquinas lavavajillas contienen entre el 0,1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 7,5 % en peso y en especial entre el 1 y el 5 % en peso de tensioactivos.

65

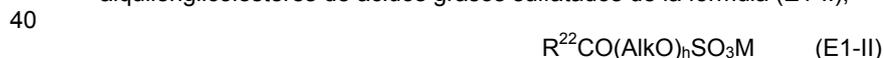
Estas sustancias tensioactivas proceden del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, bipolares (zwitteriónicos) o catiónicos, siendo claramente preferidos los tensioactivos aniónicos por motivos económicos y por su espectro de acción de lavado y limpieza.

5 Como tensioactivos aniónicos son idóneos en principio todas las sustancias tensioactivas aniónicas adecuadas para el contacto con el cuerpo humano. Están caracterizadas por un grupo aniónico solubilizante en agua, p.ej. un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato y un grupo alquilo lipófilo que tiene de 8 a 30 átomos de C. La molécula puede contener además grupos glicol o poliglicoléter, grupos éster, éter y amida así como grupos hidroxilo. Los
10 ejemplos de tensioactivos aniónicos apropiados son, en cada caso en forma de sales sódicas, potásicas, amónicas y mono-, di- y trialcanolamónicas que tienen de 2 a 4 átomos de C en el grupo alcanol,

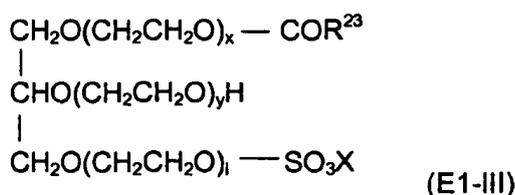
- ácidos grasos lineales o ramificados de 8 a 30 átomos de C (jabones),
- ácidos etercarboxílicos de la fórmula $R^{14}-O-(CH_2-CH_2O)_xCH_2-COOH$, en la que R^{14} significa un grupo alquilo lineal de 8 a 30 átomos de C y x es igual a 0 ó es un número de 1 a 16,
- acilsarcosidas de 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- aciltauridas de 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- acilsetionatos de 8 a 24 átomos de C en el grupo acilo,
- sulfosuccinatos de mono- y dialquilo de 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y sulfosuccinatos de monoalquilo polioxiethylados de 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo y con 1-6 grupos oxietilo,
- alcanosulfonatos lineales de 8 a 24 átomos de C,
- alfa-olefinasulfonatos lineales de 8 a 24 átomos de C,
- ésteres metílicos de ácidos alfa-sulfograsos, cuyos ácidos grasos tienen de 8 a 30 átomos de C,
- alquilsulfatos y alquilpoliglicoletersulfatos de la fórmula $R^{15}-O-(CH_2-CH_2O)_xOSO_3H$, en la que R^{15} es un grupo alquilo con preferencia lineal de 8 a 30 átomos de C y x es 0 ó un número de 1 a 12,
- mezclas de hidroxisulfonatos tensioactivos,
- hidroxialquilpolietilen- y/o hidroxialquilenpropilenglicoléteres sulfatados,
- sulfonatos de ácidos grasos insaturados de 8 a 24 átomos de C y de 1 a 6 dobles enlaces,
- ésteres del ácido tartárico y del ácido cítrico con alcoholes, que son productos de adición (= inserción) de aprox. 2-
15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno a alcoholes grasos de 8 a 22 átomos de C,
- alquil- y/o alquileniterfosfatos de la fórmula (E1-I),



- 35 en la que R^{16} significa con preferencia un resto hidrocarburo alifático de 8 a 30 átomos de carbono, R^{17} significa hidrógeno, un resto $(CH_2CH_2O)_nR^{18}$ o X , n es un número de 1 a 10 y X significa hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo o $NR^{19}R^{20}R^{21}R^{22}$, y de R^{19} a R^{21} con independencia entre sí significan hidrógeno o un resto hidrocarburo de C_1 a C_4 ,
- alquilenglicoléteres de ácidos grasos sulfatados de la fórmula (E1-II),



- en la que $R^{22}CO$ significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de C, alifático, saturado y/o insaturado, lineal o ramificado, "Alk" significa CH_2CH_2 , $CHCH_3CH_2$ y/o CH_2CHCH_3 , h es un número de 0,5 a 5 y M significa un catión,
- 45 - monoglicérido-sulfatos y monoglicérido-etersulfatos de la fórmula (E1-III)



- 50 en la que $R^{23}CO$ significa un resto acilo lineal o ramificado de 6 a 22 átomos de carbono, x, y y z en total son el número 0 ó un número de 1 a 30, con preferencia de 2 a 10, y X significa un metal alcalino o alcalinotérreo. Los ejemplos típicos de monoglicérido-(eter)sulfato apropiados en el sentido de la invención son los productos de reacción de monoglicéridos de ácido láurico, monoglicéridos de ácidos grasos de coco, monoglicéridos de ácido palmítico, monoglicéridos de ácido esteárico, monoglicéridos de ácido oleico y monoglicéridos de ácidos grasos de sebo así como sus aductos de óxido de etileno con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico en forma de sus sales sódicas

cas. Se emplean con preferencia los monoglicérido-sulfatos de la fórmula (E1-III), en la que $R^{23}CO$ significa un resto acilo lineal de 8 a 18 átomos de carbono,

- ácidos amidaetercarboxílicos,

5 - productos de condensación de alcoholes grasos C_8-C_{30} con hidrolizados de proteínas y/o aminoácidos y sus derivados, que los expertos ya conocen como condensados de ácidos grasos de albúmina, por ejemplo los tipos Lamepon[®], los tipos Gluadin[®], el Hostapon[®] KCG o los tipos Amisoft[®].

10 Los tensioactivos aniónicos preferidos son los alquilsulfatos, los alquilpoliglicoletersulfatos y los ácidos etercarboxílicos de 10 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos glicoléter en la molécula, los mono- y dialquilesteres del ácido sulfosuccínico de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y los monoalquilpolioxietilésteres del ácido sulfosuccínico de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo y de 1 a 6 grupos oxietilo, los monoglicérido-sulfatos, los alquil- y alquenieterfosfatos así como los condensados de ácidos grasos y albúmina.

15 Pueden utilizarse también los tensioactivos catiónicos.

Los tensioactivos catiónicos preferidos según la invención son los tensioactivos de tipo amonio cuaternario, esterquats y amidoaminas. Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son los halogenuros de amonio, en especial los cloruros y los bromuros, por ejemplo los cloruros de alquiltrimetilamonio, los cloruros de dialquildimetilamonio y los cloruros de trialquilmetilamonio. p.ej. el cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de esteariltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de tricetilmetilamonio, así como los compuestos de imidazolio conocidos con las denominaciones INCI de Quaternium-27 y Quaternium-83. Las cadenas alquilo largas de los tensioactivos mencionados tienen con preferencia de 10 a 18 átomos de carbono.

25 Los esterquats son compuestos conocidos, que como elementos estructurales contienen no solo por lo menos un grupo funcional éster, sino también por lo menos un grupo amonio cuaternario. Los esterquats preferidos de la invención son las sales éster cuaternarias de ácidos grasos con trietanolamina, las sales éster cuaternarias de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y las sales éster cuaternarias de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Estos productos se suministran por ejemplo con los nombres comerciales de Stepan-
30 tex[®], Dehyquart[®] y Armocare[®]. Son ejemplos de semejantes esterquats los productos Armocare[®] VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, y los Dehyquart[®] F-75, Dehyquart[®] C-4046, Dehyquart[®] L80 y Dehyquart[®] AU-35.

35 Las alquilamidoaminas se obtienen normalmente por amidación de ácidos grasos y segmentos de ácidos grasos naturales o sintéticos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente preferido según la invención de este grupo de sustancias es la estearamidopropildimetilamina suministrada con el nombre comercial de Tegoamid[®] S 18.

40 Los tensioactivos catiónicos están presentes en los productos de la invención con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,05 y el 10 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la formulación. Son especialmente preferidas las cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 5 % en peso.

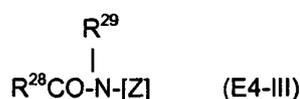
45 Aparte o en lugar de los tensioactivos catiónicos, los productos pueden contener otros tensioactivos o emulsionantes, siendo apropiados para ello en principio no solo los tensioactivos aniónicos sino también los anfólicos y no iónicos y los emulsionantes de todo tipo ya conocidos. El grupo de los tensioactivos anfólicos o incluso anfóteros abarca a los tensioactivos bipolares (zwitteriónicos) y a los anfólicos. Estos tensioactivos pueden tener ya una acción emulsionante.

50 Se denominan tensioactivos bipolares los compuestos tensioactivos, que llevan en su molécula por lo menos un grupo amonio cuaternario y por lo menos un grupo $-COO^{(-)}$ o $-SO_3^{(-)}$. Son tensioactivos bipolares especialmente preferidos las llamadas betaínas, por ejemplo los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de (alquilo de coco)dimetilamonio, glicinatos de N-acil-aminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo el glicinato de (acilo de coco)aminopropildimetilamonio, las 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethyl-imidazolininas que tienen en cada caso de 8 a 18 átomos de C en el grupo alquilo o acilo, así como el glicinato de (acilo de coco)aminoethylhidroxietilcarboximetilo. Un tensioactivo bipolar preferido es el derivado de amida de ácidos grasos conocido con la denominación INCI de Cocoamidopropyl Betaine.

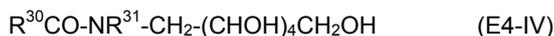
55 Se entiende por anfólicos aquellos compuestos tensioactivos que, aparte de un grupo alquilo o acilo C_8-C_{24} , tienen en su molécula por lo menos un grupo amino libre y por lo menos un grupo $-COOH$ o $-SO_3H$ y son capaces de formar sales internas. Son ejemplos de anfólicos en especial las N-alquilglicinas, los ácidos N-alquilpropiónicos, los ácidos N-alquilaminobutíricos, los ácidos N-alquiliminodipropiónicos, las N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, los ácidos 2-alquilaminopropiónicos, los ácidos alquilaminoacéticos que en cada caso tienen de 8 a 24 átomos de C en el grupo alquilo. Los anfólicos especialmente preferidos son el N-(alquilo de coco)aminopropionato, el (acilo de coco)aminoethylamino-propionato y la (acil $C_{12}-C_{18}$)-sarcosina.

Los tensioactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo p.ej. un grupo poliol, un grupo polialquilenglicoléter o una combinación de grupos poliol y poliglicoléter. Tales compuestos son por ejemplo:

- 5 - los productos de adición de 2 a 50 moles de óxido de etileno y/o de 1 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales o ramificados de 8 a 30 átomos de C a ácidos grasos de 8 a 30 átomos de C y a alquilfenoles de 8 a 15 átomos de C en el resto alquilo,
 - los productos de adición, de grupos terminales cerrados con un metilo o un resto alquilo C₂-C₆, de 2 a 50 moles de óxido de etileno y/o de 1 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos de 8 a 30 átomos de C, lineales o
 10 ramificados, a ácidos grasos de 8 a 30 átomos de C y a alquilfenoles de 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo, por ejemplo los que se suministran con el nombre comercial de Dehydol[®] LS, Dehydol[®] LT (Cognis),
 - los mono- y di-ésteres de ácidos grasos de coco C₁₂-C₃₀ de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a la glicerina,
 - los productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno al aceite de ricino y al aceite de ricino hidrogenado,
 15 - los ésteres de ácidos grasos y polioles, por ejemplo el producto comercial Hydagen[®] HSP (Cognis) o los tipos Sovermol (Cognis),
 - los triglicéridos alcoxilados,
 - los ésteres de alquilo de ácidos grasos alcoxilados de la fórmula (E4-I)
- $$R^{24}CO-(OCH_2CHR^{25})_wOR^{26}, \quad (E4-I)$$
- 20 en la que R²⁴CO significa un resto acilo de 6 a 22 átomos de carbono, saturado y/o insaturado, lineal o ramificado, R²⁵ significa hidrógeno o metilo, R²⁶ significa restos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado, y w es un número de 1 a 20,
 - óxidos de amina,
 - hidroxiéteres mixtos,
 25 - los ésteres de ácidos grasos y sorbita y los productos de adición de óxido de etileno a ésteres de ácidos grasos y sorbita, por ejemplo los polisorbatos,
 - los ésteres de ácidos grasos y azúcar y los productos de adición de óxido de etileno a ésteres de ácidos grasos y azúcar,
 - los productos de adición de óxido de etileno a alcanolamidas de ácidos grasos y a aminas grasas,
 30 - los tensioactivos de azúcar del tipo alquil- y alquenil-oligoglicósidos de la fórmula (E4-II)
- $$R^{27}O-[G]_p \quad (E4-II)$$
- en la que R²⁷ significa un resto alquilo o alquenilo de 4 a 22 átomos de carbono, G significa un resto azúcar de 5 ó 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. Pueden obtenerse por los procedimientos correspondientes de química orgánica sintética.
- 35 Los alquil- y alqueniloligoglicósidos pueden derivarse de aldosas o de cetonas de 5 ó 6 átomos de carbono, con preferencia de glucosa. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos preferidos son, pues, alquil- y/o alqueniloligoglicósidos. El índice numérico p de la fórmula (E4-II) indica el grado de oligomerización (DP), es decir, la distribución de mono- y oligoglicósidos y es un número comprendido entre 1 y 10. Para una molécula individual, p tiene que ser siempre un número entero y pudiendo adoptar sobre todo los valores p = de 1 a 6, pero para un alquiloligoglicósido determinado, p es una magnitud calculada por métodos analíticos, que por lo general adopta valores fraccionarios. Se emplean con preferencia alquil- y/o alqueniloligoglicósidos de un grado de oligomerización medio p de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista de la técnica de aplicación son preferidos los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos cuyo grado de oligomerización es inferior a 1,7 y se sitúa en especial entre 1,2 y 1,4. El resto alquilo o alquenilo R²⁷ puede derivarse de
 40 alcoholes primarios de 4 a 11 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 10. Los ejemplos típicos son el butanol, alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol cáprico y alcohol undecílico así como sus mezclas industriales, que se producen por ejemplo durante la hidrogenación de ésteres de ácidos grasos industriales o en el curso de la hidrogenación de aldehídos por la oxosíntesis de Roelen. Son preferidos los alquiloligoglicósidos de una longitud de cadena C₈-C₁₀ (DP = 1 a 3), que es la primera fracción que se obtiene durante la separación por destilación del alcohol
 45 graso de coco C₈-C₁₈ industrial y que pueden estar contaminados con una fracción inferior al 6 % en peso de alcohol C₁₂ y también los alquiloligoglicósidos basados en los oxoalcoholes C_{9/11} (DP = 1 a 3) industriales. El resto alquilo o alquenilo R²⁷ puede derivarse también de alcoholes primarios que tengan de 12 a 22 átomos de carbono, con preferencia de 12 a 14. Los ejemplos típicos son el alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquidílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico, alcohol brasidílico y sus mezclas industriales
 50 (técnicas), que pueden obtenerse del modo antes descrito. Son preferidos los alquiloligoglicósidos basados en alcoholes de coco C_{12/14} hidrogenados, que tienen un DP de 1 a 3.
- 55 - tensioactivos de azúcar del tipo N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos de la fórmula (E4-III)
- 60



en la que $R^{28}CO$ significa un resto acilo alifático de 6 a 22 átomos de carbono, R^{29} significa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono y $[Z]$ significa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado de 3 a 12 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. Las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos son sustancias conocidas, que normalmente pueden obtenerse por aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos se derivan con preferencia de azúcares reductores que tienen 5 ó 6 átomos de carbono, en especial de la glucosa. Las N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos preferidas son, pues, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, que se ajustan a la fórmula (E4-IV):



Como N-alquilpolihidroxialquilamidas de ácidos grasos se emplean con preferencia las glucamidas de la fórmula (E4-IV), en la que R^{31} significa hidrógeno o un resto alquilo y $R^{30}CO$ significa el resto acilo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behenénico o ácido erúxico o bien mezclas industriales de estos ácidos. Son especialmente preferidas las N-alquilglucamidas de ácidos grasos de la fórmula (E4-IV), que pueden obtenerse por aminación reductora de la glucosa con metilamina y posterior acilación con ácido láurico o con ácidos grasos de coco $C_{12/14}$ o con un derivado apropiado. Las polihidroxialquilamidas pueden derivarse también de la maltosa y la palatinosa.

Como tensioactivos no iónicos preferidos se han destacado los productos de adición de óxido de alquileo sobre alcoholes grasos y ácidos grasos saturados lineales, que tienen en cada caso de 2 a 30 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol graso o de ácido graso. Se obtienen también formulaciones de propiedades excelentes cuando, estas como tensioactivos no iónicos contienen ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilada.

Estos compuestos se caracterizan por los parámetros siguientes. El resto alquilo tiene de 6 a 22 átomos de carbono y puede ser lineal o ramificado. Son preferidos los restos alifáticos lineales primarios y los ramificados con metilo en posición 2. Tales restos alquilo son por ejemplo el 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Son especialmente preferidos el 1-octilo, 1-decilo, 1-laurilo, 1-miristilo. Cuando se emplean los llamados "oxo-alcoholes" como materiales de partida, entonces predominan los compuestos que tienen un número impar de átomos de carbono en la cadena alquilo.

Como tensioactivos no iónicos pueden estar también presentes los tensioactivos de azúcar. Estos estarán presentes con preferencia en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 20 % del peso total de la composición correspondiente. Es especialmente preferida una cantidad entre el 0,5 y el 15 % en peso y muy especialmente preferida entre el 0,5 y el 7,5 % en peso.

Los compuestos con grupos alquilo empleados como tensioactivos pueden ser en cada caso sustancias unitarias. Pero por lo general es preferido partir para la obtención de estas sustancias de materias primas nativas, vegetales o animales, de modo que se obtiene una mezcla de sustancias que tienen diferentes longitudes de cadena, que dependen de las materias primas en cuestión.

En el caso de los tensioactivos, que son productos de adición (= inserción) de óxido de etileno y/o propileno sobre alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición, pueden utilizarse no solo los productos que tienen una distribución "normal" de homólogos, sino también los que tienen una distribución más estrecha de homólogos. Se entiende por distribución "normal" de homólogos las mezclas de homólogos resultantes de la reacción de un alcohol graso con óxido de alquileo empleando como catalizadores a metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos. Las distribuciones más estrechas de homólogos se obtienen cuando se emplean como catalizadores por ejemplo hidrotalcitas, sales de metales alcalinotérreos de ácidos etercarboxílicos, óxidos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinotérreos. Puede ser preferida la utilización de productos que tengan una distribución más estrecha de homólogos.

Los tensioactivos restantes se emplean por lo general en cantidad comprendidas entre el 0,1 y el 45 % en peso, con preferencia entre el 0,5 y el 30 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 y 25 % del peso total de la composición correspondiente. La cantidad empleada dependerá esencialmente de la finalidad a la que se destina el producto de la invención. Si es un champú u otro producto de limpieza, entonces las cantidades de tensioactivo habituales son superiores al 45 % en peso.

Los productos pueden contener además un emulsionante por lo menos. Los emulsionantes actúan sobre la superficie límite entre las fases, facilitando la formación de fases de adsorción, acuosa o de aceite, estables, que protegen a las gotitas dispersadas de la coalescencia y, de este modo, estabilizan la emulsión. Los emulsionantes tienen, pues, una molécula similar a la de los tensioactivos, formada por una parte hidrófoba y otra hidrófila. Los emulsionantes hidrófilos forman con preferencia emulsiones de aceite en agua (O/W) y los emulsionantes hidrófobos forman con preferencia emulsiones de agua en aceite (W/O). La elección de los estos emulsionantes o tensioactivos emulsionantes dependerá de los compuestos que se pretenden dispersar, de la fase exterior correspondiente y de la

finura que deban tener las partículas de la emulsión. Según la invención pueden emplearse por ejemplo los emulsionantes siguientes:

- 5 - productos de adición de 4 a 100 moles de óxido de etileno y/o de 1 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales que tengan de 8 a 22 átomos de C, a ácidos grasos de 12 a 22 átomos de C y a alquilfenoles de 8 a 15 átomos de C en el resto alquilo,
- mono- y diésteres de ácidos grasos C₁₂-C₂₂ de los productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno sobre polioles de 3 a 6 átomos de carbono, en especial sobre la glicerina,
- 10 - productos de adición de óxido de etileno y poliglicerina sobre metilglucósido-ésteres de ácidos grasos, alcanolamidas de ácidos grasos y glucamidas de ácidos grasos,
- (alquil C₈-C₂₂)-mono- y -oligoglicósidos y sus análogos etoxilados, cuyos grados de oligomerización se sitúan con preferencia entre 1,1 y 5, en especial entre 1,2 y 2,0, y la glucosa es preferida como componente azúcar,
- mezclas de alquil-(oligo)-glucósidos y alcoholes grasos, por ejemplo la del producto comercial Montanov[®] 68,
- 15 - productos de adición de 5 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino o aceite de ricino hidrogenado,
- ésteres parciales de polioles de 3-6 átomos de carbono con ácidos grasos saturados de 8 a 22 átomos de C,
- esterinas; se entiende por esterinas un grupo de esteroides, que llevan un grupo hidroxilo sobre el átomo de C 3 de la estructura esteroide y pueden aislarse a partir de tejidos animales (zoosterinas) y también de grasas vegetales (fitosterinas), Son ejemplos de zoosterinas el colesterol y el lanosterol. Son ejemplos de fitosterinas apropiadas el ergosterol, estigmasterol y sitosterol. Pueden aislarse también esterinas de hongos y levaduras, que en tal caso se
- 20 llaman micosterol,
- fosfolípidos; se entiende por tales sobre todo los fosfolípidos de glucosa, que se obtienen p.ej. en forma de lecitinas o de fosfatidilcolinas, p.ej. de la yema de huevo o de semillas vegetales (p.ej. de soja),
- ésteres de ácidos grasos de azúcares y de alcoholes de azúcar, como la sorbita,
- poliglicerinas y derivados de poliglicerina, por ejemplo poli-12-hidroxiestearato de poliglicerina (nombre comercial
- 25 Dehymuls[®] PGPH),
- ácidos grasos lineales o ramificados de 8 a 30 átomos de C y sus sales de Na, K, amonio, Ca, Mg y Zn.

Los emulsionantes se emplean con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 25 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 3 % del peso total de la composición correspondiente.

30 Otro grupo importante de ingredientes para detergentes y productos de limpieza son las sustancias soporte (builder). En este grupo de sustancias se incluyen tanto las sustancias soporte inorgánicas como las orgánicas. Son compuestos, que realizan no solo una función de soporte (vehículo) de los productos de la invención, sino también una función descalcificadora de las aguas duras.

35 Las sustancias soporte (builder) apropiadas son por ejemplo los gluconatos, citratos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, en especial el gluconato, citrato y nitrilotriacetato sódicos y el carbonato y bicarbonato sódico y potásico así como los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en especial el hidróxido sódico y potásico, amoníaco y aminas, en especial la mono- y trietanolamina, o bien sus mezclas. Entre ellas se cuentan también las sales del ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido tartárico y ácido bencenohe-

40 carboxílico así como los fosfonatos y fosfatos.

Son sustancias soporte orgánicas utilizables por ejemplo los ácidos policarboxílicos utilizables en su forma de sales sódicas, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de un grupo funcional ácido. Lo son por ejemplo el ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido sacárico, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en el supuesto de que no haya objeciones de tipo ecológico que impidan su utilización, así como las mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos, por ejemplo el ácido cítrico, el ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido sacárico y mezclas de los mismos. Pueden utilizarse también los ácidos propiamente dichos. Aparte de su efecto soporte o vehículo (builder), los ácidos poseen normalmente las propiedades de un componente acidulante y sirven por tanto, por ejemplo en los granulados de la invención, para

50 ajustar los detergentes o productos de limpieza a un pH de valor bajo o moderado. En este momento cabe mencionar en especial el ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

55 Como sustancias soporte son también apropiados los policarboxilatos poliméricos, por ejemplo las sales de metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo la que tienen un peso molecular relativo de 500 a 70000 g/mol. Los policarboxilatos (co-)poliméricos pueden utilizarse en forma de polvo o en forma de solución acuosa. La cantidad de policarboxilatos (co-)poliméricos dentro de los productos se sitúa con preferencia entre el 0,5 y el 20 % en peso, en especial entre el 3 y el 10 % en peso. Para mejorar la solubilidad en agua, los polímeros pueden contener también como monómeros a los ácidos alilsulfónicos, ácidos aliloxibencenosulfónicos y metalilsulfónicos. Son también especialmente preferidos los polímeros biodegradables formados por más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo los que contienen como monómeros a las sales del ácido acrílico y del ácido maleico y alcohol vinílico o derivados del alcohol vinílico o como monómeros a las sales del ácido acrílico y el ácido

60

2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Otros copolímeros preferidos son aquellos que, como monómeros, tienen con preferencia la acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o acroleína y acetato de vinilo. Cabe mencionar también como sustancias soporte (builder) adicionales preferidas los ácidos aminocarboxílicos poliméricos, sus sales o sus compuestos previos de síntesis. Son especialmente preferidos los ácidos poliaspárticos o sus sales y derivados, que además de las propiedades de sustancias soporte complementarias (co-builder) tienen también un efecto estabilizante de blanqueo.

