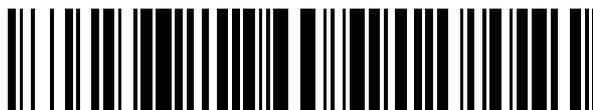


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 871**

51 Int. Cl.:

C07D 498/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07702711 .8**

96 Fecha de presentación: **12.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1976855**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **Compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo (3.3.0) octano y su utilización como pro-fragancias o precursores de perfume**

30 Prioridad:

20.01.2006 DE 102006003092

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

14.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

14.12.2012

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 871 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 su utilización como pro-fragancias o precursores de perfume.

La invención se refiere a los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano, al método para su fabricación, a su utilización como pro-fragancias o precursores de perfume y a los detergentes, suavizantes y cosméticos contenidos en los mismos así como a un método para el alargamiento o prolongación de la sensación aromática de este tipo de medios.

5

Además de la adición directa de las sustancias aromáticas a los detergentes o medios de lavado, suavizantes y cosméticos se ha propuesto también la adición de las llamadas pro-fragancias. Las pro-fragancias o bien precursores de perfume, análogamente a los pro-fármacos, equivalen a un derivado químico de una sustancia aromática, que por ejemplo reduce la volatilidad de la sustancia aromática y permite una liberación temporalmente retardada de la sustancia aromática en unas condiciones ambientales determinadas. Mediante una derivatización de las sustancias aromáticas como los aldehídos aromáticos o bien las cetonas aromáticas se puede reducir la presión de vapor de estos compuestos. Puesto que la reacción de derivatización es reversible, el aldehído o la cetona aromáticos o bien odoríferos enlazados químicamente se pueden descomponer en unas condiciones determinadas, por ejemplo, en condiciones ambientales, en el lugar del enlace. De este modo se libera la sustancia aromática o bien odorífera, y ello puede conducir a una liberación prolongada de la fragancia o aroma.

10

15

La DE-A-1 133 847 se refiere a la utilización de productos de condensación a base de aldehídos y cetonas con oxiaminas en la perfumería. Para ello se hacen reaccionar los aldehídos y las cetonas con etanolamina o dietanolamina.

20

En la patente americana 6.861.402 se describen pro-fragancias, que contienen un aldehído o una cetona aromática en forma de una oxazolidina. Por ejemplo, la N-benzoletanolamina reacciona con una sustancia aromática, de manera que se obtiene una oxazolidina monocíclica.

25

En la patente US-A-2003/0207786 se describen asimismo pro-fragancias que presentan una estructura de oxazolidina.

30

La WO 2004/009564 A2 se refiere a los co-tensioactivos cíclicos, que se forman por reacción de condensación de los C₃-C₆-aldehídos con alcoholes, aminas, tioles o ácidos carbónicos polivalentes. Los co-tensioactivos son adecuados para su empleo en medios de lavado y detergentes del hogar, medios para el lavado, la limpieza y el cuidado corporal.

35

El cometido de la presente invención es ahora preparar formas previas alternativas a las sustancias aromáticas, las llamadas pro-fragancias.

El cometido de la presente invención consiste en la preparación de pro-fragancias, que proporcionen un aroma o perfume prolongado a base de aldehídos y cetonas aromáticas, que tengan una elevada presión de vapor.

40

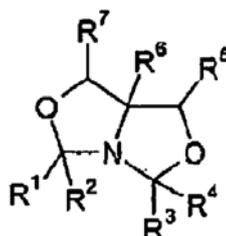
En particular el cometido consiste en preparar pro-fragancias, estables a la hidrólisis, que se puedan incorporar incluso a medios de lavado y limpieza acuosos, sin que se vean sometidas a fenómenos de hidrólisis extremos en un producto. Un requisito para estos compuestos es su incorporación a los compuestos de lavado y limpieza de tipo granular, sin que se produzcan destrucciones en un proceso de fabricación. Además los sustratos tratados con los compuestos conforme a la invención deben conservar un aroma agradable y duradero.

45

Sorprendentemente se ha averiguado que las sustancias aromáticas, que se presentan derivatizadas como compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo (3,3,0) octano, se pueden emplear fácilmente para su empleo en medios de lavado y detergentes así como en preparados cosméticos, dando lugar a pro-fragancias muy adecuadas.

50

El cometido se resuelve conforme a la invención mediante los compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo (3, 3,0) octano de la fórmula general (I)



Con el significado

R^1, R^2, R^3, R^4 radicales independientes uno de otro, que en un compuesto de fórmula general $R^1-C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$ pueden ser un aldehído o una cetona aromáticos, donde R^1 y R^2 o R^3 y R^4 no pueden ser un átomo de hidrógeno al mismo tiempo,

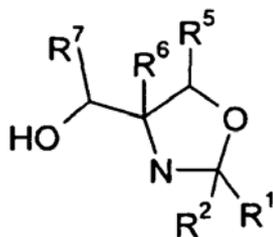
R^6 H, alquilo que puede ser sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o por un grupo amino y/o en el cual se pueden sustituir hasta 6 grupos $-CH_2$ no colindantes por $-O-$,

R^5, R^7 independientemente uno de otro, H ó C_{1-6} -alquilo,

O bien mezclas de estos compuestos, de manera que

La cetona se elige del grupo compuesto por Buccoxime; iso jasmona; metil-beta-naftil-cetona; almizcle de indanona; Tonalid/almizcle plus; alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, damarosa, metil-dihidrojasmonato, mentona, carvona, alcanfor, fenchona, alfa-ionona, Beta-ionona, dihidro-beta-ionona, gamma-metil denominada ionona, fleuramona, dihidrojasmona, cis-jasmona, Iso-E-Super, metil-cedrenil-cetona o metil-cedrilona, acetofenona, Metil-acetofenona, para-metoxi-acetofenona, metil-beta-naftil-cetona, bencil-acetona, benzofenona, para-hidroxi-fenilbutanona, cetona de apio o livescona, 6-Isopropildecahidro-2-naftona, Dimetil-octenona, Frescomenta, 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, dulcinil o casiona, gelsona, hexalona, isociclemon E, ciclocitrona metílica, metil-cetona de lavanda, orivon, para-terc-butil-ciclohexanona, verdona, delfona, muscona, Neobutenona, plicatona, velutona, 2,4,4,7-Tetrametil-oct-8-en-3-ona, tetramerano, hedlona, y mezclas de los mismos. Se pueden elegir preferiblemente las cetonas procedentes de alfa-damascona, delta-Damascona, iso-damascona, carvona, gamma-metil-ionona, iso-E-super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta-damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, metil-cedritona, hediona y mezclas de los mismos, y donde el aldehído se elige entre el melonal, triplal, ligustral, adoxal; anisalaldehído; cimal; etil vainillina; florhidral; helional; heliotropina; hidroxicitronelal; coavona; aldehído láurico; liral; metil nonil acetaldehído; p, t- bucinal; fenil acetaldehído; aldehído undecilénico; vanillina; 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amil cinámico, 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído, 3-(4-terc-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-octenyl)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbencilaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, aldehído decílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-(tríciclo[5.2.1.0(2,6)]-deciliden-8)-butanal, octahidro-4,7-metano-1H-indencarboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa, alfa-dimetil hidrocinalaldehído, alfa-metil-3,4-(metilendioxi)-hidrocinalaldehído, 3,4-metilendioxi-benzaldehído, aldehído alfa-n-hexil cinámico, m-cimeno-7-carboxaldehído, alfa-metil fenil acetaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-carboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetil ciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 7-metoxi-3,7-dimetil octan-1-al, 2-metil undecanal, 2-metil decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-terc-butil)propanal, aldehído dihidrocínámico, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 5 ó 6 metoxihexahidro-4,7-metanoindan-1 ó 2-carboxaldehído, 3,7-dimetil octan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxi benzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-ciclohexencarboxaldehído, 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, aldehído orto-metoxicinámico, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexen carboxaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, fenoxiacetaldehído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, aldehído de peonía (6,10-dimetil-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), hexahidro-4,7-metanoindan-1-carboxaldehído, 2-metil octanal, alfa-metil-4-(1-metiletil) benceno acetaldehído, 6,6-dimetil-2-norpinen-2-propionaldehído, para-metil fenoxiacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetil hexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonil acetaldehído, 1-p-menteno-q-carboxaldehído, citral, o mezclas de los mismos, citrato de lialil, 1-decanal, florhidral, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído; los aldehídos preferidos se pueden elegir entre el cis/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al; heliotropina; 2,4,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído; 2,6-nonadlenal; alfa-n-amilcinamalaldehído, alfa-n-hexilcinamalaldehído, p-tert bucinal; liral, cimal, metilnonilacetaldehído, trans-2-nonenal, lialil, trans-2-nonenal y mezclas de los mismos.

El cometido se resuelve además mediante mezclas de compuestos de fórmula general (I) y compuestos de fórmula general (II)



con los significados anteriormente mencionados para R^1 , R^2 , R^5 , R^6 y R^7 .

Los compuestos conforme a la invención de fórmula general (I) o bien las mezclas que contienen estos compuestos se emplean conforme a la invención como pro-fragancias, en particular en medios de lavado y detergentes, suavizantes y cosméticos.

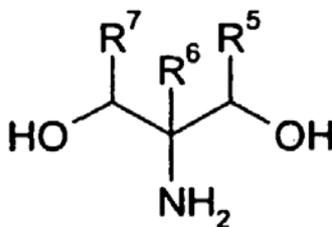
5 La invención se refiere asimismo a medios de lavado o detergentes, suavizantes o cosméticos que presentan compuestos de fórmula general (I) o bien mezclas que los contienen.

10 La invención se refiere además a un método para prolongar la sensación o el efecto aromático de los detergentes, suavizantes y cosméticos o de las superficies sólidas tratadas con éstos, de manera que este englobe los detergentes, suavizantes y cosméticos de fórmula general (I) o bien las mezclas que los contengan

15 Las oxazolidinas mono- y bicíclicas sustituidas solubles en aceite que se emplean como aditivos, por ejemplo, en líquidos accionados automáticamente, se conocen de la patente americana 4.277.353. Por ejemplo, se describen los productos de reacción de los 2-amino-1,3-propanodiolos sustituidos por paraformaldehído e isobutiraldehído. Sin embargo no se menciona la derivatización de aldehídos o cetonas aromáticas. De acuerdo con una configuración de la presente invención se excluyen los compuestos siguientes: 1-aza-3,7-dioxa-5-metil-biciclo(3,3,0)octano, 1-aza,3,7-dioxa-5-etil-biciclo(3,3,0)octano, 1-aza-3,7,-dioxabicyclo(3,3,0)octano y 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diisopropil-5-etil-biciclo(3,3,0)octano. Además, de acuerdo con una configuración de la presente invención, R^1 y R^3 no corresponden a ningún radical hidrocarbilo- C_{1-30} siempre que R^2 , R^4 , R^5 y R^7 sean hidrógeno y R^6 corresponda a un hidrógeno, metilo o etilo. Además conforme a una configuración de la invención se excluyen los compuestos en los cuales en el elemento estructural $-CR^1R^2$, R^1 equivale a un radical C_{1-30} -hidrocarbilo y R^2 es un hidrógeno, y en el elemento estructural $-CR^3R^4$, los radicales R^3 y R^4 equivalen respectivamente a radicales C_{1-7} -hidrocarbilo.

25 Se ha averiguado según la invención, que los derivados bicíclicos de oxazolidina de aldehídos y cetonas aromáticas permiten una reducción de la presión de vapor de los aldehídos y cetonas aromáticas y una prolongación de la sensación aromática. Además puede mejorar la deposición de compuestos bicíclicos sobre superficies sólidas como tejidos, piel o superficies duras.

30 Los compuestos conforme a la invención de fórmula general (I) se obtienen por la reacción de compuestos de fórmula general (III)



35 con compuestos de fórmulas generales $R^1-C(=O)-R^2$ y $R^3-C(=O)-R^4$ al cerrarse el anillo. Los compuestos de fórmula general (III) se derivan del 2-amino-1,3-propanodiol. Mediante la fabricación de los compuestos bicíclicos es posible conseguir un grado de carga de los 2-amino-1,3-propanodiolos, de manera que se requiera el empleo de cantidades inferiores de 2-amino-1,3-propanodiol. Se puede lograr prolongar el efecto aromático incluso con cantidades más pequeñas de 2-amino-1,3-propanodiol, lo que conduce entre otras cosas a ventajas de tipo económico y evita el que mayores cantidades de sustancias químicas vayan a parar a los detergentes, suavizantes o cosméticos.

45 También es posible según la invención, emplear mezclas de compuestos cerrados una y dos veces sobre el fundamento de los 2-amino-1,3-propanodiolos. Para ello es preferible conseguir un grado de carga elevado de 2-amino-1,3-propanodiolos, de manera que se empleen preferiblemente 2-amino-1,3-propanodiolos que hayan reaccionado dos veces.