Otras sustancias soporte (builder) apropiadas son los poliacetales, que se obtienen por reacción de dialdehídos con ácidos poliolicarboxílicos, que tienen de 5 a 7 átomos de C y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferidos se obtienen a partir de dialdehídos, por ejemplo glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído y sus mezclas, y de ácidos poliolicarboxílicos, como son el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias soporte (builder) orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros y polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse por procesos habituales, por ejemplo, procesos catalizados por ácidos o por enzimas. Los productos de hidrólisis tienen con preferencia masas moleculares promedio comprendidas entre 400 y 500 000 g/mol. Es preferido un polisacárido que tenga un equivalente de dextrosa (DE) comprendido entre 0,5 y 40, en particular entre 2 y 30, siendo DE el índice habitual del efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100. Es posible emplear no solo las maltodextrinas que tienen un DE de entre 3 y 20 y jarabes de glucosa seca que tienen un DE entre 20 y 37, sino también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas que tienen masas moleculares mayores, en el rango de 2 000 hasta 30 000 g/mol. Una dextrina preferida es la descrita en la solicitud de patente británica 94 19 091. Los derivados oxidados de tales dextrinas son productos de reacción con oxidantes, que son capaces de oxidar por lo menos un grupo funcional alcohol del anillo de sacárido y convertirlo en un grupo funcional ácido carboxílico.

Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, con preferencia los disuccinatos de etilendiamina, son también sustancias soporte complementarias adecuadas (co-builder). El N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS), cuya síntesis se describe por ejemplo en el documento US-A 3,158,615 se emplea con preferencia en forma de sus sales sódicas o magnésicas. Además, en este contexto son preferidos los disuccinatos de glicerina y a los trisuccinatos de glicerina también. Las cantidades de uso adecuadas en las formulaciones que contienen zeolita y/o silicatos se sitúan entre el 3 y el 15% en peso.

Otras sustancias soporte complementarias (co-builder) orgánicas utilizables son los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados y sus sales, que pueden estar presentes en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono, por lo menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácidos.

Otro grupo de sustancias que tiene propiedades de soporte adicional (co-builder) está representada por los fosfonatos. Dichos fosfonatos son en especial los hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroalcanofosfonatos es especialmente importante como sustancia soporte adicional (co-builder) el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea con preferencia en forma de sal sódica; la sal disódica es neutra y la sal tetrasódica tiene reacción alcalina (pH 9). Los aminoalcanosulfonatos adecuados son con preferencia el etilendiaminotetrametileno fosfonato (EDTMP), el dietileno triaminopentametileno fosfonato (DTPMP) y sus homólogos superiores. Se emplean con preferencia en forma de sales sódicas de reacción neutra, por ejemplo como la sal sódica de EDTMP o como la sal hepta- y octa-sódica de DTPMP. Como sustancia soporte es preferible emplear en este caso el HEDP del grupo de los fosfonatos. Además, los aminoalcanofosfonatos poseen una capacidad pronunciada de unirse a los metales pesados. Por consiguiente y en especial cuando los productos contienen también blanqueantes, es preferible usar los aminoalcanofosfonatos, especialmente el DTPMP, o mezclas de los fosfonatos mencionados.

Pueden utilizarse también como sustancias soporte complementarias (co-builder) todos los compuestos capaces de formar complejos con iones de metales alcalinotérreos.

Una sustancia soporte inorgánica preferida es la zeolita sintética, de cristales finos, que contiene agua fijada. Se emplean con preferencia las zeolitas sintéticas, de cristales finos, que contienen agua fijada de tipo zeolita A y/o P. Como zeolita del tipo P se emplea por ejemplo la zeolita MAP, por ejemplo el Doucil[®] A24 (nombre comercial de la empresa Crosfield). Si embargo, es también apropiada la zeolitas X y las mezclas de zeolitas A, X y/o P., por ejemplo el co-cristalizado de zeolita X y zeolita A que suministra la empresa Condea Augusta S.p.A. con el nombre comercial de VEGOBOND[®] AX. La zeolita puede utilizarse como polvo secado por atomización o también como suspensión estabilizada sin secar, todavía húmeda al salir de la producción. Para el caso en el que se emplee la zeolita en forma de suspensión, dicha zeolita podrá contener pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 al 3 % en peso, porcentajes referidos a la zeolita, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ etoxilados que llevan de 2 a 5 grupos óxido de etileno, de alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ que llevan 4 ó 5 grupos óxido de etileno o de isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas tienen un tamaño medio de partícula menor de 10 µm (distribución de volumen; método de medición: contador de Coulter) y contienen con preferencia del 18 al 22% en peso, en particular del 20 al 22% en peso, de agua fijada. En una forma preferida de ejecución, las zeolitas están presen-

tes en una cantidad del 10 al 94,5 % en peso dentro de la mezcla previa, siendo especialmente preferido que las zeolitas estén presentes en cantidades del 20 al 70 % en peso, en especial del 30 al 60 %.

Los sucedáneos parciales apropiados de las zeolitas con los silicatos naturales o sintéticos. Su idoneidad de uso no se limita a una composición especial ni a una fórmula estructural. En este apartado son preferidas las esmectitas, en especial las bentonitas. Son también idóneos los silicatos sódicos laminares, cristalinos, de la fórmula general $\text{NaM-Si}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 4 e "y" es un número de 0 a 20, siendo los valores preferidos de x el 2, 3 ó 4, para la sustitución de zeolitas o fosfatos. Los silicatos laminares cristalinos preferidos de la fórmula indica son aquellos, en los que M significa sodio y x adoptar los valores 2 ó 3. Son especialmente preferidos tanto los β - como los δ -disilicatos sódicos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Obviamente se pueden utilizar como sustancias soporte (builder) los fosfatos ya conocidos en general, en el supuesto que su utilización deba evitarse por razones de índole ecológica. Son idóneas en especial las sales sódicas de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en especial de los tripolifosfatos.

Los productos contendrán las sustancias soporte con preferencia en cantidades comprendidas entre el 0 y el 20 % en peso, con preferencia entre el 0,01 y el 12 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 8 % en peso, con preferencia muy especial entre el 0,3 y el 5 % en peso de la composición.

Además de los ingredientes mencionados, los detergentes y productos de limpieza de la invención pueden contener también uno o varios compuestos elegidos entre el grupo de los blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, tampones para ajustar el pH, agentes fluorescentes, colorantes, inhibidores de espumación, aceites de silicona, agentes antirredeposición, blanqueantes ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de corrosión y protectores de la plata. Estos agentes se describen a continuación.

Entre las sustancias que actúan como blanqueantes porque entregan H_2O_2 al agua tienen una importancia especial el perborato sódico tetrahidratado, el perborato sódico monohidratado y el percarbonato sódico. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo los peroxipirofosfatos, los citratos perhidratados, por ejemplo las sales perácido que liberan H_2O_2 o los perácidos, por ejemplo el ácido perbenzoico, el ácido peroxoftálico, el ácido perazelaico, el ftaliminoperácido o el ácido diperdodecanodioico. Cuando se emplean blanqueantes es posible incluso prescindir del uso de tensioactivos y/o sustancias soporte (builder), de modo que pueden fabricarse tabletas que solo contengan blanqueantes. Si semejantes tabletas de blanqueantes se destinan a la colada textil, entonces es preferida una combinación de percarbonato sódico y sesquicarbonato sódico, con independencia de que puedan estar presentes también otros componentes en los artículos moldeados. Si las tabletas de limpieza y blanqueo se destinan a máquinas lavavajillas, entonces podrán emplearse también blanqueantes pertenecientes al grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, p.ej. el peróxido de dibenzoílo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, entre los que cabe mencionar como ejemplos en especial a los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en el anillo, por ejemplo los ácidos alquilperoxibenzoicos, también el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato magnésico, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, por ejemplo el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiestearico, el ácido -ftalimidoperoxicaproico [ácido ftaliminoperoxihexanoico (PAP)], el ácido o-carboxibenzamidoperoxicaproico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y los N-nonenilamidopersuccinatos y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, por ejemplo el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaproico).

Como blanqueantes para productos destinados a máquinas lavavajillas pueden utilizarse también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales apropiados que liberan cloro o bromo se toman en consideración por ejemplo las N-bromo- y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo las amidas de los ácidos tricloroisocianúrico, del ácido tribromoisocianúrico, del ácido dibromoisocianúrico y/o del ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes de tipo potasio y sodio. Son también apropiados los compuestos de hidantoína, por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

Para conseguir un mejor efecto blanqueante durante el lavado o la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores pueden incorporarse activadores de blanqueo a los detergentes y productos de limpieza de la invención. Como activadores de blanqueo pueden utilizarse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis generan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, que tienen con preferencia de 1 a 10 átomos de C, en especial de 2 a 4 átomos de C, y/o ácidos benzoicos opcionalmente sustituidos. Son idóneas las sustancias del número de átomos de C indicado que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo y/o grupos benzoílo opcionalmente sustituidos. Son preferidas las alquilenodiaminas poliaciladas, en especial la tetraacetiletilenodiamina (TAED), los derivados acilados de la triazina, en especial la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, en especial el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en especial el n-nonanoil- o el isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en especial el anhídrido ftálico, los alcoholes polihídricos acilados, en especial la triacetina, el diacetato del etilenglicol y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar pueden utilizarse también los llamados catalizadores de blanqueo. Estos compuestos son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que intensifican el blanqueo, por ejemplo los complejos saleno o los complejos carbonilo de los metales Mn, Fe, Co, Ru o Mo. Pueden utilizarse también como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen N así como los complejos de Co, Fe, Cu y Ru con amoníaco.

Como enzimas adecuadas se toman en consideración las del grupo de las proteasas, lipasas, amilasas, celulasas y sus mezclas. Como sustancias enzimáticamente activas son especialmente indicadas las obtenidas de cepas bacterianas o de hongos, por ejemplo del *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*. Se emplean con preferencia las proteasas del tipo subtilisina y en especial las proteasas obtenidas del *Bacillus lentus*. Son de un interés especial las mezclas de enzimas, por ejemplo de proteasa y amilasa o de proteasa y lipasa o de proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o de proteasa, amilasa y lipasa, o de proteasa, lipasa y celulasa, pero en especial las mezclas que contienen celulasa. Las peroxidadas y oxidasas han demostrado ser adecuadas en algunos casos. Las enzimas se pueden adsorber sobre sustancias soportes y/o incrustarse en sustancias de envoltura para protegerlas de la descomposición prematura. La porción de enzimas, mezclas de enzimas o gránulos de enzimas en los artículos moldeados de la invención pueden situarse, por ejemplo, entre el 0,1% y el 5% en peso, con preferencia entre el 0,1 y aprox. el 2% en peso. Pertenecen a las enzimas empleadas con mayor frecuencia las lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Las proteasas preferidas son p.ej. el BLAP[®] 140 de la empresa Biozym, Optimase[®] M-440 y Opticlean[®] M-250 de la empresa Solvay Enzymes; Maxacal[®] CX y Maxapem[®] o Esperase[®] de la empresa Gist Brocades o también la Savinase[®] de la empresa Novo. Las celulasas y lipasas especialmente apropiadas son la Celluzym[®] 0,7 T y la Lipolase[®] 30 T de la empresa Novo Nordisk. Tienen una utilización especial como enzimas el Duramyl[®] y Termamyl[®] 60 T y Termamyl[®] 90 T de la empresa Novo, Amilase[®] LT de la empresa Solvay Enzymes o Maxamyl[®] P5000 de la empresa Gist Brocades. Pueden utilizarse también otras enzimas. Además, los detergentes y productos de limpieza pueden llevar componentes, que influyan positivamente en la eliminación de aceites y grasas por lavado de los materiales textiles (también llamados relentes de la suciedad, soil repellents). Este efecto se pone especialmente de manifiesto cuando se ensucia un material textil que previamente se lavado con un detergente de la invención, que contenga un componente que disuelve los aceites y las grasas. Pertenecen a los componentes preferidos que disuelven los aceites y las grasas por ejemplo los éteres de celulosa no iónicos, por ejemplo la metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa que tengan una porción de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y una porción de grupos hidroxipropoxi del 1 al 15 % en peso, porcentajes referidos al peso de los éteres de celulosa no iónicos, así como los polímeros del ácido ftálico y/o del ácido tereftálico o sus derivados, ya conocidos por el estado de la técnica, en especial los polímeros de tereftalato de etileno y/o los poli(tereftalatos de etilenglicol) o los derivados aniónicos y/o no iónicos de los mismos. Entre ellos son especialmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros del ácido ftálico y del ácido tereftálico.

Los productos pueden contener blanqueantes ópticos derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o de sus sales alcalinotérricas. Son idóneas p.ej. las sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-disulfónico o los compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino lleven un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Pueden estar también presentes blanqueantes del tipo de los difenilestirilos sustituidos, p.ej. las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)difenilo, del 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)difenilo, o del 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)difenilo. Pueden emplearse también mezclas de los blanqueantes mencionados.

Pero mejorar la impresión estética de los productos de la invención, estos podrán colorearse con los colorantes apropiados. Los colorantes preferidos, cuya elección no plantea problemas a los expertos, poseen una gran estabilidad al almacenaje y son inertes frente a los demás ingredientes de los productos y también frente a la luz, por otro lado no presentan una sustantividad marcada con respecto a las fibras textiles, de modo que no las colorean.

Son también detergentes y productos de limpieza de la invención los productos lavavajillas. Los lavavajillas de la invención pueden contener inhibidores de corrosión para proteger la vajilla que se quiere limpiar o incluso la máquina lavadora, teniendo una importancia especial para el sector de las máquinas lavavajillas los productos de protección de la plata. En general pueden utilizarse agentes de protección de la plata elegidos sobre todo entre el grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales y complejos de metales de transición. Se emplearán con preferencia especial el benzotriazol y/o los alquilaminotriazoles. Además, en las formulaciones de los productos de limpieza se incluyen a menudo agentes que contienen cloro activo, que evitan notablemente la corrosión de la superficie de la plata. En los productos de limpieza sin cloro se emplean en especial compuestos redox activos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, por ejemplo los fenoles di- o trivalentes, p.ej. la hidroquinona, pirocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucina, pirogalol, etc. y los derivados de estos grupos de compuestos. A menudo se emplean también compuestos inorgánicos de tipo sal o de tipo complejo, por ejemplo las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Son preferidas en este contexto las sales de metales de transición, elegidas entre el grupo de las sales y/o los complejos de manganeso y/o cobalto, con preferencia especial los complejos de cobalto y amonio, los complejos de (acetato de) cobalto, los complejos de

cobalto-carbonilo, los cloruros de cobalto o del manganeso y el sulfato de manganeso. Pueden utilizarse igualmente los compuestos de cinc para evitar la corrosión de los objetos de la vajilla.

5 Los ingredientes especiales, que pueden incluirse en los productos de la invención destinados a máquinas lavavajillas o a la limpieza de superficies duras, son sustancias que impiden que las superficies se ensucien de nuevo y/o que facilitan que se suelte la suciedad después de haberse aplicado una vez (son los compuestos llamados "soil-release").

10 Entre los compuestos utilizables para soltar la suciedad se cuentan todos los compuestos ya conocidos por el estado de la técnica. Son especialmente apropiados los polímeros catiónicos, por ejemplo el hidroxipropiltrimetilamonio-guar; los copolímeros de metacrilato de aminoetilo y la acrilamida y también los copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida, los polímeros que llevan grupos imino, los derivados de celulosa catiónicos, los homo- y/o copolímeros catiónicos (unidades monoméricas: grupos metacrilato de amonio cuaternizados).

15 Como polímeros que sueltan la suciedad, los polímeros catiónicos se eligen con preferencia especial entre los polímeros catiónicos de copolímeros de monómeros, por ejemplo el alquil(met)acrilato de trialquilamonio y acrilamida; las sales de dialquildialildiamonio; los productos de reacción análogos de polímeros de éteres o ésteres de polisacáridos con grupos laterales amonio, en especial los derivados de guar, celulosa o almidón; los poliaductos de óxido de etileno con grupos amonio; los polímeros de etilenimina cuaternaria y los poliésteres y poliamidas con grupos laterales cuaternarios. En el contexto de esta solicitud son también extraordinariamente preferidos los ácidos poliurónicos naturales y sustancias afines, los polianfolitos y los polianfolitos hidrofugados y las mezclas de estas sustancias.

25 Esta enumeración de ingredientes de detergentes y productos de limpieza no pretende ser exhaustiva, sino que solamente refleja los ingredientes típicos más esenciales de dichos productos. Los productos pueden contener también en especial disolventes orgánicos, en el supuesto de que se trate de formulaciones líquidas o en forma de gel. Se emplearán con preferencia alcoholes mono- o polivalentes de 1 a 4 átomos de C. Los alcoholes preferidos de tales productos son el etanol, 1,2-propanodiol, la glicerina y mezclas de estos alcoholes. En las formas preferidas de ejecución, semejantes productos contienen del 2 al 12 % en peso de dichos alcoholes.

30 En principio, los productos pueden adoptar diversos estados de agregación. En otra forma preferida de ejecución los detergentes o productos de limpieza son productos líquidos o en forma de gel, en especial detergentes líquidos o productos lavavajillas líquidos o geles limpiadores, pudiendo ser en especial productos de limpieza en forma de gel para tazas de inodoro. Son con preferencia productos de limpieza de tipo gel, de viscosidad estructural comprendida entre 30000 150000 mPas, que como compuesto gelificante contienen un polisacárido, como emulsionante y componente tensioactivo un (alquil C₈₋₁₀)poliglicósido o un (alquil C₁₂₋₁₄)poliglicósido y esencia de perfume. Como co-tensioactivos adicionales pueden estar presentes los etersulfatos de alcoholes grasos (FAEOS) y los sulfatos de alcoholes grasos (FAS). La proporción entre el APG y el co-tensioactivo podrá ser por lo general superior a 1, con preferencia se situará entre 50:1 y 1:1, con preferencia especial entre 10:1 y entre 1,5 y 1 y con preferencia muy especial entre 5:1 y 1,8:1. Son en especial productos de limpieza estables, en forma de gel, difíciles de diluir, que contienen un polisacárido, un sistema de tensioactivo y un componente aromático, que están caracterizados porque contienen:

45 - un polisacárido, con preferencia la goma xantano, en una cantidad entre el 1 y el 5 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 4 % en peso, con preferencia especial entre el 1,5 y el 3,5 % en peso y con preferencia muy especial entre el 1,8 y el 3 % en peso,

- como componente del sistema tensioactivo un (alquil C₈₋₂₂)poliglicósido en una cantidad entre el 3 y el 25 % en peso, con preferencia entre el 4 y 20 % en peso, con preferencia especial entre el 5 y el 15 % en peso y con preferencia muy especial entre el 5 y el 12 % en peso y

50 - el o los componentes perfume en una cantidad como máximo del 15 % en peso, con preferencia entre el 2 y el 12 % en peso, con preferencia especial entre el 3 y el 8 % en peso,

- y eventualmente otros ingredientes, por ejemplo agentes que disuelvan la cal, colorantes, germicidas (por ejemplo mezclas de isotiazolidina, benzoato sódico y ácido salicílico), agentes nacarantes, estabilizantes, intensificadores de limpieza, absorbentes de olores,

55 - y porque los productos tienen una viscosidad comprendida entre 30000 y 150000 mPas, medida con un viscosímetro rotatorio Brookfield del tipo RVT, en un montaje Helipath y empleando una varilla TA, que gira a una velocidad de 1 rpm, a 23°C.

60 Los geles de la invención pueden contener eventualmente sustancias soporte (builder) solubles en agua o insolubles en agua. Son preferidas las sustancias soporte solubles en agua, porque sobre superficies duras por lo general tienden menos a formar residuos insolubles. Las sustancias soporte habituales, que pueden estar presentes en el contexto de la invención, son los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular y sus sales, los ácidos policarboxílicos homopolímeros y copolímeros y sus sales, el ácido cítrico y sus sales, los carbonatos, fosfatos y silicatos. Pertenecen a las sustancias soporte insolubles en agua las zeolitas, que también pueden utilizarse, al igual que las mezclas de las sustancias soporte mencionadas previamente. Es especialmente preferido el grupo de los citratos.

65

Otros productos de limpieza típicos, que pueden contener ésteres de ácido silícico de la invención, son los productos de limpieza líquidos o en forma de gel para superficies duras, en especial los llamados productos de limpieza universales, productos de limpieza para vidrio, productos de limpieza para suelo o baño y las formas especiales de ejecución de tales productos de limpieza, a las que pertenecen las formas ácidas o alcalinas de los productos de limpieza universales y los productos de limpieza de vidrio que tienen el llamado efecto anti-lluvia. Estos productos de limpieza pueden estar presentes en una fase o incluso en varias fases. En una forma especialmente preferida de ejecución, estos productos de limpieza presentan 2 fases distintas.

Producto de limpieza es en su sentido más amplio la denominación de formulación que por lo general contienen tensioactivos, que tienen un amplio espectro de usos y, en función de ellos, pueden tener composiciones muy variables. Los principales segmentos del mercado son los productos de limpieza domésticos, los productos de limpieza industriales (técnicos) y los institucionales. Según el pH cabe distinguir entre productos de limpieza alcalinos (básicos), neutros y ácidos; según la forma de presentación entre productos de limpieza sólidos (incluso en forma de tabletas) y líquidos. A diferencia de los productos para lavavajillas, que también se incluyen dentro del grupo de los productos de limpieza, los productos de limpieza llamados de superficies duras pueden presentarse en estado concentrado o en forma de solución acuosa diluida y en combinación con la energía mecánica pueden desplegar un perfil óptimo de aplicación. Los productos de limpieza de baja temperatura despliegan sus efectos sin necesidad de una temperatura elevada. Son decisivos para lograr el efecto limpiador sobre todo los tensioactivos y/o vehículo alcalinos, como alternativa los ácidos, eventualmente también los disolventes, p.ej. los glicoléteres y los alcoholes inferiores. En general, las formulaciones contienen además sustancias soporte (builder), según el tipo de producto de limpieza también pueden estar presentes blanqueantes, enzimas, agentes germicidas o desinfectantes y además colorantes y esencias perfumantes. Los productos de limpieza pueden formularse también como microemulsiones. El éxito de la limpieza depende en gran medida del tipo de suciedad, que puede ser muy distinto según la zona geográfica, y de las propiedades de las superficies a limpiar.

Productos de limpieza domésticos: pueden formularse como productos de limpieza universal o como productos de limpieza especiales, entre otros para cerámica, baldosas, ventanas, plásticos, moquetas, pavimentos, vitrocerámicas, hornos, microondas, sanitarios o WC. Los productos de limpieza para tubos son alcalinos y están formados p.ej. por hidróxido sódico sólido y polvo de aluminio, que, cuando se disuelven, generan hidrógeno que facilita la agitación dentro de los segmentos de tubo que se pretenden limpiar. Los productos de limpieza sanitarios contienen tensioactivos y sustancias soporte (builder) y sobre todo agentes germicidas, actualmente se ha sustituido el antiguo hipoclorito sódico en parte por peróxido de hidrógeno o por otros compuestos peroxigenados. Los productos de limpieza de WC suelen ser ácidos, pero algunos son básicos, en el primer caso se han sustituidos en gran parte los antiguos ácidos fosfórico e hidrogenosulfato sódico por ácidos orgánicos, sobre todo por ácido cítrico. Pertenecen también a los productos de limpieza especiales del sector bricolaje los productos de limpieza de automóvil, parabrisas, llantas, motores y máquinas de aplicación de pinturas.

Productos de limpieza institucionales: sirven para la limpieza e higiene de los establecimientos, p.ej. escuelas, edificios de oficinas, hoteles, restaurantes, hospitales, en este último caso los productos deben cumplir requisitos especiales, con el fin de asegurar la desinfección de las superficies. Estos productos de limpieza se suministran en bidones grandes (productos para grandes consumidores). Los productos y su correspondiente método de uso, algunas veces con máquinas limpiadoras desarrolladas específicamente para el uso, se suministran en forma de conjunto unitario o solución de sistema.

Productos de limpieza técnicos: se emplean sobre todo en la industria de las bebidas, industria alimentaria, cosmética y farmacéutica, también en la industria metalúrgica para el desengrase de los metales. Este grupo de productos abarca entre otros los productos de limpieza para los túneles de lavado de automóviles, productos de limpieza para camiones cisterna y para aviones. Para alcanzar la productividad exigida, p.ej. en la limpieza de botellas, estos productos de limpieza se formulan con tensioactivos que generan poca espuma, para ello son apropiados algunos tensioactivos no iónicos especiales, por ejemplo los copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y los llamados etoxilatos de alquilo de grupos terminales cerrados.