50 En los compuestos de fórmula general (I), R^1 , R^2 , R^3 y R^4 equivalen a radicales independientes unos de otros, que en un compuesto de fórmula general $R^1-C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$ pueden ser un aldehído o una cetona aromáticos, donde R^1 y R^2 o R^3 y R^4 no pueden ser un átomo de hidrógeno al mismo tiempo. Preferiblemente los radicales R^1 y R^2 en el elemento estructural $R^1-C(=O)-R^2$ y los radicales R^3 y R^4 en el elemento estructural $R^3-C(=O)-R^4$ respectivamente, al menos seis átomos de C, preferiblemente al menos cinco átomos de C, a ser posible al menos 4 átomos de C.

55 Según la invención en uno de los elementos estructurales $R^1-C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$ existen como máximo radicales R^1 y R^2 o bien R^3 y R^4 , que en un compuesto de fórmula general $R^1-C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$ den

lugar a una cetona aromática.

En una configuración preferida R^2 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 equivalen a hidrógeno y R^1 y R^3 corresponden respectivamente a un radical C_{4-24} -hidrocarbonado.

En los compuestos de fórmula general (I) existen aldehídos aromáticos y/o cetonas aromáticas que reaccionan con los 2-amino-1,3-propanodiolos de fórmula general (II). Como aldehídos o cetonas aromáticas se pueden emplear los aldehídos y cetonas convencionales, que se pueden emplear habitualmente para crear una sensación aromática agradable. Los aldehídos y las cetonas aromáticas adecuadas son bien conocidos por el experto y, por ejemplo, se han descrito en US-A-2003/0158079, párrafos (0154) y (0155). Además se hace referencia a ellos en la patente 6.861.402.

Se pueden emplear también mezclas de distintas cetonas.

Se trata de aldehídos solos o mezclas de aldehídos.

En la forma más general se puede hacer reaccionar un 2-amino-1,3-propanodiol con aldehídos, cetonas o mezclas de cetonas y aldehídos para sintetizar compuestos de la fórmula general (I). Según una configuración de la invención los compuestos de fórmula general (I) se derivan de una molécula de 2-amino-1,3-propanodiol y dos moléculas de aldehído o bien una molécula de aldehído y una molécula de cetona. En la reacción de cantidades inferiores a las estequiométricas de aldehídos y/o cetonas aparecen en la mezcla del producto incluso compuestos monocíclicos. El porcentaje en compuestos bicíclicos respecto a los compuestos monocíclicos se puede ajustar de forma simple eligiendo el cociente molar entre aldehído/cetona y 2-amino-1,3-propanodiol. Se prefieren en especial porcentajes elevados de estructuras bicíclicas. Este tipo de mezclas contienen preferiblemente al menos un 50% en peso, a ser posible al menos un 65% en peso, en particular al menos un 80% en peso de estructuras bicíclicas.

La fabricación de compuestos conforme a la invención de fórmula general (I) se realiza en base a 2-amino-1,3-propanodiolos de fórmula general (III). El R^3 puede corresponder a un hidrógeno o a un grupo alquilo, que puede ser sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o por un grupo amino, de manera que se pueden sustituir hasta 8 grupos $-CH_2-$ no colindantes por $-O-$. Los radicales alquilo son pues preferiblemente radicales C_{1-24} -alquilo, se prefieren los radicales alquilo C_{1-16} , en especial los radicales alquilo C_{1-12} , en particular los radicales alquilo C_{1-6} , por ejemplo los radicales alquilo C_{1-3} . Los radicales alquilo pueden por tanto ser ramificados linealmente o cíclicamente. Se trata preferiblemente de radicales alquilo lineales. Puede tratarse de radicales mono- o dihidroxialquilo, que pueden presentar en lugar de grupos hidroxilo o incluso adicionalmente a ellos un grupo amino. Siempre que los radicales alquilo estén interrumpidos por O, se trata preferiblemente de elementos estructurales de fórmula CH_2-CH_2-O o bien $CH_2-CH(CH_3)-O-$. Este tipo de compuestos son accesibles de forma simple por alcoxilación de los compuestos hidroxil correspondientes.

Los radicales R^6 especialmente preferidos son los radicales metilo, etilo e hidroximetilo.

R^5 y R^7 son hidrógeno o bien un radical C_{1-6} -alquilo, preferiblemente el radical alquilo C_{1-3} . Se prefiere en particular que R^5 y R^7 sean hidrógeno o bien un radical metilo o etilo, en particular hidrógeno.

La fabricación de compuestos conforme a la invención de fórmula general (I) se realiza por medio de la reacción de los compuestos de fórmula general (III) con compuestos de fórmula general $R^1-C(=O)-R^2$ y $R^3-C(=O)-R^4$ mientras se cierra el anillo. La reacción se realiza preferiblemente en un disolvente adecuado o in situ. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos que contienen sustancias aromáticas como el toluol. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del orden de 80 a 150°C, preferiblemente de 100 a 140°C. Por ejemplo el compuesto de fórmula general (III) se coloca en el disolvente bajo una atmósfera de nitrógeno junto con la cetona o el aldehído deseado. Entonces se calienta la mezcla de reacción, de forma que la sustancia sólida se va disolviendo lentamente. Con frecuencia se calienta en un condensador de agua bajo reflujo. El producto de reacción obtenido se aísla siguiendo el método habitual y se purifica en caso de necesidad.

Los compuestos conforme a la invención de fórmula general (I) o bien las mezclas que los contienen se emplean conforme a la invención como pro-fragancias. El término "pro-fragancia" describe pues derivados de aldehídos y cetonas aromáticas que en unas condiciones ambientales liberan los convencionales aldehídos y cetonas aromáticas. Las condiciones ambientales son las condiciones ambientales típicas en la vida humana o bien que afectan a la piel humana. En las condiciones ambientales se disgregan lentamente los compuestos de fórmula general (I) al invertirse el proceso de fabricación y se van liberando los aldehídos y/o cetonas aromáticas convencionales. Los aldehídos y cetonas aromáticas enlazados químicamente se descomponen en el lugar del enlace, y de esta forma se liberan las sustancias olorosas.

De acuerdo con ello se prefiere especialmente el empleo de compuestos conforme a la invención como pro-fragancias, que liberan sustancias aromáticas.

Las pro-fragancias conforme a la invención se podrán emplear como sustancias olorosas exclusivas aunque también

es posible el uso de mezclas olorosas, que consten solamente de un porcentaje de pro-fragancias conforme a la invención. Así se pueden emplear mezclas de sustancias aromáticas que contengan de un 1% hasta un 50% en peso, preferiblemente de un 5 hasta un 40% en peso, en particular un 30% como máximo de pro-fragancias conforme a la invención. En otras configuraciones, en las cuales en particular se debe aprovechar el efecto aromático inhibido por la forma del soporte, se introduce en el medio en el empleo conforme a la invención al menos un 30% en peso, preferiblemente al menos un 40% en peso y en particular al menos un 50% en peso de todo el perfume contenido en un medio a través de la pro-fragancia conforme a la invención, mientras que el 70% en peso restante, preferiblemente el 60% en peso y en particular el 50% en peso de todo el perfume contenido en un medio se pulveriza del modo convencional o bien se introduce en el medio de otra forma. La utilización conforme a la invención se puede caracterizar también por que las pro-fragancias conforme a la invención se empleen junto con otras sustancias aromáticas.

Mediante la división del contenido total en perfume de un medio, por ejemplo de un medio de lavado o detergente, en perfume, que se presenta en forma de las pro-fragancias conforme a la invención y del perfume, que se ha incorporado de forma convencional, se pueden llevar a cabo una multitud de caracterizaciones del producto que solamente son posibles mediante el uso conforme a la invención. Así, por ejemplo, es posible e imaginable dividir el contenido total de perfume de un medio en dos porciones x e y, de forma que la porción x conste de pro-fragancias conforme a la invención y la porción y de aceites perfumados convencionales.

El único límite o barrera en las pro-fragancias conforme a la invención es que las sustancias aromáticas que se introducen a través de las pro-fragancias conforme a la invención, tengan que proceder del grupo de aldehídos o cetonas aromáticos.

Las sustancias aromáticas que se pueden incorporar al medio de una forma convencional no presentan ningún inconveniente ni limitación. Así se pueden emplear algunos compuestos a base de sustancias olorosas de origen natural o sintético como aceites perfumados o sustancias aromáticas, por ejemplo, tipo ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos olorosos del tipo éster son, por ejemplo, el acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-tert-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo (DMBCA), acetato de feniletilo, acetato de bencilo, glicinato de etilmetilfenilo, propionato de alilciclohexilo, propionato de estiralilo, salicilato de bencilo, salicilato de ciclohexilo, floramato, melusato y jasmacilato. Entre los éteres se encuentran, por ejemplo, el éter de benciletilo y el Ambroxan, entre los aldehídos, por ejemplo, los alcanos lineales con 8-18 átomos de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, benciletiléter, ciclamenaldehído, lialil y Bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, las yononas, alfa-isometilyonona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, entre los hidrocarburos se destacan fundamentalmente los terpenos como los limones y el pineno. Sin embargo, se emplearán preferentemente mezclas de diversas sustancias odoríferas, que generen en conjunto una nota de olor llamativa.

Dichos aceites o esencias perfumantes pueden contener también mezclas de sustancias odoríferas naturales, como las que se obtienen de fuentes naturales, por ejemplo, aceite o esencia de pino, limón, jazmín, Patchouli, rosas o de Ylang-Ylang. Asimismo son adecuadas las esencias de moscatel, salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de flores de tilo, esencia de Bayas de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano, esencia de labdano y esencia de azahar, esencia de nerolí, esencia de corteza de naranja y esencia de sándalo.

Otras sustancias odoríferas convencionales, que se emplean en el ámbito de la presente invención son, por ejemplo, los aceites o esencias etéreas como la esencia de raíz de Angélica, esencia de anís, esencia de hojas de árnica, esencia de basilico, esencia de bayas, esencia de flores de Champaca, esencia de abetos blancos, esencia de espigas de abeto blanco, esencia de eucalipto, esencia de hinojo, esencia de agujas de pino, esencia de gálbano, esencia de geranio, esencia de madera de guayaco, esencia de bálsamo de gurjuneno, esencia de Helycgrysum, esencia de Ho, esencia de jengibre, esencia de iris, esencia de cajeput, esencia de cálamo, esencia de manzanilla, aceite alcanforado, aceite de Kananga, aceite de cardamomo, aceite de pinocha, esencia de bálsamo de Copaiba, esencia de coriandro, esencia de menta rizada, aceite esencial de alcaravea, esencia de comino, esencia de lavanda, esencia de lemongrás, esencia de limetina, esencia de mandarina, esencia de melisa, esencia de granos de almizcle, esencia de mirra, esencia de clavo, aceite de nerol, aceite Niaouli, aceite del Olibanum, aceite de Origanum, esencia de palmarosa, aceite de Patchouli, esencia de bálsamo del Perú, esencia de petitgrain, esencia de pimienta, esencia de menta, esencia de pimiento, esencia de pino, esencia de rosa, esencia de romero, esencia de sándalo, esencia de apio, bálsamo de nardo, esencia de badiana, aceite de trementina, aceite de tuya, esencia de tomillo, aceite de verbena, esencia de vetiver, esencia de bayas de enebro, aceite de vermut, esencia de Wintergrün, esencia de Ylang-Ylang, esencia de hisopo, esencia de canela, esencia de hojas de canela, esencia de citronela, así como esencia de ciprés así como Ambrettolid, Ambroxan, aldehído alfa-amilcinámico, anetol, aldehído anísico, alcohol anísico, anisol, éster metílico de ácido de antranilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, éster etílico de ácido benzoico, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, Boisambrene forte, alfa-bromoestiroil, n-decilaaldehído, n-dodecilaaldehído, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fenchona, acetato de fenchilo, acetato de geraniol, formiato de geraniol, heliotropina, éster metílico de ácido heptinocarboxílico, heptaldehído, éter dimetílico de hidroquinona, aldehído hidroxicinámico, alcohol hidroxicinámico, indol, hierro, isoeugenol, éter metílico de

5 isoeugenol, isosafrol, yasona, alcanfor, carvacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, éster metílico de ácido metilantranílico, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinoleína, metil-beta-naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, Muskon, éter beta-naftoletílico, éter meta-naftol-metílico, Nerol, n-nonilaldehído, nonilalcohol, n-octilaldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol beta-feniletílico, fenilacetaldehído-acetato de dimetilo, ácido feniacético, Pulegona, Safrol, éster isoamílico de ácido salicílico, éster metílico de ácido salicílico, éster hexílico de ácido salicílico, éster ciclohexílico de ácido salicílico, Santalol, Sanelice, escatol, terpineol, timeno, timol, troenan, γ -undelactona, vanilina, aldehído de veratrum, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, éster etílico de ácido cinámico, éster bencílico de ácido cinámico, óxido de difenilo, limoneno, linalol, acetato y propionato de linalilo, melusato, mentol, metil-n-heptenona, pineno, acetaldehído fenílico, acetato de terpinilo, citral, citronelal y mezclas de los mismos.

15 Las pro-fragancias conforme a la invención se emplean preferiblemente en detergentes y medios de lavado, suavizantes y cosméticos. Puede tratarse de fórmulas líquidas o en forma de gel, donde también se pueden presentar fórmulas sólidas en forma de polvo, granulado, comprimidos. En el caso de fórmulas líquidas puede tratarse de soluciones, emulsiones o dispersiones.