En una forma especialmente ventajosa de ejecución, los productos mencionados pueden contener uno o varios componentes hidrófobos. Los componentes hidrófobos apropiados son por ejemplo los éteres de dialquilo que tengan restos alquilo C₄₋₁₄ iguales o diferentes, en especial el éter de dioctilo; hidrocarburos de punto de ebullición entre 100 y 300°C, en especial entre 140 y 280°C, p.ej. los hidrocarburos alifáticos que tienen un intervalo de ebullición de 145 a 200°C, las isoparafinas que tienen un intervalo de ebullición de 200 a 260°C; los aceites esenciales (etéreos), en especial el limoneno y la esencia de pino extraída de raíces y tocones (cepas) de coníferas; y también las mezclas de estos componentes hidrófobos, en especial las mezclas de dos o tres de los componentes hidrófobos mencionados. Las mezclas preferidas de componentes hidrófobos son mezclas de diversos éteres de dialquilo, de éteres de dialquilo con hidrocarburos, de éteres de dialquilo con esencias etéreas, de hidrocarburos con esencias etéreas, de éteres de dialquilo con hidrocarburos y esencias etéreas y de estas mezclas. Los productos contienen los componentes hidrófobos en una cantidad del 0 al 20 % en peso, con preferencia del 0,1 al 14 % en peso, en

especial del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia muy especial del 0,8 al 7 % en peso, porcentajes referidos a la composición.

5 Por sus propiedades atenuadoras de la espumación, los productos de limpieza universales pueden contener también jabones, es decir, sales alcalinas o amónicas de ácidos grasos C_{6-22} saturados o insaturados. Los jabones pueden utilizarse en una cantidad como máximo del 5 % en peso, con preferencia del 0,1 al 2 % en peso.

10 Aparte de los componentes mencionados, los productos de la invención pueden contener otros auxiliares y aditivos, que son habituales en tales productos. Entre ellos se cuentan en especial los polímeros, los ingredientes activos "soil release", los disolventes (p.ej. etanol, isopropanol, glicoléter), los solubilizantes, los agentes hidrotropicos (p.ej. sulfonato de cumeno, sulfato de octilo, butilglucósido, butilglicol), los intensificadores del efecto limpiador, los reguladores de viscosidad (p.ej. polímeros sintéticos del tipo polisacáridos, poliácridatos, polímeros de origen natural y sus derivados, p.ej. la goma xantano, otros polisacáridos y/o gelatinas), reguladores del pH (p.ej. ácido cítrico, alcanolaminas o NaOH), desinfectantes, antistáticos, conservantes, sistemas de blanqueo, enzimas, colorantes así como opacificantes o incluso agentes de protección cutánea.

15 La cantidad de tales aditivos se sitúa normalmente en un valor no superior al 12 % del peso del producto de limpieza. El límite inferior de la cantidad utilizada dependerá del tipo de aditivo y puede situarse por ejemplo en el caso de los colorantes como máximo en el 0,001 % en peso o menos. La cantidad de los auxiliares se sitúa con preferencia entre el 0,01 y el 7 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 4 % en peso.

20 Los productos mencionados pueden contener además ligantes, que pueden utilizarse a título individual o en forma de mezcla con otros ligantes. Los ligantes preferidos son los polietilenglicoles, 1,2-polipropilenglicoles así como polietilenglicoles y polipropilenglicoles modificados. Se cuentan entre los polialquilenglicoles modificados en especial los sulfatos y/o disulfatos de los polietilenglicoles o los polipropilenglicoles que tienen un peso molecular relativo comprendido entre 600 y 12000 y en especial entre 1000 y 4000. Otro grupo es el formado por los mono- y/o disucinato de los polialquilenglicoles, que a su vez tienen pesos moleculares relativos comprendidos entre 600 y 6000, con preferencia entre 1000 y 4000.

25 En el contexto de esta invención se cuentan entre los polietilenglicoles aquellos, en cuya obtención se emplean el etilenglicol y también los glicoles C_3-C_5 , la glicerina y mezclas de estas moléculas de partida. Están incluidos también los derivados etoxilados del trimetilolpropano que llevan de 5 a 30 unidades de óxido de etileno (EO). Los polietilenglicoles empleados con preferencia pueden tener una estructura lineal o ramificada, siendo especialmente preferidos los polietilenglicoles lineales. Pertenecen a los polietilenglicoles especialmente preferidos los que tienen pesos moleculares relativos comprendidos entre 2000 y 12000, con ventaja en torno a 4000, pudiendo utilizarse polietilenglicoles de pesos moleculares relativos inferiores a 3500 y superiores a 5000, en especial en combinación con polietilenglicoles con pesos moleculares relativos en torno a 4000 y este tipo de combinaciones tienen con ventaja más del 50 % en peso de polietilenglicoles de pesos moleculares relativos entre 3500 y 5000, porcentaje referido al peso total de los polietilenglicoles. Sin embargo, como ligantes pueden utilizarse también polietilenglicoles que están en estado líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica (1 bar); se alude en este caso sobre todo al polietilenglicol de un peso molecular relativo de 200, 400 y 600. Con todo, estos polietilenglicoles de por sí líquidos deberían utilizarse solamente en una mezcla con por lo menos otro ligante, dicha mezcla deberá cumplir a su vez los requisitos de la invención, es decir, tener un punto de fusión o un punto de reblandecimiento superior por lo menos a 45°C.

30 Son también apropiadas como ligantes las polivinilpirrolidonas de peso molecular bajo y sus derivados que tengan pesos moleculares relativos como máximo de 30000. Son preferidos en este caso los intervalos de pesos moleculares relativos comprendidos entre 3000 y 30000, por ejemplo en torno a 10000. Las polivinilpirrolidonas no se emplean con preferencia como ligante único, sino que se emplean en combinación con otros ligantes, en especial en combinación con polietilenglicoles.

35 Como ligantes adicionales apropiados han dado buenos resultados los materiales que tienen propiedades detergentes o limpiadoras, es decir, por ejemplo los tensioactivos no iónicos que tienen puntos de fusión por lo menos de 45°C o las mezclas de tensioactivos no iónicos con otros ligantes. Pertenecen a los tensioactivos no iónicos preferidos los alcoholes grasos etoxilados o los oxoalcoholes, en especial los alcoholes C_{12-18} . Han demostrado ser especialmente ventajosos los grados de alcoxilación, en especial los grados de etoxilación, que en promedio se sitúan entre 18 y 80 AO (óxido de alquileno), en especial óxido de etileno (EO), por molécula de alcohol y las mezclas de estos. Tienen propiedades ventajosas de ligantes en el sentido de la presente invención sobre todo los alcoholes que tienen en promedio de 18 a 35 EO, en especial en promedio de 20 a 25 EO. Eventualmente pueden incluirse en las mezclas de ligantes a los alcoholes etoxilados que en promedio tienen menos unidades EO por mol de alcohol, por ejemplo el alcohol graso de sebo con 14 EO. De todos modos es preferido utilizar estos alcoholes relativamente poco etoxilados solamente en forma de mezcla con alcoholes de grado de etoxilación más elevado. De modo ventajoso, la cantidad de ligantes de este tipo de alcoholes relativamente poco etoxilados se situará en menos del 50 % en peso, en especial en menos del 40 % en peso, porcentajes referidos a la cantidad total de los ligantes empleados. Sobre todo los tensioactivos no iónicos, por ejemplo los alcoholes C_{12-18} que llevan en promedio de 3 a 7 EO,

que a temperatura ambiente son líquidos, utilizados habitualmente en los detergentes o productos de limpieza, estarán presentes con preferencia en las mezclas de ligantes solamente en cantidades que se traduzcan en valores inferiores al 2 % en peso de estos tensioactivos no iónicos, porcentaje referido al peso del producto resultante del procedimiento. Tal como se ha descrito anteriormente, es menos preferido utilizar en las mezclas de ligantes a los tensioactivos no iónicos que son líquidos a temperatura ambiente. En una forma especialmente ventajosa de ejecución, dichos tensioactivos no iónicos no forman parte de la mezcla de ligantes, porque no solo rebajan el punto de reblandecimiento de la mezcla, sino que pueden contribuir a que el producto final sea pegajoso y además porque tienden a provocar gelificaciones cuando entran en contacto con el agua, aparte de que no cumplen en el grado deseado el requisito de disolución rápida del ligante o de la pared separadora del producto final. Tampoco es preferido incluir en la mezcla de ligantes a los tensioactivos aniónicos ni a sus compuestos previos de síntesis, o sea los ácidos de los tensioactivos aniónicos, que se emplean habitualmente en detergentes o productos de limpieza. Otros tensioactivos no iónicos, apropiados como ligantes, son los etoxilatos de ésteres metílicos de ácidos grasos que no tienden a la gelificación, en especial aquellos que en promedio llevan de 10 a 25 EO (a continuación se dará una descripción más exacta de este grupo de compuestos). Los representantes preferidos de este grupo de materiales son en su mayor parte los ésteres metílicos de ácidos grasos C₁₆₋₁₈, por ejemplo los ésteres metílicos de sebo bovino hidrogenado que llevan en promedio 12 EO o en promedio 20 EO. En una forma preferida de ejecución de la invención se emplea como ligante una mezcla que contiene alcohol graso C₁₂₋₁₈ de coco o sebo, que lleva en promedio 20 EO y polietilenglicol de un peso molecular relativo comprendido entre 400 a 4000. En otra forma preferida de ejecución de la invención se emplea como ligante una mezcla que contiene ésteres metílicos de ácidos grasos principalmente de C₁₆₋₁₈ que llevan en promedio de 10 a 25 EO, en especial los ésteres metílicos de sebo bovino hidrogenado que llevan en promedio 12 EO o 20 EO, y un alcohol graso C₁₂₋₁₈ de coco o sebo que lleva en promedio 20 EO y/o polietilenglicol de un peso molecular relativo comprendido entre 400 y 4000.

Han dado buenos resultados como formas de ejecución especialmente ventajosas de la invención los ligantes que se basan exclusivamente en polietilenglicoles de pesos moleculares relativos en torno a 4000 o en una mezcla de alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ de coco o de sebo que lleva en promedio 20 EO y un etoxilato de ésteres metílicos de alcoholes grasos descritos previamente o en una mezcla de alcoholes grasos C₁₂₋₁₈ de coco o de sebo que lleva en promedio 20 EO, un etoxilato de ésteres metílicos de alcoholes grasos descritos previamente y un polietilenglicol, en especial de un peso molecular relativo en torno a 4000.

Como agentes desintegrantes idóneos y ya conocidos de antiguo, los productos de la invención pueden contener por ejemplo sistemas de carbonato/ácido cítrico, pero pueden emplearse también otros ácidos orgánicos. Los agentes desintegrantes hinchantes son por ejemplos los polímeros sintéticos del tipo polivinilpirrolidona (PVP) o los polímeros naturales o los productos naturales del tipo celulosa y almidón y sus derivados, los alginatos o los derivados de la caseína.

En el contexto de la presente invención se emplean como desintegrantes preferidos los basados en la celulosa, de modo que los artículos moldeados de detergentes y productos de limpieza preferidos contengan dicho desintegrante de base celulosa en cantidades comprendidas entre el 0,5 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 3 y el 7 % en peso y en especial entre el 4 y el 6 % en peso. La celulosa pura tiene la composición formal en bruto de (C₆H₁₀O₅)_n y desde el punto de vista formal es el β-1,4-poliacetil de la celobiosa, que a su vez está formada por dos moléculas de glucosa. Las celulosa apropiadas están formadas por aprox. 500 - 5000 unidades de glucosa y por consiguiente tienen pesos moleculares medios de 50000 a 500000. Como desintegrantes de base celulosa utilizables en el contexto de la presente invención pueden utilizarse también derivados de celulosa que pueden obtenerse por reacciones similares a la polimerización a partir de la celulosa. Estas celulosas modificadas químicamente abarcan por ejemplo a los productos de las esterificaciones o de las eterificaciones, en las que se sustituyen los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo. Pero como derivados de celulosa pueden utilizarse también celulosa, en las que los grupos hidroxilo se han sustituido por grupos funcionales que no están unidos a través de un átomo de oxígeno. En el grupo de los derivados de celulosa se incluyen por ejemplo las celulosas alcalinas, la carboximetilcelulosa (CMC), los ésteres y los éteres de celulosa y también las aminacelulosas. Los derivados de celulosa mencionados se utilizan con preferencia no de modo individual como desintegrantes de base celulosa, sino que se emplean mezclados con celulosa. El contenido de derivados de celulosa dentro de estas mezclas se sitúa con preferencia en menos del 50 % en peso, con preferencia especial en menos del 20 % en peso, porcentajes referidos al desintegrante de base celulosa. Se emplea como desintegrante de base celulosa con preferencia especial la celulosa pura, exenta de derivados de celulosa.

La celulosa empleada como desintegrante no se utiliza con preferencia en forma de partículas finas, sino que antes del mezclado con las mezclas previas a pensar se convierte en una forma más grosera, por ejemplo se granula o se compacta.

Los tamaños de partícula de tales desintegrantes se sitúan por lo general por encima de 200 μm, con preferencia por lo menos en un 90 % en peso se sitúan entre 300 y 1600 μm y en especial por lo menos en un 90 % en peso se sitúan entre 400 y 1200 μm.

5 Como desintegrante adicional de base celulosa o como ingredientes de este componente puede utilizarse la celulosa microcristalina. Esta celulosa microcristalina se obtiene por hidrólisis parcial de las celulosas en condiciones que atacan solamente las regiones amorfas de la celulosa (aprox. el 30 % del peso total de la celulosa) y las disuelven por completo, mientras que las regiones cristalinas (aprox. el 70 %) quedan incólumes. Por desagregación ulterior de las celulosas microfinas resultantes de la hidrólisis se obtienen las celulosas microcristalinas, que tienen tamaños de partículas primarias aprox. de 5 μm y por ejemplo pueden compactarse para formar granulados, que tienen un tamaño medio de partícula de 200 μm .

10 En una variante preferida, los detergentes y productos de limpieza, en especial en forma de artículos moldeados, por ejemplo tabletas, contienen del 0,5 al 10 % en peso, con preferencia del 3 al 7 % en peso y en especial del 4 al 6 % en peso de uno o varios auxiliares desintegrantes, porcentajes referidos en cada caso al peso del artículo moldeado.

15 Otro objeto de la presente invención son los productos cosméticos o los productos para el tratamiento del pelo o de la piel, que contienen los ésteres de ácido silícico de la invención.

20 Estos productos cosméticos contienen con preferencia los ésteres de ácido silícico de la invención en cantidades del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,01 al 5 % en peso, con preferencia especial del 0,02 al 3 y en especial en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, porcentajes referidos en cada caso al peso de la composición total del producto cosmético.

25 La cantidad total de fragancias en el producto cosmético se sitúa en cambio con preferencia entre el 0,01 y el 5 % en peso, con preferencia especial entre el 0,1 y el 3 % en peso y con preferencia muy especial entre el 0,5 y el 2 % en peso, porcentajes referidos al peso total del producto. Se emplean con preferencia mezclas de diversas fragancias (pertenecientes a los diferentes de grupos de fragancias mencionados previamente), que en su conjunto generan una nota aromática atractiva. En este caso, la cantidad total de la por lo menos una fragancia es la cantidad de todas las fragancias de la mezcla juntas, referida al peso total del producto.

30 En una forma preferida de ejecución, los productos cosméticos son formulaciones acuosas, que contienen ingredientes tensioactivos y que son indicadas en especial para el tratamiento de las fibras de queratina, en especial del pelo humano, o para el tratamiento de la piel.

35 Los productos de tratamiento capilar mencionados son en especial productos para el tratamiento del de cubre la cabeza humana. Los productos más frecuentes de esta categoría pueden dividirse en productos para el lavado del pelo, productos para el cuidado capilar, productos para la vigorización capilar y productos para el moldeado capilar, así como productos para teñir el pelo y productos de depilación. Se cuentan entre los productos preferidos de la invención, que contienen tensioactivos, en especial los productos de lavado y cuidado capilar. Un producto de lavado del pelo o champú está formado por 10-20 ingredientes, en casos excepcionales hasta por 30 ingredientes de formulación. Estas formulaciones acuosas se suelen presentar en forma líquida o pastosa.

40 Los productos cosméticos de la invención contienen por lo general otros ingredientes adicionales, que son habituales en este tipo de productos.

45 Los productos cosméticos de la invención contienen con preferencia sustancias tensioactivas o sustancias detergentes como ingredientes adicionales.

Se emplean para ello con preferencia los poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos (etersulfatos, alquiletersulfatos), en algunos casos en combinación con otros tensioactivos, por lo general aniónicos.

50 Aparte de los alquiletersulfatos, los productos preferidos pueden contener otros tensioactivos, por ejemplo alquilsulfatos, alquiletercarboxilatos, con preferencia con grados de etoxilación de 4 a 10, así como condensados tensioactivos de albúmina-ácido grado. Cabe mencionar en especial el condensado de albúmina-ácido abiético. Otros tensioactivos empleados con preferencia en los champús capilares son los sulfosuccinatos, las amidopropilbetainas, los anfoacetatos y los anfodiacetatos así como los alquilpoliglicósidos.

55 Otro grupo de ingredientes se incluye dentro del término auxiliares y es muy variado: p.ej. los tensioactivos no iónicos, por ejemplo los ésteres de sorbitano o los hidrolizados de albúmina, aumentan la compatibilidad o actúan mitigando la irritación, p.ej. en los champús para bebés; los aceites naturales o los ésteres de ácidos grasos sintéticos sirven p.ej. como reengrasantes para prevenir el desengrase demasiado fuerte durante el lavado del pelo; la glicerina, la sorbita, el propilenglicol (véase propanodiolos), polietilenglicoles y otros polioles sirven como agentes conservantes de la humedad; para mejorar la peinabilidad en húmedo y evitar las cargas electrostáticas del pelo después del secado pueden añadirse tensioactivos catiónicos, p.ej. compuestos de amonio cuaternario, a los champús. Para lograr un aspecto colorido y brillante se emplean colorantes o pigmentos de brillo nacarado. Para ajustar la viscosidad al valor deseado pueden emplearse espesantes de diversos grupos de productos; la estabilidad del pH se consigue p.ej. con un tampón, p.ej. un tampón basado en citrato, lactato o fosfato. Para asegurar una buena conser-

60

vacación y estabilidad al almacenaje se añaden conservantes, p.ej. 4-hidroxibenzoatos; los ingredientes sensibles a la oxidación pueden protegerse añadiendo antioxidantes, por ejemplo ácido ascórbico, butilmetoxifenol o tocoferol.

Otro grupo de ingredientes preferidos es el formado por las sustancias activas especiales para champús especiales, p.ej. aceites, extractos vegetales, proteínas, vitaminas y lecitinas, cuando el champú está destinado a un pelo que se engrasa rápidamente, muy seco, castigado o dañado. Los ingredientes activos de los champús anticasca suelen tener un amplio efecto de inhibición del crecimiento de hongos y bacterias. Se ha demostrado por ejemplo que las propiedades fungistáticas, p.ej. las producidas por las sales de piritiona, tienen un buen efecto anticasca. Para generar una nota aromática agradable, los champús capilares pueden contener aceites esenciales. En tal caso, los champús pueden contener exclusivamente los ésteres de ácido silícico de la invención o bien y con preferencia el champú capilar contendrá no solo estas, sino también otras fragancias. Pueden utilizarse todas las fragancias habituales y aprobadas para la utilización en champús capilares.

Los productos de cuidado capilar tienen como objetivo conservar durante el mayor tiempo posible el estado natural del pelo recién salido y reconstituirlo en caso de haber sufrido deterioro. Las propiedades que caracterizan este estado natural son el brillo sedoso, la porosidad escasa, el relleno terso y suave y el tacto liso y agradable. Un requisito importante para ello es que el cuero cabelludo esté limpio, libre de caspa y no engrasado en exceso. Entre los productos de cuidado capilar se cuentan actualmente productos numerosos y diversos, cuyos exponentes más importantes se denominan productos de tratamiento previo, lociones capilares, auxiliares de moldeado o permanente, enjuagues capilares y envases de tratamiento; su composición, al igual que la de los productos de lavado del pelo, pueden dividirse a grandes rasgos en materiales básicos, materiales auxiliares y sustancias activas especiales.

Como materiales básicos se utilizan alcoholes grasos, sobre todo el alcohol cetílico (1-hexadecanol) y el alcohol estearílico (1-ocadecanol), las ceras, como la cera de abejas, la lanolina, esperma de ballena y ceras sintéticas, la cera de parafinas, la vaselina, los aceites de parafina y como disolventes sobre todo el etanol, 2-propanol y agua. Son materiales auxiliares los emulsionantes, espesantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y aceites esenciales. Actualmente el grupo más importante de sustancias activas especiales de los productos de cuidado capilar son los compuestos de amonio cuaternario. Cabe distinguir entre compuestos de amonio cuaternario monómeros (p.ej. los halogenuros de alquiltrimetilamonio, que tienen como resto alquilo sobre todo un resto laurilo, cetilo o esterarilo) y los polímeros [p.ej. derivados de éteres de celulosa cuaternarios o el poli(cloruro de N,N-dimetil-3,4-metilenopirrolidinio)]. Su acción en los productos de cuidado capilar se basa en que la carga positiva de los átomos de nitrógeno de este compuestos puede insertarse sobre las cargas negativas de la queratina del pelo; los cabellos dañados tienen un contenido más elevado de ácido de cisteína y por tanto más grupos ácido cargados negativamente, por lo tanto pueden recibir más compuestos de amonio cuaternario. Estos, que por su carácter catiónico se denominan también "sustancias catiónicas de cuidado activo", actúan alisando el pelo, facilitan el peinado, disminuyen las cargas electrostáticas, mejoran el tacto y el brillo. Los compuestos polímeros de amonio cuaternario se adhieren muy bien al pelo, de modo que se efecto puede observarse incluso después de varios lavados. Los ácidos orgánicos, por ejemplo el ácido cítrico, ácido tartárico o ácido láctico se emplean a menudo para ajustar el medio a pH ácido. Los productos hidrolizados de albúmina, solubles en agua, se absorben bien en el pelo gracias a su afinidad química.

El grupo mayor de sustancias activas especiales para los productos de cuidado capilar es el formado por diversos extractos y aceites vegetales. Normalmente estos extractos se obtienen por extracción de la planta entera. Pero en casos individuales puede ser preferido obtener los extractos exclusivamente de las flores y/o de las hojas de las plantas. En lo tocante a los extractos vegetales preferidos de la invención se remite en especial a los extractos que se describen en la tabla que empieza en la página 44 de la 3ª edición del libro "Guía para la declaración de ingredientes de productos cosméticos" (Leitfaden zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel), editado por la asociación alemana Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (= IKW), con sede en Frankfurt. Según la invención son preferidos sobre todo los extractos de té verde, corteza de encina (roble), ortiga, hamamelis, lúpulo, henna (alheña), manzanilla, aceite de bardana, cola de caballo, tila, almendra, áloe vera, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpol (samarilla), aquilea (milenrama), tomillo, melisa, gata (gatuña), fáfara (tusílag), altea (malvavisco), meristemo, ginseng y raíces de jengibre.

Son especialmente preferidos los extractos de té verde, corta de encina, ortiga, hamamelis, lúpulos, manzanilla, aceite de bardana, cola de caballo, tila, almendra, áloe vera, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi, melón, naranja, pomelo, salvia, romero, abedul, cardamina, samarilla, aquilea, gata (gatuña), ginseng y raíces de jengibre.

Son indicados de modo muy especial los extractos de té verde, almendra, áloe vera, coco, mango, albaricoque, limón, trigo, kiwi y melón.

Como agentes para obtener los extractos vegetales mencionados se pueden utilizar agua, alcoholes y sus mezclas. Entre los alcoholes son preferidos los alcoholes inferiores, por ejemplo el etanol y el isopropanol, en especial los alcoholes polivalentes, como el etilenglicol y el propilenglicol, tanto en forma de agentes individuales como en forma

de mezcla con agua. Son especialmente indicados los extractos vegetales obtenidos con una mezcla de agua/propilenglicol en una proporción comprendida entre 1:10 y 10:1.

5 Los extractos vegetales pueden utilizarse según la invención no solo en forma pura, sino también forma diluida. En el supuesto de que se utilicen en forma diluida, contienen normalmente aprox. del 2 al 80 % en peso de sustancia activa y como diluyen el mismo que se ha empleado para la extracción o la mezcla de disolventes de la extracción. Puede ser también preferido utilizar en los productos de la invención mezclas de varios extractos vegetales distintos, en especial mezclas de dos.