20 Los detergentes pueden servir para el lavado manual o automatizado de tejidos. Puede tratarse de detergentes o medios de limpieza para el sector industrial o bien para casa. Los detergentes se pueden emplear, por ejemplo, para limpiar superficies duras. Se podrán emplear, por ejemplo, en lavavajillas, tanto para la limpieza manual o automática de vajilla. Se puede tratar de detergentes convencionales para casa o para la industria, con los que se pueden limpiar superficies duras como superficies de muebles, baldosas, pavimento, etc. En el caso de suavizantes se trata de suavizantes que se emplean en el lavado de ropa. En el caso de cosméticos puede tratarse de pastas, pomadas, cremas, emulsiones, lociones así como también soluciones, en particular soluciones alcohólicas, que por ejemplo se conocen en la perfumería. Los medios se pueden aplicar en cualquiera de las formas adecuadas. Por ejemplo, puede tratarse de medios que se aplican por pulverización. Las pro-fragancias conforme a la invención se pueden emplear además para recubrir olores malos, ya que en combinación con otros medios de absorción pueden presentar una buena adherencia sobre superficies sólidas.

30 La invención se refiere también a detergentes, suavizantes o cosméticos, que contengan los compuestos conforme a la invención o las mezclas. Los compuestos o las mezclas se emplean en una cantidad suficiente. Normalmente en las fórmulas finales, es decir en los medios de lavado o detergentes, suavizantes o cosméticos listos para su uso, se emplean los compuestos de fórmula general (I) o bien las mezclas que los contienen en cantidades inferiores al 5% en peso, preferiblemente inferiores al 2% en peso, en particular inferiores al 1% en peso. Las cantidades típicas son del orden del 0,05 hasta del 0,5% en peso, en particular del 0,1 hasta del 0,2 % en peso. En la perfumería se puede trabajar con concentraciones superiores de principio activo de hasta el 40% en peso en sustancias aromáticas.

35 Las composiciones de los medios de lavado o detergentes, suavizantes y cosméticos convencionales son conocidas por el técnico.

40 Así los medios de lavado o detergentes, suavizantes y cosméticos pueden contener otras sustancias como, por ejemplo, tensoactivos, sustancias soporte, blanqueantes, otras sustancias aromatizantes, enzimas y otras sustancias activas, además de medios auxiliares de desintegración, los llamados disgregantes de comprimidos, para facilitar la disgregación de comprimidos de elevado grosor o bien para acortar los tiempos de disgregación. Respecto a las sustancias esenciales de detergentes y suavizantes se hablará de los tensoactivos.

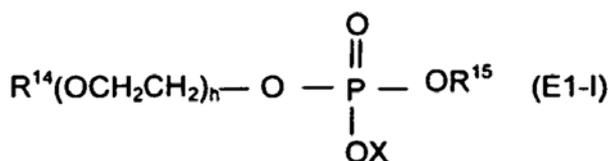
45 Según el objetivo de uso de los medios conforme a la invención se eligen contenidos mayores o inferiores de tensoactivo. Normalmente el contenido en tensoactivo de los detergentes oscila entre el 10 y el 40% en peso, preferiblemente entre el 12,5 y el 30% en peso y en particular entre el 15 y el 25% en peso, mientras que en el caso de detergentes para lavaplatos oscila entre el 0,1 y el 10% en peso, preferiblemente entre el 0,5 y el 7,5% en peso y en especial entre el 1 y el 5% en peso.

50 Estas sustancias tensoactivas proceden del grupo de los tensoactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos, o catiónicos, donde los tensoactivos aniónicos son los preferidos claramente por cuestiones económicas y debido a su espectro de potencia en el lavado y limpieza.

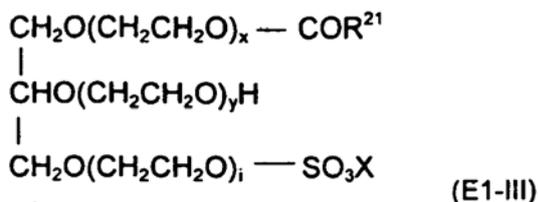
55 Como tensoactivos aniónicos son adecuados en principio todas las sustancias tensoactivas aniónicas que se utilizan en el cuerpo humano. Estas se caracterizan por tener un grupo aniónico, soluble en agua, como por ejemplo, un carboxilato, sulfato-, sulfonato-, o fosfato y un grupo alquilo lipófilo con unos 8 hasta 30 átomos de C. además en la molécula pueden existir grupos de éter glicol o éter poliglicol, ésteres, grupos etéreos y amida así como grupos hidroxilo. Ejemplos de los tensoactivos aniónicos adecuados son, respectivamente en forma de sales sódicas, potásicas y de amonio de mono-, di- y trialcano, con 2 hasta 4 átomos de C en el grupo alcohol,

- Ácidos grasos lineales y ramificados con 8 hasta 30 átomos de C (jabones)
- 60 - Ácidos carboxílicos de fórmula $R^{13}-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ en la que R^{13} es un grupo alquilo lineal con 8 hasta 30 átomos de C y $x=0$ o bien 1 hasta 16,
- Sarcosida de acilo con 8 hasta 24 átomos de C en el grupo acilo,

- Taurida de acilo con 8 hasta 24 átomos de C en el grupo acilo,
- Isetionato de acilo con 8 hasta 24 átomos de C en el grupo acilo,
- Éster mono- y dialquílico de ácido sulfosuccínico con 8 hasta 24 átomos de C en el grupo alquilo y éster monoalquilpolioxietílico de ácido sulfosuccínico con 8 hasta 24 átomos de C en el grupo alquilo y 1 hasta 6 grupos oxietilo,
- Sulfonatos de alcano lineales con 8 hasta 24 átomos de C ,
- Sulfonatos de alfa-olefina con 8 hasta 24 átomos de C,
- Éster metílico del ácido graso alfa-sulfónico de ácidos grasos con 8 hasta 30 átomos de C,
- Sulfatos de alquilo y poliglicolétersulfato de alquilo de fórmula $R^{14}\text{-O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_x\text{-OSO}_3\text{H}$, en la que R^{14} es preferiblemente un grupo alquilo lineal con 8 hasta 30 átomos de C y $x=0$ o bien 1 hasta 12,
- Mezclas de hidroxisulfonatos tensoactivos
- Éter sulfatado de hidroxialquilpolietileno y/o hidroxialquilenpropilenglicol,
- Ácidos grasos insaturados de sulfonatos con 8 hasta 24 átomos de C y 1 hasta 6 dobles enlaces,
- Ésteres del ácido tartárico y del ácido cítrico con alcoholes, que equivalen a los productos de adición de aproximadamente 2-15 moléculas de óxido de etileno y/o óxido de propileno a alcoholes grasos con 8 hasta 22 átomos de C,
- Fosfatos de éter alquílico y alquenílico de fórmula (E1-I),



- donde R^{14} corresponde preferiblemente a un radical hidrocarbonado alifático con 8 hasta 30 átomos de carbono, R^{15} equivale a hidrógeno, a un radical $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_n\text{R}^{16}$ o bien X, h corresponde a cifras del 1 al 10 y X a hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo o bien $\text{NR}^{17}\text{R}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}$, con R^{17} hasta R^{19} independiente uno de otro que equivalen a hidrógeno o a un C1 hasta C4 – radical hidrocarbonado,
- Éster alquilenglicólico de ácido graso sulfatado de fórmula (E1-II) $\text{R}^{20}\text{CO}(\text{Alko})_n\text{SO}_3\text{M}$ (E1-II) donde R^{20}CO equivale a un radical acilo saturado y/o insaturado, alifático, lineal o ramificado con 6 hasta 22 átomos de C, Alk equivale a CH_2CH_2 , CHCH_3CH_2 y/o CH_2CHCH_3 , h a cifras de 0,5 hasta 5 y M a un catión,
 - Monoglicéridosulfato y monoglicérido éter sulfato de fórmula (E1-III)

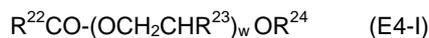


- Donde R^{21}CO equivale a un radical acilo lineal o ramificado con 6 hasta 22 átomos de carbono, x, y e i pueden ser 0 o bien cifras del 1 al 30, preferiblemente de 2 a 10, y X equivale a un metal alcalino o alcalinotérreo. Ejemplos típicos de monoglicéridos(éter)sulfatos adecuados para la invención son los productos de reacción del monoglicérido de ácido láurico, monoglicérido de ácido graso de coco, monoglicérido de ácido palmítico, monoglicérido de ácido esteárico, monoglicérido de ácido oleico y monoglicérido de ácido sebácico así como sus aductos de óxido de etileno con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico en forma de sus sales sódicas. Preferiblemente se emplean sulfatos de monoglicéridos de fórmula (E1-III) , donde R^{21}CO equivalen a un radical acilo lineal con 8 hasta 18 átomos de carbono.
- Ácidos carboxílicos de éteres de amida
 - Productos de condensación de alcoholes grasos con hidrolizados proteínicos y/o aminoácidos y sus derivados, que son conocidos por el experto como condensados de ácidos grasos de albúmina, como por ejemplo los tipos Lamepon®, Gluadin®, Hostapon® KCG o bien Amisoft®.

Los tensoactivos aniónicos preferidos son los sulfatos de alquilo, sulfatos de éter poliglicólico de alquilo y ácidos carboxílicos etéreos con 10 hasta 18 átomos de C en el grupo alquilo y hasta 12 grupos de éter glicólico en una molécula, ésteres mono- y dialquílicos de ácido sulfosuccínico con 8 hasta 18 átomos de C en el grupo alquilo y ésteres mono-alquilpolioxietílicos de ácido sulfosuccínico con 8 hasta 18 átomos de C en el grupo alquilo y 1 hasta 6 grupos oxietilo, monoglicerildisulfatos, fosfatos de éter alquílico y alquenílico así como condensados de ácidos grasos de albúmina.

Asimismo se pueden emplear tensoactivos catiónicos.

- Conforme a la invención se prefieren los tensoactivos catiónicos del tipo de compuestos amonio cuaternario, ésteres cuaternarios y amidoaminas. Los compuestos de amonio cuaternario preferidos son los halogenuros de amonio, en particular los cloruros y bromuros, como el cloruro de alquiltrimetilamonio, cloruro de dialquildimetilamonio y el cloruro de trialquilmetilamonio, por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio, esteariltrimetilamonio, diestearildimetilamonio, laurildimetilamonio, laurildimetilbenzilamonio y tricetilmetilamonio, así como los compuestos de imidazolium conocidos como QUaternium-27 y Quaternium-83 según las denominaciones INCI. Las cadenas alquílicas largas de los tensoactivos anteriormente mencionados presentan preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono.
- Como ésteres cuaternarios nos referimos a conocidas sustancias que contienen al menos una función éster así como al menos un grupo amonio cuaternario como elementos estructurales. Los ésteres cuaternarios preferidos son las sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con trietanolamina, sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con dietanolalquilaminas y las sales de ésteres cuaternarios de ácidos grasos con 1,2-dihidroxipropildialquilaminas. Dichos productos son comercializados por ejemplo bajo las marcas comerciales Stepantex®, Dehyquart®, y Armocare®. Los productos Armocare® VGH-70, un cloruro de N,N-bis(2-palmitoiloxietil)dimetilamonio, así como Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L-80 y Dehyquart® AU-35 son ejemplos de dichos ésteres cuaternarios.
- Las alquilamidoaminas se fabrican normalmente por amidación de ácidos grasos y segmentos de ácidos grasos naturales o sintéticos con dialquilaminoaminas. Un compuesto especialmente adecuado conforme a la invención de este grupo de sustancias es la estearamidopropil-dimetilamina que se encuentra en el comercio bajo el nombre comercial de Tegoamid® 18. Los tensoactivos catiónicos se encuentran en los medios conforme a la invención en cantidades del 0,05 hasta el 10% en peso respecto al preparado total. Se prefieren las cantidades del orden del 0,1 al 5% en peso.
- Junto o en lugar de los tensoactivos catiónicos los medios pueden contener otros tensoactivos o emulgentes, de manera que en principio son adecuados tanto los tensoactivos aniónicos como los anfólicos y no iónicos y todo tipo de emulgentes conocidos. El grupo de tensoactivos anfólicos o también anfotéricos comprende tensoactivos zwitteriónicos y anfólitos. Los tensoactivos pueden tener un efecto emulgente.
- Como tensoactivos zwitteriónicos se conocen aquellos compuestos tensoactivos, que llevan en una molécula al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo $-\text{COO}^-$ o bien $-\text{SO}_3^-$. Los tensoactivos zwitteriónicos especialmente adecuados son las conocidas betainas como el N-alkil-N,N-dimetilamonio-glicinato, por ejemplo, el alquil-dimetil glicinato amónico de coco, el N-acil-aminopropil-N,N-dimetilglicinato de amonio, por ejemplo, el acilaminopropildimetilglicinato amónico de coco y el 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolina con respectivamente 8 hasta 18 átomos de C en el grupo acilo o alquilo así como el acilaminoethylhidroxietilcarboximetilglicinato de coco. Un tensoactivo zwitteriónico preferido es el derivado de amida de ácido graso conocido bajo la denominación IMCI como cocamidopropilbetaina.
- Por agentes tensoactivos anfólicos se entienden aquellos compuestos superficialmente activos, que sin contar un grupo alquilo o acilo $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -alquilo o acilo, contienen en la molécula al menos un grupo amino libre y al menos un grupo $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{H}$ y que son aptos para formar sales internas. Ejemplos de agentes tensoactivos anfólicos adecuados son las N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiónicos, N-hidroxietil-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos con, por ejemplo, 8 a 24 átomos de C respectivamente en el grupo alquilo. Los agentes anfólicos especialmente preferidos son el N-alkilaminopropionato de coco, el acilaminoethylaminopropionato de coco y la acilsarcosina $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$. Los tensoactivos no iónicos contienen como grupo hidrófilo por ejemplo un grupo poliol, un grupo etéreo de polialquilenglicol o una combinación de grupos etéreos de polioles y poliglicoles. Dichos compuestos son por ejemplo
- Productos de adición de 2 hasta 50 moles de óxido de etileno y/o 1 hasta 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 hasta 30 átomos de C, a ácidos grasos con 8 hasta 30 átomos de C y a alquilfenoles con 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo,
 - Productos de adición cerrados con grupos terminales con un radical metilo o bien $\text{C}_2\text{-C}_6$ - alquilo, de 2 hasta 50 moles de óxido de etileno y/o 1 hasta 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 hasta 30 átomos de C, en ácidos grasos con 8 hasta 30 átomos de C y en alquilfenoles con 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo, como por ejemplo los tipos que se obtienen bajo las denominaciones comerciales Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis),
 - Mono y diésteres de ácidos grasos $\text{C}_{12}\text{-C}_{30}$ de los productos de adición, de 1 hasta 30 moles de óxido de etileno que se añaden a glicerina,
 - Productos de adición de 5 hasta 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido,
 - Ésteres de ácidos grasos y polioles, como por ejemplo, el producto comercial Hydagen® HSP (Cognis) o los tipos Sovermol (Cognis),
 - Triglicéridos alcoxilados,
 - Ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados de fórmula (E4-I)