10 Para evitar un reengrase demasiado rápido, algunas lociones capilares contienen sustancias, por ejemplo ciertos componentes de alquitrán, derivados del ácido de cisteína o la glicirricina, cuya pretendida reducción de la producción de las glándulas sebáceas no se ha demostrado de modo inequívoco. En cambio se ha demostrado de modo irreprochable la eficacia de las sustancias activas contra la caspa. Por ello se emplean en las correspondientes lociones capilares y también en los productos de cuidado.

15 Las formulaciones acuosas de tratamiento de la piel son en especial formulaciones para el cuidado de la piel humana. Este cuidado empieza con la limpieza, para ello se emplean fundamentalmente los jabones. Cabe distinguir entre jabones sólidos, normalmente en pastillas, y jabones líquidos. Por consiguiente, en una forma preferida de ejecución los productos cosméticos se presentan en forma de artículos moldeados, que contienen sustancias tensioactivas. En
20 una forma preferida de ejecución, los principales componentes de dichos artículos moldeados son las sales alcalinas de ácidos grasos de aceites y grasas naturales, que tienen con preferencia cadenas de 12 a 18 átomos de C. Los jabones de ácido láurico espuman muy bien, por lo que los aceites de coco y de palmiste, ricos en ácido láurico, son las materias primas preferidas para la fabricación de jabones finos. Las sales de Na de las mezclas de ácidos grasos son sólidas, las sales de K son pastosas y blandas. Para la saponificación se añade la solución de hidróxido sódico
25 o potásico a las materias primas grasas en relación estequiométrica de modo que en el jabón final haya un exceso de hidróxido alcalino como máximo del 0,05 %. Actualmente es más frecuente fabricar los jabones no directamente de las grasas, sino de los ácidos grasos obtenidos por descomposición de las grasas. Los aditivos habituales de los jabones son los ácidos grasos, los alcoholes grasos, la lanolina, la lecitina, los aceites vegetales, los glicéridos parciales y otras sustancias similares a las grasa para reengrasar la piel limpia, los antioxidantes como el palmitato de ascorbilo o el tocoferol para impedir la autooxidación de los jabones (enranciamiento), agentes quelantes, como el nitrilotriacetato para capturar y neutralizar las trazas de metales pesados, que pudieran catalizar la descomposición por autooxidación, los aceites esenciales para conseguir las notas aromáticas deseadas, los colorantes para colorear las pastillas de jabón y eventualmente aditivos especiales.

35 Los jabones líquidos se basan en sales de K de ácidos grasos naturales y en tensioactivos aniónicos sintéticos. Contienen en solución acuosa menos sustancias detergentes que los jabones sólidos, tienen los aditivos habituales, eventualmente con ingredientes reguladores de la viscosidad y aditivos de brillo nacarado. Por su aplicación cómoda e higiénica desde un dispensador, se emplean con preferencia en salas de lavado públicas y similares. Las lociones de lavado para pieles especialmente sensibles se basan en tensioactivos sintéticos de acción suave, con la adición
40 de sustancias de cuidado cutáneo, cuyo pH se ha ajustado a neutro o ligeramente ácido (pH 5,5).

Para la limpieza y cuidado sobre todo de la piel de la cara existe una serie de preparados, como son las lociones faciales, las lociones, leches, cremas, pastas limpiadoras; los envases para la cara sirve en parte para la limpieza, pero en mayor medida para refrescar y cuidar la piel de la cara. Las lociones faciales son por lo general soluciones
45 acuoso-alcohólicas con pequeñas porciones de tensioactivos y de otras sustancias de cuidado de la piel. Las lociones, leches, cremas y pasas limpiadoras se basan normalmente en emulsiones de aceite en agua (O/W), con cantidades relativamente pequeñas de componentes grasos con aditivos de acción limpiadora y cuidadora. Los llamados preparados exfoliantes y descamantes (scruffing & peeling) contienen sustancias de moderado efecto queratolítico para eliminar las capas córneas más externas muertas de la piel, en algunos casos llevan polvos abrasivos como
50 aditivos.

En los productos para el tratamiento limpiador de la piel deseada o sucia suelen incluirse también sustancias antibacterianas y antiinflamatorias, porque las acumulaciones de sebo en el caso de comedones (espinillas) son terreno abonado para las infecciones bacterianas y tienden a generar inflamaciones.

55 El amplio abanico de productos comerciales destinados a la limpieza de la piel varía en cuanto a composición y contenido de diversos ingredientes activos, que se destinan a diferentes tipos de piel y a fines especiales de tratamiento.

60 Los aditivos para la limpieza de la piel durante el baño o la ducha han encontrado una amplia aplicación. Las sales y las tabletas de baño tienen por finalidad descalcificar el agua del baño o ducha, darle color y perfumarla, pero normalmente no llevan sustancias detergentes. Gracias a la descalcificación del agua del baño o ducha intensifican la potencia limpiadora de los jabones, pero en primer lugar su finalidad es refrescar e intensificar la sensación agradable causada por la ducha o baño. Los baños de espuma tienen una importancia considerable. Cuando los productos

contienen una cantidad elevada de sustancias reengrasante y de cuidado de la piel, entonces se habla también de baños de crema.

5 Los productos cosméticos de la invención pueden presentarse en distintas formulaciones. Las principales son las cremas, lociones, aceites y geles para la piel. La base de las cremas y lociones son las emulsiones de aceite en agua (O/W) o de agua en aceite (W/O). Los principales componentes de la fase aceite, lípida o grasa son los alcoholes grasos, los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos, las ceras, la vaselina, las parafinas y otros componentes grasos y aceitosos principalmente de origen natural. Como sustancias activas esenciales para el cuidado de la piel, en la fase acuosa se incluyen aparte del agua principalmente sustancias reguladoras y conservantes de la
10 humedad, así como productos reguladores de la consistencia o de la viscosidad. A una de las dos fases mencionadas previamente se incorporan otros aditivos, por ejemplo conservantes, antioxidantes, quelantes, aceites esenciales, colorantes y sustancias activas especiales, en función de su solubilidad y de su estabilidad. Para cada tipo de emulsión y sus propiedades es determinante la elección del sistema de emulsionante. Dicha elección puede realizarse con arreglo al sistema HLB.

15 Los productos para el cuidado de la piel pueden contener también otras sustancias activas especiales, por ejemplo productos de albúmina láctica, yema de huevo, lecitinas, lipoides, fosfatidas, aceites de germen de cereales, vitaminas, en especial la vitamina F y la biotina, anteriormente llamada vitamina de la piel (vitamina H), así como extractos de placenta sin hormonas.

20 Los aceites cutáneos son las formas más antiguas de productos para el cuidado de la piel y actualmente siguen utilizando. Su base son los aceites vegetales no secantes, por ejemplo el aceite de almendras o el aceite de oliva, que llevan como aditivos aceites naturales con vitaminas, por ejemplo aceite de germen de trigo o aceite de avocado, así como extractos vegetales aceitosos obtenidos p.ej. de hipérico, manzanilla, y similares.

25 Los geles para la piel son productos transparentes semisólidos, que se estabilizan con los correspondientes formadores de gel. Cabe diferenciar entre oleogeles (sin agua), hidrogeles (sin aceites) y geles de aceite en agua. La elección del tipo de gel dependerá de la finalidad de uso. Los geles de aceite en agua contienen cantidades elevadas de emulsionante y presentan ciertas ventajas con respecto a las emulsiones, no solo desde el punto de vista
30 estético, sino también de la aplicación.

Otros productos cosméticos preferidos de la aplicación son los que influyen en el olor corporal. Se alude en especial a los desodorantes. Tales desodorantes pueden enmascarar, eliminar o destruir los malos olores. Los olores corporales desagradables se generan por la destrucción bacteriana del sudor, en especial en los sobacos calientes y húmedos, en los que los microorganismos encuentran buenas condiciones de vida. Por consiguiente, los principales
35 ingredientes de los desodorantes son las sustancias que inhiben el crecimiento de los gérmenes. Son preferidas en especial las sustancias inhibidoras de los gérmenes que tienen una acción bastante selectiva contra las bacterias causantes del olor corporal. Pero las sustancias activas preferidas tienen solamente una acción bacteriostática y en modo alguno exterminan por completo la flora bacteriana. En general se suelen incorporar a los productos inhibidores de los gérmenes todos los conservantes apropiados que tengan una acción específica contra las bacterias grampositivas. Tales son por ejemplo el Irgasan DP 300 (triclosano, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), la clorhexidina (1,1'-hexametileno-bis(5-(4'-clorofenil)-biguanida) y la 3,4,4'-triclorocarbanilida. Son también indicados en principio los compuestos de amonio cuaternario. Por su gran eficacia antimicrobiana se emplean todas estas sustancias con preferencia solo en concentraciones bajas, aprox. del 0,1 al 0,3 % en peso. Por otro lado, son muchas las fragancias que tienen además propiedades antimicrobianas. Por consiguiente estas fragancias de propiedades antimicrobianas pueden utilizarse con ventaja en los desodorantes. Cabe mencionar aquí en especial al farnesol y al fenoxietanol. Por consiguiente es preferido en especial que los desodorantes de la invención contengan fragancias que tienen incluso efectos bacteriostáticos. Las fragancias presentes podrán incluirse a su vez con preferencia en forma de ésteres de ácido silícico. Pero también es posible que precisamente estas fragancias antibacterianas no se utilicen
40 en forma de ésteres de ácido silícico y sino que se empleen en mezclas con otras fragancias, que están presentes en forma de ésteres de ácido silícico. Otro grupo de ingredientes esenciales de los desodorantes son los inhibidores de enzimas, que impiden la descomposición del sudor causada por las enzimas, por ejemplo el citrato de trietilo y el glicinato de cinc. Son también ingredientes esenciales de los desodorantes los antioxidantes, cuya finalidad es impedir la oxidación de los componentes del sudor.

55 Otro objeto de la presente invención es el uso de los ésteres de ácido silícico de la invención para prolongar el efecto aromático de las fragancias.

60 Debido a la extraordinaria aptitud de los compuestos de la invención para el uso en detergentes y productos de limpieza, otro objeto de la presente invención es el uso de los ésteres de ácido silícico en detergentes y productos de limpieza líquidos o sólidos, con preferencia especial en forma de fragancias.

Los ésteres de ácido silícico de la invención son también indicados en grado excelente para el uso en productos cosméticos, por ello otro objeto de la presente invención es el uso de los ésteres de ácido silícico de la invención en

productos cosméticos destinados al tratamiento de la piel o del pelo, con preferencia especial en forma de fragancias.

5 Para ello se emplean con preferencia los ésteres de ácido silícico que, como restos aromáticos, llevan aldehídos o cetonas aromáticos.

10 Los ésteres de ácido silícico de la invención se emplean con preferencia junto con otras fragancias. Las fragancias pueden estar presentes con preferencia de nuevo en forma de ésteres de ácido silícico o incluso en forma de mezclas con otras fragancias, que no son profragancias.

15 Los ésteres de ácido silícico de la invención se emplean con preferencia en los sectores de aplicación mencionados en cantidades del 0,001 al 10 % en peso, con preferencia del 0,01 al 5 % en peso, con preferencia especial del 0,02 al 3 y en especial en cantidades del 0,05 al 2 % en peso, porcentajes referidos al peso del producto.

20 Otro objeto de la presente invención es el procedimiento de prolongación de la impresión de buen olor causada por los detergentes o productos de limpieza, suavizantes o productos cosméticos o por las superficies sólidas tratadas con ellos, caracterizado porque los ésteres de ácido silícico de la invención o sus mezclas se añaden a los detergentes o productos de limpieza, suavizantes o productos cosméticos.

25 Las fragancias, que están presentes ancladas sobre los ésteres de ácido silícico de la invención, se liberan de nuevo con preferencia de forma paulatina después de la hidrólisis.

30 Los ésteres de ácido silícico de la invención pueden utilizarse como fragancia única, pero también es posible emplear mezclas de fragancias que estén formadas solamente en parte por los ésteres de ácido silícico de la invención. Estas mezclas tienen la ventaja de que incluso los ingredientes de la mezcla de fragancias, que no están en forma de ésteres de ácido silícico, pueden ver mejorada la constancia de la impresión aromática que generan. Por lo tanto pueden utilizarse en especial mezclas de fragancias, que contienen del 5 al 40 % en peso y en especial como máximo un 30 % en peso de ésteres de ácido silícico. En otras formas de ejecución, en las que se pretende sacar partido en especial del efecto aromático retardado de la forma anclada sobre un soporte, se incorporan a los productos en el caso del uso de la invención con ventaja por lo menos el 30 % en peso, con preferencia por lo menos el 40 % en peso y en especial por lo menos el 50 % en peso del total de la fragancia contenida en el producto a través de los ésteres de ácido silícico de la invención, mientras que el 70 % en peso restante, con preferencia el 60 % en peso restante y en especial el 50 % en peso restante del total del perfume contenido en el producto se incorpora por métodos convencionales, mediante aplicación por atomización o por otros métodos. El uso de la invención puede caracterizarse por lo tanto con ventaja porque los ésteres de ácido silícico se utilizan junto con otras fragancias.