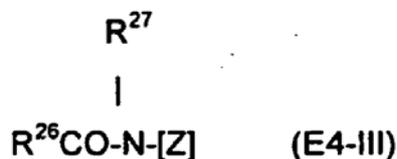
5 Donde $R^{22}Co$ equivale a un radical acilo insaturado y/o saturado, ramificado o lineal con 6 hasta 22 átomos de carbono, R^{23} equivale a hidrógeno o metilo, R^{24} equivale a radicales alquilo ramificados o lineales con 1 hasta 4 átomos de carbono y w a un número del 1 al 20,

- 10 - Óxidos de amina,
 - Éter mixto hidroxilado,
 - Éster de ácido graso de sorbitol y productos de adición de óxido de etileno a éster de ácido graso de sorbitol, como, por ejemplo, los polisorbatos,
 - Ésteres de ácidos grasos azucarados y productos de adición del óxido de etileno a ésteres de ácidos grasos azucarados,
 15 - Productos de adición de óxido de etileno a alcanolamidas de ácidos grasos y aminas grasas
 - Tensoactivos azucarados del tipo de los oligoglucósidos de alquilo y alqueno según la fórmula (E4-II),

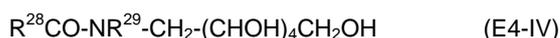


20 donde R^{25} equivale a un radical alquilo o alqueno con 4 hasta 22 átomos de carbono, G es un radical azucarado con 5 o 6 átomos de carbono y p es un número del 1 al 10. Se pueden obtener según el método propuesto de química orgánica. Los oligoglucósidos de alquilo y alqueno pueden proceder de aldosas o cetosas con 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente de glucosa. Los oligoglucósidos de alquilo y/o alqueno son los preferidos. El índice p en la fórmula general (E4-II) corresponde al grado de oligomerización (DP), es decir a la distribución de mono- y oligoglucósidos y corresponde a una cifra entre 1 y 10. Mientras que p debe equivaler siempre a un número entero y aquí puede adquirir los valores de 1 hasta 6, el valor p de un oligoglucósido alquílico determinado corresponde a una dimensión determinada de forma analítica, y suele tratarse de una cifra decimal. Preferiblemente se emplean glucósidos de alquilo y/o alqueno con un grado de oligomerización medio p de 1,1 hasta 3,0. Desde el punto de vista técnico se prefieren aquellos oligoglucósidos alquílicos y/o alquénicos cuyo grado de oligomerización sea inferior a 1,7 y se sitúe entre 1,2 y 1,4. El radical alquilo o alqueno R^{25} puede proceder de los alcoholes primarios con 4 hasta 11, preferiblemente 8 hasta 10 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son el butanol, alcohol capronal, alcohol caprílico, alcohol caprinal y undecilalcohol así como sus mezclas técnicas, como por ejemplo en la hidrogenación de ésteres metílicos técnicos de ácidos grasos o en el transcurso de la hidrogenación de aldehídos procedentes de la oxosíntesis de Roelen. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo de longitud de cadena C_8-C_{10} (DP=1 hasta 3), que se originan como precursores en la separación por destilación de alcohol graso de coco C_8-C_{18} y pueden ser purificados con un porcentaje inferior al 6% en peso de alcohol C_{12} así como de oligoglucósidos de alquilo a base de oxoalcoholes $C_{9/11}$ técnicos (DP=1 hasta 3). El radical alquilo o alqueno R^{25} se puede obtener también de los alcoholes primarios con 12 hasta 22, preferiblemente 12 hasta 14 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son el alcohol de laurilo, alcohol de miristilo, alcohol de cetilo, alcohol de palmoleilo, alcohol de estearilo, alcohol de isoestearilo, alcohol de oleilo, alcohol de elaidilo, alcohol de petroselinilo, alcohol de araquilo, alcohol de gadoleilo, alcohol de behenilo, alcohol de erucilo, alcohol de brasidilo así como sus mezclas técnicas, que se pueden obtener tal como se ha descrito antes. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo a base de alcohol de coco $C_{12/14}$ endurecido con un DP de 1 hasta 3.

45 - Tensoactivos de azúcar del tipo ácido graso-N-alquilpolihidroxialquilamina, un tensoactivo no iónico de fórmula (E4-III),



50 en el que $R^{26}CO$ corresponde a un radical acilo alifático con 6 hasta 22 átomos de carbono, R^{27} equivale a un hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y (Z) un radical lineal o ramificado de polihidroxialquilo con 3 hasta 12 átomos de carbono y 3 hasta 10 grupos hidroxilo. En el caso de ácidos grasos-N-alquilpolihidroxialquilaminas se trata de sustancias conocidas que normalmente se pueden obtener por la aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, un alquilamina o un alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Preferiblemente las N-alquilpolihidroxialquilaminas de ácidos grasos se derivan de los azúcares reductores con 5 ó 6 átomos de carbono, en particular de glucosa. Las N-alquil polihidroxialquilamidas de ácido graso equivalen por tanto a las N-alquilglucamidas de ácido graso, como las que se expresan a través de la fórmula (E4-IV)



- Preferiblemente se emplean las glucamidas de fórmula (E4-IV) como N-alquilpolihidroalquilamidas de ácidos grasos, donde R^{29} equivale a un hidrógeno o aun grupo alquilo y $R^{28}CO$ corresponde a un radical acilo del ácido caprónico, ácido caprílico, caprínico, laúrico, mirístico, palmítico, palmoleínico, esteárico, isoesteárico, oleico, elaidínico, petroselinico, linólico, linoléico, araquínico, gadoleínico, behénico o Eruca o bien mezclas técnicas de estos ácidos. Se prefieren en particular N-alquilglucamidas de ácido graso de fórmula (E4-IV), que por aminación reductora de la glucosa con metilamina y la consiguiente acilación con ácido laúrico o ácido graso de coco C12/14 o un derivado correspondiente. Las polihidroalquilamidas pueden proceder además de la maltosa y palatinosa.
- Como tensoactivos no iónicos preferidos se destacan los productos de adición de óxido de alquileo a alcoholes grasos saturados lineales y a ácidos grasos con 2 hasta 30 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso o ácido graso. Los preparados con características a destacar se obtendrán asimismo cuando como tensoactivos no iónicos contengan ésteres de ácidos grasos de glicerina etoxilada.
- Estos compuestos se caracterizan por los parámetros siguientes. El radical alquilo contiene 6 hasta 22 átomos de carbono y puede ser tanto lineal como ramificado. Se prefieren los radicales alifáticos lineales primarios y ramificados en un metilo en segunda posición. Dichos radicales de alquilo son, por ejemplo, el 1-octilo, 1-decilo, 2-laurilo, 1-miristilo, 1-cetilo y 1-estearilo. Se prefieren en particular el 1-octilo, 1-decilo, 2-laurilo, 1-miristilo. Al utilizar los conocidos "oxo-alcoholes" como sustancias de partida destacan los compuestos con un número impar de átomos de carbono en la cadena alquílica.
- Además los tensoactivos de azúcar se encuentran contenidos como tensoactivos no iónicos. Estos se encuentran preferiblemente en cantidades del 0,1 hasta el 20% en peso, respecto a la correspondiente composición total. Cantidades del 0,5 hasta el 15% en peso son las preferidas y en particular las de un 0,5 hasta un 7,5% en peso.
- En los compuestos empleados como tensoactivos con grupos alquilo se puede hablar de sustancias unitarias. Sin embargo, en general se prefiere partir de materias primas vegetales o animales nativas para la fabricación de estas sustancias, de manera que se obtengan mezclas de sustancias con diferentes longitudes de cadenas alquílicas dependientes de la materia prima correspondiente.
- En el caso de tensoactivos que equivalgan a productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a alcoholes grasos o derivados de estos productos de adición, se pueden emplear tanto productos con una distribución "normal" de homólogos como también aquellos con una distribución limitada de homólogos. Por distribución "normal" se entiende mezclas de homólogos, que se obtienen al reaccionar el alcohol graso y el óxido de alquileo utilizando metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores. Las distribuciones de homólogos limitadas se obtendrán, por el contrario, cuando por ejemplo se empleen hidrotalcita, sales de metales alcalinotérreos de ácidos carboxílicos etéreos, óxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos o alcoholatos de metales alcalinotérreos como catalizadores. La utilización de productos con estrecha distribución de homólogos puede ser preferible.
- Otros tensoactivos se emplean en general en cantidades de 0,1 hasta 35% en peso, preferiblemente de 0,5 hasta 30% en peso y en particular de 0,5 hasta 25% en peso respecto a la composición total correspondiente. La cantidad empleada depende básicamente de la finalidad del medio conforme a la invención. Si se trata de un champú o de otro medio de limpieza, también son frecuentes cantidades superiores al 45% en peso.
- Los medios pueden contener al menos un emulgente. Los emulgentes dan lugar a la formación de capas de absorción estables en agua o aceite en la superficie límite de las fases, las cuales protegen las gotas dispersadas de la coalescencia y por tanto estabilizan la emulsión. Los emulgentes están compuestos como los tensoactivos de una parte de molécula hidrófoba y una hidrófila. Los emulgentes hidrófilos forman preferiblemente emulsiones Ac/Ag y los emulgentes hidrófobos forman preferiblemente emulsiones Ag/Ac. La elección de estos tensoactivos emulgentes o bien emulgentes depende de las sustancias que se van a dispersar y de la fase externa correspondiente así como de la finura de la emulsión. Los emulgentes que se emplean conforme a la invención son por ejemplo
- Productos de adición de 4 hasta 100 moles de óxido de etileno y/o 1 hasta 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales y ramificados con 8 hasta 22 átomos de C, a ácidos grasos con 12 hasta 22 átomos de C y a alquilfenoles con 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo,
 - Mono y diésteres de ácidos grasos $C_{12}-C_{22}$ de los productos de adición, de 1 hasta 30 moles de óxido de etileno que se añaden a polioles con 3 hasta 6 átomos de carbono, en particular a glicerina,
 - Productos de adición de óxido de etileno y poliglicerina a ésteres de ácidos grasos y glucósido de metilo, alcanolamidas de ácidos grasos y glucamidas de ácidos grasos,
 - Alquilmono- y oligoglucósidos C_8-C_{22} y sus análogos etoxilados, donde se prefieren el grado de oligomerización de 1,1 hasta 5, en particular de 1,2 hasta 2,0, y de glucosa como componente azucarado
 - Mezclas de alquil-(óligo)-glucósidos y alcoholes grasos, por ejemplo, el producto que se obtiene en el comercio Montanov®68,
 - Productos de adición de 5 hasta 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y aceite de ricino endurecido
 - Ésteres parciales de polioles con 3-6 átomos de carbono con ácidos grasos saturados con 8 hasta 22 átomos de C,

- 5 - Esterinas. Como esterinas se entiende un grupo de esteroides que en un átomo de C 3 de la estructura del esteroide lleva un grupo hidroxilo, y se obtiene tanto de tejido animal (Zoosterina) como de las grasas vegetales (fitoesterina). Los ejemplos de Zoosterinas son la colesteroína y la lanosterina. Ejemplos de fitoesterinas adecuadas son la ergosterina, estigmasterina y sitoesterina. En hongos y levaduras se aíslan esterinas, que se conocen como micoesterinas.
- Fosfolípidos. Se entiende por este término los fosfolípidos de glucosa, que por ejemplo se obtienen como lecitinas o fosfatidilcolinas procedentes de semillas de plantas y de yemas de huevo (por ejemplo, habas de soja).
- 10 - Ésteres de ácidos grasos de azúcares y alcoholes de azúcar, como el sorbitol
- Poliglicerinas y derivados de poliglicerina como el poliglicerinpoli-12-hidroxiestearato (producto comercial Dehymuls® PGPH),
- Ácidos grasos lineales y ramificados con 8 hasta 30 átomos de C y sus sales de Na, K, amonio, Ca, Mag y Zn.

15 Los emulgentes se emplean preferiblemente en cantidades de 0,1 hasta 25% en peso, en particular 0,1 hasta 3% en peso, respecto a la composición total respectiva.

20 Otro grupo significativo de detergentes, suavizantes y sustancias que contienen medios de lavado son las sustancias soporte. Dentro de esta clase de sustancias se incluyen tanto sustancias orgánicas como inorgánicas. Se trata de compuestos que pueden asumir una función soporte en los medios conforme a la invención como también actuar como sustancias endurecedoras del agua.

25 Los soportes adecuados son, por ejemplo, los gluconatos, citratos, nitriloacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, en particular el gluconato, citrato y nitrilotriacetato sódico así como el carbonato y bicarbonato sódico y potásico, así como los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular el hidróxido sódico y potásico, amoniaco y amina, en especial la mono- y trietanolamina, o bien sus mezclas. También cuentan aquí las sales de ácido glutárico, ácido succínico, ácido adipico, ácido tartárico y ácido benzolhexacarboxílico así como fosfonatos y fosfatos.

30 Las sustancias soporte orgánicas útiles son, por ejemplo, los ácido policarboxílicos que se emplean en forma de sus sales sódicas, de manera que se entienden por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos que tienen más de una función ácida. Por ejemplo hablamos del ácido cítrico, adipico, succínico, glutárico, málico, tartárico, maleico, fumárico, sacárico, aminocarboxílico, nitriloacético (NTA) siempre que su empleo no sea censurado por cuestiones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, adipico, succínico, glutárico, tartárico, sacárico y mezclas de los mismos. También se pueden emplear las propias sales. Las sales poseen además de su efecto soporte también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por tanto, como por ejemplo en los granulados conforme a la invención, para ajustar un valor de pH más bajo y más suave de los detergentes o medios de lavado. En particular mencionaremos aquí el ácido cítrico, el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido glucónico y cualquier mezcla de los mismos.

40 Como soportes son adecuados otros policarboxilatos poliméricos, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido poliacrílico o polimetacrílico, aquellas que tienen una masa molecular relativa de 500 a 70000 g/mol. Los policarboxilatos (co)poliméricos se pueden emplear en forma de polvo o como solución acuosa. El contenido en policarboxilatos copoliméricos es preferiblemente del 0,5 al 20% en peso, en particular del 3 al 10% en peso.

45 Para mejorar la solubilidad del agua los polímeros pueden contener también ácidos alilsulfónicos, aliloxibenzolsulfónicos y metalilsulfónicos, como monómeros. En particular se prefieren los polímeros disgregables biológicamente que constan de más de dos unidades monoméricas diferentes, por ejemplo, los que contienen como monómeros sales de ácido acrílico y de ácido maleico así como alcohol de vinilo o derivados de alcohol de vinilo, o bien sales de ácido acrílico y de 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Otros copolímeros preferidos son aquellos que presentan como monómeros acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo. También se conocen como sustancias soporte preferidas los ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales y sus precursores. Se prefieren en particular los ácidos poliasparagínicos o sus sales y derivados, que presentan además de propiedades soporte, un efecto o acción estabilizante del blanqueo.

55 Otras sustancias soporte adecuadas son los poliacetatos, que se pueden obtener por reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que presentan 5 hasta 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetatos preferidos se obtienen a partir de dialdehídos como el glioxal, glutaraldehído, tereftaldehído así como sus mezclas de ácidos policarboxílicos como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

60 Otras sustancias soporte orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo, los oligómeros o polímeros de hidratos de carbono, que se pueden obtener por la hidrólisis parcial de los almidones. La hidrólisis se puede efectuar según procedimientos convencionales, por ejemplo, métodos catalizados por ácidos o enzimas. Preferiblemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares del orden de 400 a 500000 g/mol. Se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) del orden de 0,5 hasta 40, en particular de 2 hasta 30, de forma que el DE sea una medida útil para la acción reductora de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que posee un DE de 100.

5 Son útiles tanto las maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 como los jarabes de glucosa con un DE entre 20 y 37, así como también las llamadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares elevadas del orden de 2000 hasta 30000 g/mol. En el caso de derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de sus productos de reacción con medios de oxidación, que son capaces de al menos oxidar una función alcohol del anillo sacárido en función de ácido carboxílico.

10 Los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferiblemente el etilendiaminadisuccinato, son otros soportes apropiados. Se prefiere la etilendiamina-N,N'-disuccinato (EDDS) en forma de su sal de magnesio o sodio. A este respecto se prefieren también los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina. Las cantidades adecuadas son del 3 hasta el 15% en peso en las fórmulas que contienen zeolita y/o silicato.

15 Otros soportes útiles orgánicos son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que se pueden presentar también en forma de lactona y que al menos contienen 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo así como máximo dos grupos ácidos.

20 Otra clase de sustancias con propiedades soporte son los fosfonatos. Se trata en particular de fosfonatos de hidroxialcano o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano tiene una importancia especial el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Se emplea preferiblemente como sal sódica, de manera que la sal disódica reacciona de forma neutra y la sal tetrasódica de forma alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se conocen preferiblemente el fosfonato de etilendiaminatetrametileno (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminapentametileno (DTMP) así como sus homólogos principales. Se emplean preferiblemente en forma de sales sódicas de reacción neutra, por ejemplo, como sales sódicas de EDTMP o de DTPMP. El soporte preferido es de la clase de los fosfonatos y se trata del HEDP. Los aminoalcanofosfonatos poseen además una capacidad de enlace de metales pesados muy pronunciada. De acuerdo con ello, si los medios contienen blanqueadores puede ser preferible el empleo de aminoalcanofosfonatos, en particular el DTPMP, o mezclas de los mencionados fosfonatos.

25 Además todos los compuestos que son capaces de formar complejos con los iones alcalinotérreos pueden emplearse como soportes.

30 Un soporte inorgánico empleado preferiblemente es la zeolita que contiene agua latente y es sintética y finamente cristalina. La zeolita empleada es preferiblemente la Zeolita A y/o P. Como zeolita P se emplea por ejemplo la zeolita MAP, por ejemplo Doucil A24® (producto comercial de la empresa Crosfield). Sin embargo, son también adecuadas la zeolita X así como mezclas de A, X ó P, por ejemplo, un co-cristalizado de zeolitas A y X, el Vergobond® AX (producto comercial de Condea Augusta S.p.A.). LA zeolita puede emplearse como polvo pulverizado en seco o como una suspensión no seca, estabilizada y húmeda. En el caso de que se emplee la zeolita como suspensión, ésta puede contener como estabilizadores algunos aditivos a base de tensoactivos no iónicos, por ejemplo, un 1 hasta 3% en peso respecto a la zeolita de alcoholes grasos etoxilados C₁₂-C₁₈ con 2 hasta 5 grupos de óxido de etileno, alcoholes grasos C₁₂-C₁₄ con 4 hasta 5 grupos de óxido de etileno o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño medio de partículas inferior a 10 µm (distribución del volumen: método de medición: Coulter Counter) y contienen preferiblemente un 18 hasta un 22% en peso, en particular un 20 hasta un 22% en peso de agua latente. En las configuraciones preferidas las zeolitas se encuentran en cantidades de 10 hasta 94,5 % en peso en la pre mezcla, y en especial se prefiere que las cantidades de zeolita correspondan al 20 hasta el 70%, o al 30 hasta el 60% en peso.

45 Los sustitutos parciales adecuados de las zeolitas son los silicatos de capas de origen natural y sintético. Su aplicación no se encuentra limitada a una composición o fórmula estructural especial. Sin embargo, se prefieren las esmectitas, en particular las bentonitas. También los silicatos sódicos en forma de capas, cristalinos, de fórmula general NaMSi_xO_{2x+1}yH₂O, donde M equivale a sodio o hidrógeno, x a una cifra de 1,9 hasta 4 e y a un número de 0 hasta 20 y los valores preferidos para x son el 2,3, o 4, son adecuados para su sustitución por zeolitas o fosfatos. Los silicatos en capas cristalinas preferidos de la fórmula indicada son aquellos en los cuales M equivale a sodio y x adquiere los valores de 2 ó 3. En particular se prefieren los disilicatos β y δ Na₂ Si₂O₅ yH₂O.

50 Naturalmente también es posible el empleo de fosfatos conocidos en general como sustancias soporte, siempre que un empleo de este tipo no deba evitarse por razones ecológicas. Son especialmente adecuadas las sales sódicas de ortofosfatos, pirofosfatos y en particular tripolifosfatos.

55 Los medios contienen soportes en unas cantidades del 0 hasta el 20% en peso, preferiblemente del 0,01 hasta el 12% en peso, en particular del 0,1 hasta el 8% en peso, y en especial del 0,3 hasta el 5% en peso, respecto a la composición.

60 Además de los componentes mencionados los detergentes y medios de lavado conforme a la invención pueden contener una o varias sustancias del grupo de los blanqueantes, activadores del blanqueo, enzimas, medios de ajuste del pH, medios fluorescentes, colorantes, inhibidores de espuma, aceites de silicona, medios anti redeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la transmisión del color, inhibidores de la corrosión y protectores de la plata. Estas sustancias se describen a continuación.

Entre los compuestos que sirven como blanqueantes y que transportan H₂O₂ en agua tienen una importancia especial el perborato sódico tetrahidratado, el perborato sódico monohidratado y el percarbonato sódico. Otros blanqueantes utilizados son por ejemplo, los peroxipirofosfatos, per hidratos de citrato así como sales o perácidos que suministran H₂O₂, como los perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperazelaínico, perácido ftaloimino o ácido diperdodecanoico. En el empleo del blanqueante también es posible evitar el uso de tensoactivos y/o sustancias soporte para poder fabricar comprimidos puros de blanqueante. En caso de tener que emplear dichos comprimidos de blanqueante para el lavado de la ropa, es preferible una combinación de percarbonato sódico con sesquicarbonato sódico independientemente de las sustancias contenidas. Si se fabrican comprimidos blanqueantes o de limpieza para lavavajillas, entonces también se pueden utilizar blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos. Los blanqueantes orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo, como por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, y ejemplos de ellos son los alquilperoxiácidos y arilperoxiácidos. Los representantes preferidos son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados con sustitutos en el anillo, como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también el ácido peroxi-alfa-naftoico y el monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos como el ácido peroxilaúrico, peroxiesteárico, ε-ftalimidoperoxycaprónico ((ftaloiminoperoxihexánico (PAP), o-carboxibenzamidoperoxycaprónico, N-nonenilamidoperoxycaprónico y N-nonenilamidopersuccinato, y (c) ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como el ácido 1,12-diperoxycarboxílico, 1,9-diperoxiazelaínico, diperoxisebácico, diperoxibrasídico, diperoxiftálico, 2-decildiperoxibutan-1,4-ico, N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprónico).

Como medios blanqueantes para lavavajillas se pueden emplear también sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales adecuados para liberar cloro o bromo se tienen en cuenta, por ejemplo, las N-bromo y N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo, el ácido tricloroisocianúrico, tribromoisocianúrico, dibromoisocianúrico y/o dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes como el potasio y el sodio. Los compuestos de hidantoina como el 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoina son asimismo adecuados.

Para conseguir una acción blanqueante buena en el lavado o la limpieza a temperaturas de 60°C e inferiores se pueden incorporar a los detergentes conforme a la invención activadores del blanqueo. Como activadores del blanqueo se pueden emplear compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis den ácidos peroxocarbónicos alifáticos con 1 hasta 10 átomos de C preferiblemente, en particular con 2 hasta 4 átomos de C y/o si fuera preciso ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas las sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo sustituidos. Se prefieren las alquilendiaminas varias veces aciladas, en particular, la tetraacetilendiamina (TAED), los derivados de triazina acilados, especialmente el 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), la N-acilimida, especialmente la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en particular el n-nonanoil- o bien isononanoiloxibenzolsulfonato (n- o bien iso-NOBS), anhídridos de ácido carbónico, especialmente el anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polivalentes acilados, en particular la triacetina, el etilenglicoldiacetato y el 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además de los activadores del blanqueo convencionales o bien en su lugar se pueden emplear los catalizadores de blanqueo. Se trata de sales de metales de transición que refuerzan el blanqueo o bien complejos de metales de transición como por ejemplo complejos de sales de Mn, Fe, Co, Ru o Mo o complejos de carbonilo. También son útiles los complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos que contienen N así como complejos de ammino de Co, Fe, Cu y Ru.