35 La invención se ilustra a continuación con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes.

40 Ejemplos

41 1. Síntesis de derivados del 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano y/o de la 1,3-oxazolidina

42 AA1: Método general de trabajo para la obtención de derivados del 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano y/o de la 1,3-oxazolidina, proporción entre aminoalcohol y aldehído o cetona aromáticos

43 En atmósfera de nitrógeno se depositan el aminoalcohol y el aldehído o cetona en una proporción 1:2 (derivados de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano) o bien 1:1 (derivados de la 1,3-oxazolidina) en tolueno. Se calienta la mezcla reaccionante a una temperatura $T = 120^{\circ}\text{C}$, con lo cual el aminoalcohol se disuelve lentamente. Se mantiene en ebullición a reflujo con un separador de agua durante 7 h. Se concentra en el rotavapor y se seca la solución transparente de color ligeramente amarillento con alto vacío.

44 AA2: Método general de trabajo para la obtención "in situ" de derivados del 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano y/o de la 1,3-oxazolidina, proporción entre aminoalcohol y aldehído o cetona aromáticos

45 En atmósfera de nitrógeno se depositan el aminoalcohol y el aldehído o cetona en una proporción 1:2 (derivados de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano) o bien 1:1 (derivados de la 1,3-oxazolidina). Se calienta la mezcla reaccionante a una temperatura $T = 100^{\circ}\text{C}$, con lo cual los reactivos se disuelven o se funden lentamente. Se sigue calentando la mezcla reaccionante hasta que ya no se consigue destilar más agua. Se seca con alto vacío la solución transparente de color ligeramente amarillento. Se pueden seguir purificando los correspondientes derivados de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano y/o 1,3-oxazolidina por cromatografía de columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria. La purificación del fenil-1-metilenheptil-1,3-oxazolidin-4-il-metanol se realiza por ejemplo a temperatura ambiente, empleando gel de sílice como fase estacionaria y como eluyente una mezcla 15:1 de tolueno/acetato de etilo. El valor R_f de la sustancia recién nombrada es de 0,09.

65 2. Síntesis de los ésteres de ácido silícico de la invención

2.1. AA3: transesterificación de AA1 o AA2 para obtener el éster de ácido silícico

La obtención de los ésteres de ácido silícico de la invención se realiza por simple transesterificación de los oligosilicatos de alcoholes inferiores con los compuestos obtenidos a partir de AA1 o AA2.

Según las condiciones y el tiempo de reacción se separan los alcoholes inferiores y se unen los compuestos obtenidos en AA1 o en AA2, en esta reacción se sustituyen con mayor facilidad los alcoholes situados a lo largo de las cadenas Si-O-Si o en los anillos que los alcoholes que ocupan posiciones terminales.

Este tipo de transesterificación puede realizarse por ejemplo del modo descrito en la publicación de H. Steinmann, G. Tschernko, H. Hamann, Z. Chem. 3, pp. 89-92, 1977.

Como compuestos de partida se emplean normalmente ésteres de ácido silícico comerciales. En este caso cabe mencionar en especial el éster de etanol, que suministra por ejemplo la empresa Wacker, de Burghausen. La transesterificación puede controlarse únicamente con la elevación de temperatura y la eliminación de los productos secundarios volátiles por destilación. Sin embargo es preferido utilizar catalizadores que faciliten la transesterificación. Se trata de los ácidos de Lewis convencionales, con preferencia el triisoprilato de aluminio, tetraisoprilato de titanio, tetracloruro de silicio o los catalizadores o incluso las formulaciones que contienen por ejemplo óxido de aluminio y fluoruro potásico.

2.2. AA4: Reacción de análogos de polímero para obtener el éster de ácido silícico

El aminoalcohol puede hacerse reaccionar también directamente con el tetraetoxisilano parcialmente hidrolizado con burbujeo de nitrógeno a través de la mezcla a 120°C, en esta reacción se desprende etanol. A continuación se enfría y se le añade el aldehído o la cetona se calienta de nuevo a 110°C. Se va eliminando el agua producida en la reacción destilando a 110°C con alto vacío. Después de un período de reacción de aprox. 4 h se enfría el producto a temperatura ambiente, obteniéndose un líquido transparente de viscosidad elevada.

Se puede hacer fácilmente el seguimiento de la reacción de obtención de los ésteres de ácido silícico de la invención según AA3 o AA4 por análisis de CG. A intervalos regulares se van sacando muestras de la solución reaccionante y se determina por CG el contenido residual (restante) de los derivados de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo[3.3.0]octano y/o de 1,3-oxazolidina.

Se puede hacer por ejemplo el seguimiento de la reacción del 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diheptil-5-metiloxibiciclo[3.3.0]-octano por el siguiente análisis de CG:

aparato de CG: Hewlett Packard 5890, de la serie II
 columna: goma de metilsilicona reticulada HP 1 (25mx0,32 mmx0,17 µm)
 temperatura inicial: 45°C
 velocidad de calentamiento : 15°C/min
 temperatura final : 300°C
 tiempo final: 5 min
 tiempo de retención del 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diheptil-5-metiloxibiciclo[3.3.0]octano: aprox. 13,8 min.

Cuando se realiza la reacción por los métodos AA3 o AA4 desaparece el pico correspondiente al 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diheptil-5-metiloxibiciclo[3.3.0]octano al cabo de aprox. 13,8 min.

3. Ensayo olfativo

A un detergente comercial no perfumado se le añade por un lado un 0,5 % en peso del éster de ácido silícico de la invención y por otro lado un 0,4 % en peso de la fragancia libre (tal cual). Se lava la colada en cada caso con 150 g de estos polvos a 60°C y se enjuaga 3x con agua clara. Después de centrifugar se evalúa el aroma de la colada limpia húmeda, después se seca la ropa tendiéndola en una cuerda. El aroma de la colada seca se evalúa de inmediato, al cabo de 1 día y al cabo de 7 días, guardando la colada limpia dentro de bolsas de plástico.

7 expertos (perfumistas) se encargan de evaluar los pares de ropa limpia por comparación directa en lo relativo a la intensidad de olor (aroma). Los resultados de este ensayo se recogen en la tabla 1.

Definición de la gradación

5 el olor se percibe muy bien
 4 el olor se percibe bien
 3 el olor se percibe más o menos
 2 el olor se percibe poco

ES 2 392 108 T3

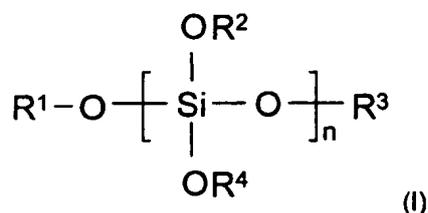
1 el olor no se percibe o apenas se percibe

Tabla 1: resultados del ensayo olfativo de coladas lavadas y tratadas con suavizante Vernel, 4 veces

	producto	colada húmeda	día 1	día 7
fragancia pura (octanal)	5	5	3,2	2,8
profragancia de la invención *	2,5	3	4,8	3,6
* silicato de 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diheptil-5-metiloxibiciclo[3.3.0]octano				

REIVINDICACIONES

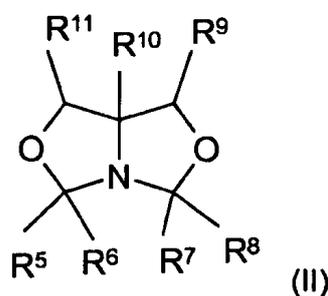
1. Ésteres de ácido silícico de la fórmula general (I)



5

en la que por lo menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 con independencia entre sí significa

(a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II),



10

en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 con independencia entre sí pueden ser hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C o restos, que en un compuesto de la fórmula general $\text{R}^5-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^6$ o $\text{R}^7-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^8$ dan lugar a una fragancia, en especial un aldehído o una cetona de fragancia, dichos R^5 y R^6 o R^7 y R^8 no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo, R^9 , R^{11} con independencia entre sí significan hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de C, aminoalquilo, R^{10} significa un enlace o un resto alquileo divalente de 1 a 8 átomos de C, la unión del compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general II con el éster de ácido silícico se realiza a través del resto R^{10}

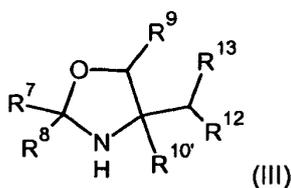
15

20

y/o

(b) una oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III),

25



30

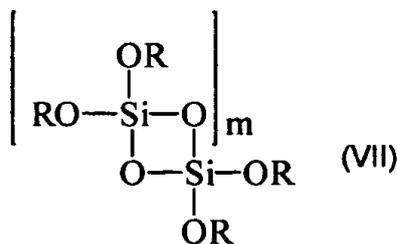
en la que los R^7 , R^8 , R^9 tienen los significados definidos anteriormente, $\text{R}^{10'}$ significa un enlace o un resto alquileo divalente de 1 a 8 átomos de C, hidrógeno, un resto alquilo que puede estar sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o por un grupo amino, y/o en la que hasta 8 restos $-\text{CH}_2-$ no contiguos pueden haberse sustituidos por $-\text{O}-$, y R^{12} significa hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 8 átomos de C, hidroxialquilo de 1 a 8 átomos de C o aminoalquilo, R^{13} significa un grupo OH o un enlace,

35

y los demás restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 con independencia entre sí se eligen entre hidrógeno, un resto alquilo de 1 a 20 átomos de C o un resto de alcohol aromático, y n adopta valores comprendidos entre 2 y 20, dicho enlace de la oxazolidina monocíclica de la fórmula general (III) con los ésteres de ácido silícico se realiza a través del resto $\text{R}^{10'}$ y/o a través del resto R^{13} .

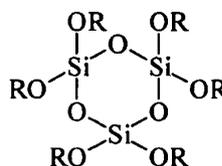
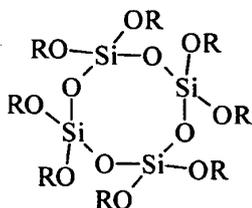
40

2. Ésteres de ácido silícico según la reivindicación 1, caracterizados porque, aparte del éster de ácido silícico de la fórmula general (I), está presente una mezcla de ésteres de ácido silícico de la fórmula (VII),



5 en la que los restos R con independencia entre sí adoptan los significados de los restos R¹, R², R³ o R⁴ de la fórmula (I) y m es un número de 2 a 20.

10 3. Éster de ácido silícico según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene la mezcla de ésteres de ácido silícico de las fórmulas (VIII) y/o (IX)



(IX)

(VIII)

15 en las que los restos R con independencia entre sí adoptan los significados de los restos R¹, R², R³ o R⁴ de la fórmula (I).

4. Éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 3, caracterizado porque por lo menos dos de los restos R¹, R², R³, R⁴ forman un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (II).

20 5. Éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 4, caracterizado porque el resto R¹⁰ es un resto alquileo divalente, con preferencia metileno o etileno.

25 6. Éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 5, caracterizado porque por lo menos uno de los elementos estructurales -CR⁵R⁶ o -CR⁷R⁸ de un compuesto de la fórmula general R⁵-C(=O)-R⁶ o R⁷-C(=O)-R⁸ da lugar a una fragancia.

7. Éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 6, caracterizado porque el resto R¹⁰ es un resto alquileo divalente, con preferencia metileno o etileno.

30 8. Éster de ácido silícico según la reivindicación 1, caracterizado porque el resto R¹³ es un enlace.

9. Detergente o producto de limpieza que contiene el éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones anteriores de 1 a 8.

35 10. Producto cosmético para el tratamiento del pelo o de la piel, caracterizado porque contiene el éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones de 1 a 8.

11. Uso del éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones de 1 a 8 para prolongar el efecto aromático de las fragancias.

40 12. Procedimiento para prolongar la sensación de buen olor de los detergentes o productos de limpieza, suavizantes o productos cosméticos o de las superficies sólidas tratadas con ellos, caracterizado porque se añade un éster de ácido silícico según una de las reivindicaciones de 1 a 8 o mezclas de los mismos a dichos detergentes o productos de limpieza, suavizantes o productos cosméticos.