Como enzimas se plantean las del grupo de las proteasas, lipasas, amilasas, celulasas o sus mezclas, Son especialmente adecuadas los principios activos enzimáticos que se obtienen de las cepas bacterianas o hongos, como la *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*. Se emplean preferiblemente las proteasas del tipo subtilisina y en particular las proteasas que se obtienen del *Bacillus lentus*. Tienen también interés las mezclas enzimáticas, por ejemplo de proteasas y amilasas o proteasas y lipasas o proteasas y celulasas o de celulasas y lipasas o de proteasas, amilasas y lipasas o de proteasas, lipasas y celulasas, en particular de mezclas que contienen celulasa. Las peroxididasas o las oxididasas se han considerado adecuadas en algunos casos. Las enzimas pueden ser adsorbidas por las sustancias soporte y/o ser incorporadas a sustancias envolventes, para protegerlas ante una disgregación prematura. El porcentaje de enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas en los materiales moldeados conforme a la invención puede ser por ejemplo del 0,1 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,1 hasta el 2% en peso. Respecto a las enzimas empleadas con mayor frecuencia destacaremos las lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Las proteasas preferidas son, por ejemplo, la BLAP®140 de Fa. Biozym. Optimase®-M-440 y la Opticlean®-M-250 de Fa. Solvay; Maxacal®CX y Maxapem® o bien Esperase® de Fa. Gist Brocades o también Savinase® de Fa. Novo. Las celulasas y lipasas especialmente apropiadas son la Celluzym® 0,7T y la Lipolase®30 T de Fa. Novo Nordisk. Como amilasas encontramos la Duramil® y Termamyl® 60 T, y la Termamyl® 90T de Fa. Novo, la amilasa-LT® de Fa. Solvay Enzymes o bien la Maxamyl® P5000 de Fa. Gist Brocades. Se pueden emplear también otras enzimas.

Adicionalmente los detergentes y medios de lavado pueden contener también sustancias que influyan positivamente en la capacidad de lavado de manchas de grasa y aceite en los tejidos (los llamados soil repellents). Este efecto se manifiesta claramente cuando se ensucia un tejido que ya previamente se ha lavado con un detergente conforme a la invención, que contiene componentes que disuelven grasas y aceites. Entre los componentes que disuelven la

grasa y el aceite se encuentran, por ejemplo, el éter de celulosa no iónico así como la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa con un porcentaje en grupos metoxilo de un 15 hasta un 30% en peso y de grupos hidroxipropoxilo del 1 al 15% en peso, respecto al éter de celulosa no iónico, así como los polímeros conocidos del estado de la técnica de ácido ftálico y/o ácido tereftálico o de sus derivados, en particular polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol o bien derivados modificados aniónica y/o no iónicamente de estos. Se prefieren en particular los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y tereftálico.

Además los medios pueden contener derivados de ácido diaminoestilbendisulfónico o bien sus sales de metales alcalinos como blanqueadores ópticos. Son adecuados, por ejemplo, las sales de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o bien compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además pueden estar presentes blanqueadores del tipo de los estililos de difenilo sustituidos, por ejemplo, las sales alcalinas de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)di-fenilos, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestirilo)difenilos o bien 4-(4-cloroestirilo)-4'-(2-sulfoestirilo)difenilos. Se pueden emplear también mezclas de los blanqueadores anteriormente mencionados.

Para mejorar la expresión estética de los medios conforme a la invención, estos se pueden colorear con los colorantes adecuados. Los colorantes preferidos, de cuya selección se encarga el experto sin ninguna dificultad, poseen una elevada estabilidad al almacenamiento e insensibilidad frente a las sustancias convencionales del medio y frente a la luz así como ninguna sustantividad pronunciada frente a las fibras textiles, para no colorearlas.

Los medios de lavado y detergentes conforme a la invención son también detergentes para el lavavajillas. Los detergentes para el lavavajillas conforme a la invención contienen inhibidores de corrosión para proteger la máquina y la vajilla que se va a lavar, en particular medios que protegen la plata. En general los medios que protegen la plata se eligen del grupo de los triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alquilaminotriazoles y sales o complejos de metales de transición. Se prefieren el benzotriazol y/o el alquilaminotriazol. Además en las fórmulas de limpieza existen con frecuencia medios que contienen cloro activo, que pueden reducir claramente la corrosión de la superficie de plata. Entre los detergentes sin cloro se encuentran los compuestos activos en la oxidación que contienen oxígeno y nitrógeno, como los fenoles di- y trivalentes, por ejemplo, la hidroquinona, benzocatequina, hidroxihidroquinona, ácido gálico, cloroglucina, pirogalol o bien derivados de estas clases de compuestos. Se utilizan con frecuencia los compuestos inorgánicos tipo sales y complejos como las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce. Se prefieren las sales de metales de transición procedentes del grupo del manganeso y/o cobalto y/o de complejos como los complejos (amino) de cobalto, complejos (acetato) de cobalto, complejos (carbonilo) de cobalto, los cloruros de cobalto o manganeso y el sulfato de manganeso. Asimismo se pueden emplear compuestos de zinc para evitar la corrosión en la vajilla.

Las sustancias preferidas que se pueden emplear en los medios conforme a la invención para lavado a máquina o en la limpieza de superficies duras son sustancias que evitan que se vuelva a ensuciar la superficie y/o facilitan la disolución de la suciedad tras su primer uso (los llamados compuestos "soil-release").

Respecto a los compuestos soil-release un gran número de ellos son bien conocidos. Los polímeros catiónicos son especialmente adecuados. Por ejemplo, el guar de hidroxipropiltrimetilamonio, los copolímeros de aminoetilmetacrilato y acrilamida así como los copolímeros de cloruro de dimetildialilamonio y acrilamida, los polímeros con grupos imino, los derivados catiónicos de celulosa, los homo y/o copolímeros catiónicos (unidades monoméricas: grupos cuaternizados de alquilmetacrilato de amonio).

Se prefieren especialmente los polímeros catiónicos de polimerizados catiónicos de copolímeros de monómeros como el trialquilamonioalquil(met)acrilato o acrilamida; las sales de dialquildialildiamonio; productos de reacción análogos poliméricos de éteres o ésteres de polisacáridos con grupos laterales de amonio, en particular derivados de guar, celulosa y almidón; poliaductos de óxido de etileno con grupos amonio; polímeros de etilenimina y poliésteres y poliamidas con grupos laterales cuaternarios como compuestos soil-release. Se emplean preferiblemente los ácidos poliurónicos naturales y sustancias afines, así como los polianfolitos y polianfolitos hidrófobos o mezclas de estas sustancias.

Esta lista de sustancias contenidas en los medios de lavado no es excluyente y aquí únicamente se mencionan los componentes típicos esenciales. En particular pueden existir también disolventes orgánicos si se trata de preparados líquidos o en forma de gel. Preferiblemente alcoholes mono o plurivalentes con 1 hasta 4 átomos de C. Los alcoholes preferidos en estos medios son el etanol, 1,2-propanodiol, glicerina así como mezclas de estos alcoholes. En las configuraciones preferidas estos medios contienen de un 2 a un 12% de dichos alcoholes.

Los medios pueden presentar distintos estados de agregados. En otra configuración preferida se puede tratar de medios líquidos o en forma de gel, en particular de detergentes líquidos o lavavajillas líquidos o geles de limpieza, y en particular de medios de limpieza en forma de gel para jabón de manos o tocador.

Se trata preferiblemente de medios de limpieza de estructura viscosa, en forma de gel con una viscosidad de 30000-1500000 mPas, que contienen como formador de gel un polisacárido, como emulgente y componente activo en la red un poliglucósido alquílico C₈₋₁₀ o bien poliglucósido alquílico C₁₂₋₁₄ y una esencia de perfume. Como tensoactivos

adicionales pueden contener los étersulfatos de alcohol graso (FAEOS) y los sulfatos de alcohol graso (FAS). El cociente APG respecto al tensoactivo es en general mayor a 1, preferiblemente entre 50:1 y 1:1, en especial entre 10:1 y 1,5 hasta 1 y muy especialmente entre 5:1 y 1,8:1. Se trata en particular de medios de lavado estables, en forma de gel, diluidos por cizallamiento que contienen polisacáridos, un sistema de tensoactivos y componentes de perfume, que se caracterizan por

- Un polisacárido, preferiblemente una goma de xantano, en cantidades entre el 1 y el 5% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 4% en peso, en particular el 1,5 y el 3,5% en peso y en especial el 1,8 y el 3% en peso,
- Como único componente del sistema tensoactivo un C₈₋₂₂alquilpoliglucósido en cantidades entre un 3 y un 25% en peso, preferiblemente un 4 y un 20% en peso, en particular un 5 y un 15% en peso y en especial un 5 y un 12% en peso y
- Componentes de perfume en un porcentaje de hasta un 15% en peso, preferiblemente entre un 2 y un 12% en peso, en especial entre un 3 y un 8% en peso
- Así como otros medios que disuelven la cal, colorantes, medios que inhiben las bacterias (por ejemplo, benzoato sódico o ácido salicílico, agentes perlescentes, estabilizadores, absorbedores del olor e intensificadores de la limpieza
- y medios que presentan una viscosidad de 30000 hasta 150000 mPas, medida con un viscosímetro de rotación Brookfield, tipo RVT con dispositivo Helipah y el husillo TA a 1 U/min y 23°C.

Otros medios de limpieza típicos, que pueden contener las pro-fragancias conforme a la invención son los detergentes en forma de gel o líquidos para superficies duras, en particular los llamados limpiadores multiusos, detergentes para cristales, suelos o cuartos de baño así como las configuraciones especiales de este tipo de detergentes a las que pertenecen formas ácidas o alcalinas de limpiadores o detergentes multiusos así como detergentes para cristales con el llamado efecto anti lluvia. Estos detergentes líquidos se pueden presentar en una así como en varias fases. En una forma especialmente preferida los detergentes presentan 2 fases distintas.

Detergente es en un sentido amplio la denominación frecuente de fórmulas que contienen tensoactivos con un sector amplio de aplicación y de una composición muy variada. Los segmentos del mercado más importantes son los detergentes para el hogar, los detergentes industriales (técnicos) y los detergentes institucionales. Según el valor del pH se puede hablar de detergentes alcalinos, neutros y ácidos, según la forma de presentación de detergentes líquidos y sólidos (incluso en forma de pastillas). Los detergentes mencionados para superficies duras deben presentar un perfil de aplicación óptimo, a diferencia de los detergentes de lavavajillas, que asimismo se encuentran en el grupo de limpiadores, tanto en un estado concentrado como en una solución acuosa diluida, en relación con la energía mecánica. Los limpiadores fríos despliegan su potencia sin necesitar una temperatura elevada. Lo determinante para la acción detergente son los tensoactivos y/o los soportes alcalinos, o ácidos, y si fuera preciso disolventes como éter glicólico y alcoholes inferiores. En general en las fórmulas además de soporte existen blanqueantes, enzimas, aditivos desinfectantes o inhibidores de gérmenes así como aceites o esencias y colorantes. Los detergentes se pueden formular también como microemulsiones. El éxito de la limpieza depende en gran medida del tipo de suciedad y de las propiedades de las superficies que se van a limpiar.

Detergentes para el hogar: pueden formularse como detergentes universales o especiales, para cerámica, baldosas, ventanas, suelos con alfombras o esteras, hornos, placas de vitrocerámica, microondas, detergentes para lavabos o sanitarios. Los detergentes para tubos se ajustan de forma alcalina y constan, por ejemplo, de hidróxido sódico sólido y polvo de aluminio, de manera que el hidrógeno que se forma se encarga de la fluidización correspondiente en los segmentos tubulares. Los detergentes para artículos sanitarios contienen además tensoactivos y soportes, donde el anteriormente utilizado hipoclorito sódico es sustituido parcialmente por peróxido de hidrógeno o bien otros compuestos perácidos. Los detergentes de WC son predominantemente ácidos, a veces también alcalinos, por lo que en un primer caso el ácido fosfórico y el hidrógeno sulfato sódico empleados son sustituidos por ácidos orgánicos, sobre todo por ácido cítrico. Respecto a los detergentes especiales hablaremos del sector de Do-it-yourself, pero también de detergentes para limpiaparabrisas de automóviles, llantas, motores..etc.

Además de los componentes mencionados los medios conforme a la invención pueden contener otros aditivos, como los habituales en medios de este tipo. Se trata en particular de polímeros, principios activos Soil-Release, disolventes (por ejemplo, etanol, isopropanol, éter glicólico), coadyuvantes de disolución, hidrótrofos (por ejemplo, sulfonato de cumol, sulfato de octilo, glucósido de butilo, butilglicol), intensificadores de la limpieza, reguladores de viscosidad (por ejemplo, polímeros sintéticos como los polisacáridos, poliacrilato, polímeros de origen natural y sus derivados como la goma de xantano, otros polisacáridos y/o gelatinas), reguladores del pH (por ejemplo, ácido cítrico, alcanolaminas o NaOH), medios desinfectantes, antiestáticos, medios conservantes, sistemas de blanqueo, enzimas, colorantes así como medios protectores cutáneos.

La cantidad de este tipo de aditivos no suele ser superior al 12% en peso en un detergente. El límite inferior de empleo depende del tipo de aditivo y en colorantes puede ser de hasta un 0,001% e inferior. Preferiblemente la cantidad de sustancias aditivas se sitúa entre un 0,01 y un 7% en peso, en particular entre un 0,1 y un 4% en peso.

Los medios mencionados pueden contener además aglutinantes que se pueden emplear solos o en mezcla con otros aglutinantes. Los aglutinantes preferidos son los polietilenglicoles, 1,2-polipropilenglicoles así como los

polietilenglicoles y polipropilenglicoles modificados. Entre los polialquilenglicoles modificados se encuentran los disulfatos y/o los disulfatos de los polietilenglicoles o polipropilenglicoles con una masa molecular relativa entre 600 y 12000 y en particular entre 1000 y 4000. Otro grupo consta de mono- y/o disuccinatos de polialquilenglicoles, que presentan masas moleculares relativas entre 600 y 6000, preferiblemente entre 1000 y 4000.

En el ámbito de esta invención se encuentran entre los polietilenglicoles aquellos polímeros que en su fabricación se emplean además de etilenglicol, glicoles C₃-C₅, así como glicerina y mezclas de estos como molécula de partida. Además se incluyen también derivados etoxilados como el trimetilolpropano con 5 hasta 30 óxidos de etileno (EO). Los polietilenglicoles empleados preferiblemente pueden presentar una estructura lineal o ramificada, pero se prefieren los lineales. Entre los polietilenglicoles especialmente preferidos se encuentran aquellos con masas moleculares relativas entre 2000 y 12000, preferiblemente alrededor de 4000, donde se pueden emplear polietilenglicoles con masas moleculares relativas inferiores a 3500 y superiores a 5000 en combinación con polietilenglicoles con una masa molecular relativa de alrededor de 4000 y este tipo de combinaciones presenta preferiblemente hasta más de un 50% en peso respecto a la cantidad total de polietilenglicoles, polietilenglicoles con una masa molecular relativa entre 3500 y 5000. Sin embargo, como aglutinantes también se pueden emplear polietilenglicoles que presenten un estado líquido a temperatura ambiente y bajo una presión de 1 bar; aquí se trata sobre todo de polietilenglicoles con una masa molecular relativa de 200, 400 y 600. En general estos se deberían emplear únicamente en polietilenglicoles líquidos en una mezcla con al menos otro aglutinante, de manera que esta mezcla pueda satisfacer los requisitos conforme a la invención, es decir un punto de fusión o un punto de reblandecimiento al menos superior a 45°C.

Asimismo son también adecuados como aglutinantes la polivinilpirrolidona y los derivados de ésta de bajo peso molecular con masas moleculares relativas de hasta un máximo de 30000. Se prefieren márgenes de masa molecular relativa entre 3000 y 30000, por ejemplo alrededor de 10000. Las polivinilpirrolidonas no se emplean como aglutinantes exclusivos sino en combinación con otros, en particular con polietilenglicoles.

Los medios conforme a la invención pueden contener, por ejemplo, sistemas de carbonato/ácido cítrico, como medios de desintegración auxiliares adecuados y conocidos donde se pueden emplear otros ácidos orgánicos. Hablamos de polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP) o bien polímeros naturales o sustancias naturales modificadas como la celulosa y el almidón y sus derivados, alginatos o derivados de caseína. Los medios de desintegración preferidos en el ámbito de la presente invención se basan en celulosa, de manera que los detergentes contienen dicho medio de desintegración a base de celulosa en cantidades del orden del 0,5 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 3 al 7% en peso y en particular del 4 al 6% en peso.

En una variante preferida los detergentes contienen, en particular en forma de materiales moldeados como comprimidos, un 0,5% hasta un 10% en peso, preferiblemente un 3 hasta un 7% en peso y en particular un 4 hasta un 6% en peso de uno o varios medios de desintegración, respecto al peso de material moldeado.

Otro objetivo de la presente invención son los cosméticos (medios cosméticos) para el tratamiento del pelo o de la piel que contienen las pro-fragancias conforme a la invención.

Preferiblemente estos cosméticos (medios cosméticos) se encuentran en cantidades del 0,001 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,001 hasta el 5% en peso, en particular del 0,02 al 3% en peso y especialmente del 0,05 hasta el 2% en peso, respecto a la composición total de medio cosmético.

La cantidad total de sustancias aromatizantes en el medio cosmético es por el contrario preferiblemente del 0,01 hasta el 5% en peso, en particular del 0,1 al 3% en peso y especialmente del 0,5 hasta el 2% en peso, respecto a la cantidad total de medio cosmético. Se prefieren mezclas de distintas sustancias aromatizantes (de las distintas clases de sustancias aromatizantes antes mencionadas), que producen un aroma determinado. En este caso la cantidad total de al menos una sustancia aromatizante es la cantidad de todas las sustancias aromáticas de la mezcla juntas, respecto a la cantidad total del medio.

En una configuración preferida se trata en el caso de medios cosméticos de preparados acuosos que contienen principios activos superficiales y que en particular son adecuados para el tratamiento de fibras de queratina, especialmente cabello humano o bien para el tratamiento cutáneo.

En el caso de medios para el tratamiento del cabello se trata de medios especializados en el tratamiento del cuero cabelludo humano. Los medios más empleados en esta categoría se pueden dividir en medios para la higiene del cabello, para el cuidado del cabello, para la fijación del cabello y para el moldeado del cabello así como medios para la tinción del cabello y medios depilatorios. Entre los medios que contienen los principios activos tensoactivos preferidos conforme a la invención se encuentran los medios para el cuidado del cabello y para el lavado del cabello. Un medio de lavado del cabello o champú de este tipo consta de 10 hasta 20, en algunos casos en particular hasta 30 componentes. Estos compuestos acuosos se encuentran principalmente en forma líquida o pastosa. Los cosméticos conforme a la invención (medios cosméticos) contienen en general otras sustancias que son asimismo convencionales en estos medios.

Preferiblemente los medios cosméticos conforme a la invención contienen sustancias activas en la superficie o activas en el lavado. Se emplean preferiblemente sulfatos de éter poliglicólico de alcohol graso (sulfato etéreo, sulfato de éter de alquilo), en combinación con otros tensoactivos principalmente aniónicos.

5 Además de los sulfatos de éter de alquilo los medios preferidos pueden contener otros tensoactivos como los sulfatos de alquilo, carboxilatos de éter de alquilo, preferiblemente con grados de etoxilación de 4 hasta 10, así como condensados de ácidos grasos-albúmina. Mencionaremos aquí el condensado de albúmina-ácido abitinico. También ésteres de ácido sulfosuccínico, amidopropilbetainas, anfoacetatos y anfodiacetatos así como poliglucósidos de alquilo son los tensoactivos empleados preferiblemente en los champús.

10 Otro grupo de sustancias se encuentra comprendido dentro del grupo de aditivos o sustancias auxiliares y es muy variado; por ejemplo, aditivos de tensoactivos no iónicos como ésteres de sorbitán o hidrolizados de albúmina incrementan la tolerancia o actúan reduciendo impulsos, por ejemplo, en champús para bebés; los ésteres de ácidos grasos sintéticos o aceites naturales sirven, por ejemplo, como desengrasantes; la glicerina, el sorbitol, propilenglicol (ver propanodiolos), polietilenglicoles y entre otros los polioles, actúan como humectantes. Para mejorar la capacidad de cepillado y reducir la carga electrostática del cabello tras el secado se pueden añadir a los champuses tensoactivos catiónicos como, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario. Para un aspecto o imagen brillante, coloreada se añaden tintes o pigmentos de brillo perlino. Para ajustar la viscosidad deseada se pueden emplear medios espesantes de distintas clases, una estabilidad del pH se consigue mediante un tampón, por ejemplo, a base de citrato, lactato o fosfato. Para garantizar una estabilidad y capacidad de almacenamiento suficientes, se añaden medios conservantes como por ejemplo, el éster 4-hidroxibenzoico; las sustancias sensibles a la oxidación se pueden proteger mediante la adición de antioxidantes como el ácido ascórbico, el butilmetoxifenol o el tocoferol.

25 Otro grupo preferido de sustancias lo forman los principios activos especiales para champús especiales, por ejemplo, los aceites, extractos de hierbas, las proteínas, vitaminas y lecitinas en champús el cabello que se engrasa rápidamente, para el especialmente seco, para el cabello dañado. Los principios activos del champús que lucha contra la caspa tienen principalmente un efecto amplio inhibidor del crecimiento ante hongos y bacterias. En particular las propiedades fungiestáticas, por ejemplo de las sales de piritiona se ha podido demostrar que actúan contra la caspa. Para crear una nota aromática adecuada los champús contienen esencias de perfume. Los champús contienen exclusivamente los ésteres de ácido silícico conforme a la invención pero también es posible que contengan otras sustancias aromáticas.

Los conservantes del cabello tienen el cometido de conservar y mantener el mayor tiempo posible el estado natural del cabello recién lavado y en caso de regenerarlo en caso de haber sido dañado. Lo que caracteriza el estado natural del cabello es un brillo sedoso, escasa porosidad, un relleno suave y liso y una sensación adecuada en cuanto a vigorosidad. Un requisito importante para ello es un cuero cabelludo limpio, no engrasado y sin caspa. Respecto a los productos para el cuidado del cabello existen hoy en día una variedad de diferentes productos que se conocen como medios de tratamiento, lociones para el cabello, artículos de peluquería, y cuya composición se basa en sustancias fundamentales, elementos aditivos y principios activos especiales.

40 Como sustancias fundamentales sirven los alcoholes grasos, el alcohol cetílico (1-hexadecanol) y el alcohol estearílico (1-octadecanol), las ceras como la cera de abejas, la lanolina, el aceite de ballena y las ceras sintéticas, parafinas, vaselina, aceite de parafina así como disolventes, como el etanol, 2-propanol y el agua. Los aditivos son los emulgentes, medios espesantes, conservantes, antioxidantes, colorantes y aceites de perfumes. El grupo más importante hoy en día de principios activos especiales entre los medios para el cuidado del cabello son los compuestos de amonio cuaternario. Se distingue entre compuestos de amonio cuaternario monoméricos (por ejemplo, halogenuros de alquiltrimetilamonio con el grupo laurilo, cetilo o estearilo como radical alquilo) y los poliméricos (por ejemplo, derivados de éter de celulosa o cloruro de poli(N,N-dimetil-3,4-metilenpirrolidinio). Su efecto o acción en los medios para el cuidado del cabello se basa en que la carga positiva de los átomos de nitrógeno de este compuesto puede adicionarse a las cargas negativas de la queratina del cabello; el cabello dañado contiene más grupos ácidos cargados negativamente debido a su elevado contenido en ácido cisteínico y puede absorber por tanto más compuestos de amonio cuaternario. Estos, debido a su carácter activo de tipo catiónico se conocen también como "sustancias de acción catiónica para el cuidado del cabello" y actúan alisando el pelo, mejorando el peinado, reduciendo la carga electrostática, mejorando el tacto y el brillo. Los compuestos poliméricos de amonio cuaternario se adhieren tan bien al cabello que su acción se puede comprobar tras varios lavados. Los ácidos orgánicos como el ácido cítrico, ácido tartárico o ácido láctico se emplean con frecuencia para ajustar un medio ácido. Los hidrolizados de albúmina solubles en agua se incrustan bien a la queratina del cabello debido a su estrecha afinidad química.

60 El grupo más grande de principios activos especiales en los medios para el cuidado de la piel lo forman diversos extractos de plantas y aceites vegetales. Normalmente estos extractos se fabrican por extracción de un grupo de plantas. Pero en algunos casos puede ser preferible fabricar los extractos exclusivamente a partir de las flores y/o hojas de las plantas.

65 En relación a los extractos vegetales preferidos conforme a la invención se hace referencia en particular a los extractos que se indican en la tabla al principio de la página 44 de la tercera edición del Vademecum sobre medios

cosméticos, publicado por Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW) Frankfurt.

5 De acuerdo con la invención se prefieren los extractos de té verde, corteza de roble, ortiga, hamamelis, lúpulo, manzanilla, raíz de lapa, cola de caballo, espiga de trigo, flores de tilo, almendra, aloe vera, pino, castaña de Indias, sándalo, enebro, coco, mango, albaricoque, lima, trigo, kiwi, sandía, naranja, pomelo, salvia, romero, abedul, malva, cardamina, serpillito, artemisa bastarda, tomillo, toronjil, uña de gato, tusilago, bismalva, meristemo, ginseng y raíz de jengibre.

10 Los extractos vegetales se pueden emplear tanto en forma diluida como pura. Siempre que se empleen en forma diluida, contendrán aproximadamente un 2-60% en peso de sustancia activa y como disolvente el medio de extracción empleado en su obtención.

15 Además puede ser preferible el empleo de mezclas de varios extractos de plantas distintos, en particular de dos, en los medios conforme a la invención.

20 Para evitar un desengrasado demasiado rápido algunas sustancias contienen agua para el pelo como ciertas sustancias de brea, derivados de ácido cisteínico o glicirrizina; no se ha razonado todavía con claridad la reducción intencionada de la producción de las glándulas sebáceas. Por el contrario la efectividad de las sustancias o productos anticasca es realmente intachable. Por ese motivo se emplean en los medios para el cuidado del cabello.

25 En el caso de preparados acuosos para el tratamiento de la piel se trata en particular de preparados para el cuidado de la piel humana. Este cuidado empieza con la limpieza para la cual se utilizan jabones. Aquí se diferencia entre jabones líquidos y jabones sólidos o pastillas. De acuerdo con ello los medios cosméticos se presentan en una configuración preferida como material moldeado, que contiene sustancias activas superficialmente. Las sustancias más importantes de este tipo de materiales moldeados son en una configuración preferida las sales alcalinas de los ácidos grasos de aceites y grasas naturales, preferiblemente con cadenas de 12 a 18 átomos de C. Puesto que los jabones de ácido láurico forman buena espuma, los aceites de núcleo de palma y de coco ricos en ácido láurico son las materias primas preferidas para la fabricación de jabones. Las sales sódicas de mezclas de ácidos grasos son sólidas, las sales de K ligeramente pastosas. Para la saponificación se añade a la lejía potásica o sódica diluida la materia prima grasa en una relación estequiométrica, de manera que en el jabón acabado existe un máximo de un 0,05% en exceso de lejía. Muchas veces los jabones no se sacan directamente de las grasas, sino que se fabrican de los ácidos grasos obtenidos por desdoblamiento de la grasa. Los aditivos convencionales de los jabones son los ácidos grasos, alcoholes grasos, lanolina, lecitina, aceites vegetales, glicéridos parciales entre otras sustancias similares a las grasas para el re-engrasado de la piel lavada, antioxidantes como el palmitato de ascorbilo o el tocoferol para evitar la auto oxidación de los jabones (ranciedad), medios que forman complejos como el acetato de nitrilo para enlazar trazas de metales pesados, que podrían catalizar el deterioro auto oxidativo, esencias o aceites aromáticos para lograr las notas aromáticas deseadas y colorantes para colorear las pastillas de jabón y si es preciso aditivos especiales.

40 Los jabones líquidos se basan tanto en las sales de K de ácidos grasos naturales como en los tensoactivos aniónicos sintéticos. Contienen en la solución acuosa menos sustancias activas en el lavado que los jabones sólidos, tienen los aditivos convencionales, si fuera preciso con componentes reguladores de la viscosidad así como aditivos de brillo perlado. Debido a su cómoda aplicación por medio de los dispensadores se emplean preferiblemente en lugares de lavado públicos. Las lociones de lavado para piel especialmente sensible se basan en tensoactivos sintéticos que actúan de forma suave con aditivos de sustancias para el cuidado de la piel, ajustados a pH neutro o ligeramente ácido (pH 5,5).

50 Para la limpieza y el cuidado en especial del cutis existen una serie de preparados, como lociones para la cara, lociones de limpieza, leches, cremas, pomadas; estos paquetes para el cutis sirven en parte para la limpieza, sin embargo predominantemente para refrescar y para el cuidado del cutis facial. Las lociones faciales son mayoritariamente soluciones acuosas-alcohólicas con escasas proporciones en tensoactivos así como en otras sustancias para el cuidado de la piel. Las lociones, leches, cremas y pomadas se basan en emulsiones Ac/Ag con un contenido relativamente escaso en componentes grasos con aditivos para la limpieza y el cuidado de la piel. Los conocidos preparados de "peeling" y "scruffing" contienen sustancias que actúan suavemente desde el punto de vista queratolítico para eliminar las capas de piel muerta superiores, con aditivos en forma de polvo de acción abrasiva.

60 En los medios para el tratamiento limpiador de la piel sucia existen además sustancias antibacterianas e inhibidoras de la inflamación, ya que las acumulaciones de sebo en los comedones (espinillas) equivalen a caldos de cultivo de infecciones bacterianas y tienden a inflamaciones. La amplia gama ofrecida de distintos productos para la limpieza cutánea varía en composición y contenido en diferentes principios activos, en función de los distintos tipos de piel y de los objetivos finales de tratamiento.

65 Los aditivos ofrecidos tanto para la limpieza cutánea en baño o ducha tienen una gama amplia de aplicación. Sales de baño y pastillas de baño pueden endurecer, colorear y perfumar el agua del baño y en general no contienen sustancias activas en el lavado. Mediante el endurecimiento del agua del baño se impulsa o promueve la fuerza

limpiadora de los jabones, que en primer lugar actúan refrescando el agua y refuerzan el resultado del baño. Las espumas de baño tienen una mayor importancia. Las cremas para el baño aportarán sustancias desengrasantes y para el cuidado de la piel.

5 Los cosméticos conforme a la invención (medios cosméticos) se pueden presentar en diferentes formas.

10 Las más importantes son las cremas cutáneas, las lociones, los aceites y geles. La base de las cremas y lociones son las emulsiones en Ac/Ag (aceite en agua) o bien Ag/Ac (agua en aceite). Los componentes principales de la fase oleica, grasa o lipídica son los alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, ceras, vaselina, parafinas, así como otros componentes grasos y oleicos de origen natural. En la fase acuosa se encuentran además del agua las sustancias reguladoras de la humedad y que garantizan la humedad como principios activos esenciales para el cuidado de la piel, además de medios reguladores de la consistencia y viscosidad. Otros aditivos como medios conservantes, antioxidantes, formadores de complejos, aceites perfumados, colorantes así como principios activos especiales actúan según su solubilidad y propiedades de estabilidad en una de las fases anteriormente mencionadas. Básicamente la elección depende del tipo de emulsión y de sus propiedades. Su elección se puede realizar según el sistema HLB.

20 Además los medios para el cuidado de la piel pueden contener otros principios activos especiales como, por ejemplo, productos a base de lactoalbúmina, yema de huevo, lecitina, lipoides, fosfatidas, aceites de gérmenes de trigo, vitaminas – en particular vitamina F y la conocida biotina (vitamina H) así como extractos de placenta sin hormonas.

25 Los aceites para la piel pertenecen a las formas más antiguas de productos del cuidado de la piel y todavía hoy se emplean. La base son los aceites vegetales no secantes como el aceite de almendras o el aceite de oliva, con aditivos de aceites de vitaminas naturales como el aceite de germen de trigo o el aceite de avocado así como los extractos vegetales oleosos de hierba militar, camomila, entre otros.

30 Los geles cutáneos son productos transparentes semisólidos, que son estabilizados por los correspondientes formadores de geles. Se distingue entre oleogeles (anhídros), hidrogeles (sin aceite) y geles aceite/agua. Se elige un tipo u otro según el objetivo de aplicación deseado. Los geles aceite/agua contienen porcentajes elevados de emulgente y presentan ciertas ventajas frente a las emulsiones tanto por cuestiones estéticas como desde el punto de vista de su uso.

35 Otros medios cosméticos preferidos conforme a la invención son los medios que influyen en el olor corporal. En particular se hace referencia aquí a los desodorantes. Este tipo de desodorantes puede tapar, eliminar o alterar olores, Los olores corporales desagradables se forman por la destrucción bacteriana del sudor, en particular en las axilas de calor húmedo, donde los microorganismos hallan buenas condiciones para asentarse. De acuerdo con ello, las sustancias más importantes de los desodorantes son sustancias que evitan los gérmenes y bacterias. En particular se prefieren las sustancias inhibitoras de gérmenes que poseen una amplia eficacia selectiva frente a las bacterias responsables del olor corporal. Los principios activos preferidos tienen no obstante únicamente una acción bacteriostática y en ningún caso destruyen la flora bacteriana totalmente. En general todos los conservantes adecuados con acción específica contra las bacterias Gram positivas se pueden dirigir a los medios inhibidores de gérmenes. Por ejemplo, hablaremos del Irgasan DP 300 (Triclosan, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), clorhexidina (1,1'-hexametileno-bis(5-(4'-cloro-fenil)-biguanida) así como 3,4,4'-triclorocarbanilida. Los compuestos de amonio cuaternario son en principio asimismo adecuados. Debido a su elevada eficacia antimicrobiana estas sustancias se prefieren únicamente en concentraciones mínimas del orden del 0,1 al 0,3% en peso. Además numerosas sustancias olorosas tienen propiedades antimicrobianas. De acuerdo con ello se emplean este tipo de sustancias olorosas con propiedades antimicrobianas en los desodorantes. En particular mencionaremos el farnesol y el fenoxietanol. Así pues es preferible que los desodorantes conforme a la invención contengan sustancias olorosas activas propiamente contra las bacterias. Estas se pueden encontrar en forma de ésteres de ácido silícico. Pero también es posible que estas sustancias olorosas antibacterianas no se empleen en forma de ésteres de ácido silícico sino como mezclas con otras sustancias olorosas que se presenten como ésteres de ácido silícico. Otro grupo de sustancias esenciales de los desodorantes son los inhibidores enzimáticos, que inhiben la destrucción del sudor mediante enzimas, como por ejemplo, el éster trietilico de ácido cítrico o el glicinato de zinc. Otras sustancias esenciales de los desodorantes son los antioxidantes, que deben impedir una oxidación de los componentes del sudor.

60 Otro objetivo de la presente invención es la utilización de pro-fragancias conforme a la invención para alargar la acción aromática de las sustancias olorosas.

Debido a la sorprendente aptitud de los compuestos conforme a la invención para su empleo en medios de lavado y detergentes, otro objetivo de la presente invención es la utilización de pro-fragancias conforme a la invención en detergentes o medios de lavado, líquidos o sólidos, en particular como sustancias aromáticas.

65 Asimismo las pro-fragancias conforme a la invención son también adecuadas para su uso en cosmética (medios cosméticos) y por ello otro objetivo de la presente invención es el empleo de pro-fragancias conforme a la invención

en cosmética (medios cosméticos) para el tratamiento de la piel y del cabello.

Un objetivo de la presente invención es el empleo de pro-fragancias conforme a la invención junto con otras sustancias aromáticas convencionales, que preferiblemente se incorporan de forma convencional a medios, como detergentes o medios de lavado así como suavizantes y medios cosméticos.

Otro objetivo de la presente invención es el método para prolongar la sensación aromática de los detergentes, suavizantes o cosméticos o de las superficies sólidas tratadas con estos productos, que se caracteriza por que las pro-fragancias o las mezclas de las mismas se añaden a los detergentes, suavizantes o productos cosméticos.

Las pro-fragancias conforme a la invención persiguen por hidrólisis las sustancias aromáticas derivatizadas en ella y las liberan.

Los compuestos y medios conforme a la invención muestran en condiciones ambientales una buena capacidad de desintegración hidrolítica. Muestran además una elevada estabilidad al almacenamiento en un entorno alcalino como la que se produce en los detergentes y medios empleados en los lavavajillas.

La invención se refiere además a un método para prolongar la sensación aromática de los detergentes, suavizantes o cosméticos o de las superficies sólidas tratadas con estos productos, en el que se incorporan al detergente o medio de lavado, suavizante o producto cosmético compuestos o mezclas conforme a la invención. Preferiblemente las sustancias aromáticas se liberan por hidrólisis.

La invención se aclara todavía más con ayuda de los ejemplos siguientes.

Síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo (3,3,0)octanos

AA1: Método de trabajo general para la síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo(3,3,0)octanos, cociente alcohol amino/aldehído 1:2

El alcohol amino se mezcla con el aldehído en una relación 1:2 en toluol bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a $T=120^{\circ}\text{C}$, de manera que el alcohol amino se va disolviendo lentamente. Reflujo en un condensador de agua durante 7 horas. Hacer girar y secar la solución clara de color ligeramente amarillento en un vacío elevado.

AA2: Método de trabajo general para la síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-biciclo (3,3,0)octanos, cociente alcohol amino/aldehído 1:2 in situ

El alcohol amino se mezcla con el aldehído en una relación 1:2 bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a $T=100^{\circ}\text{C}$ - 140°C , de manera que los reactantes se van disolviendo lentamente o se funden. La mezcla de reacción se calienta durante largo tiempo hasta que ya no se destila más agua de reacción. Secar la solución clara de color ligeramente amarillento en un vacío elevado.

Ejemplo 1: Síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano

a) con $R^6=H$ conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-1,3-propanodiol $m=1,37\text{g}$, $M=91,1\text{ g/mol}$ (15 mmol),
Octanal $m=3,85\text{g}$, $M=128,21\text{ g/mol}$ (30 mmol)

Rendimiento= 84%, $m=3,95\text{g}$ líquido claro, amarillento, pureza: GC 90%
con $R^6=H$ conforme a AA2:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-1,3-propanodiol $m=1,37\text{g}$, $M=91,1\text{ g/mol}$ (15 mmol),
Octanal $m=3,85\text{g}$, $M=128,21\text{ g/mol}$ (30 mmol)

Rendimiento= 88%, $m=4,12\text{g}$ líquido claro, amarillento, pureza: GC 92%
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) señales características del biciclo:

δ 4,30 (dd;2H), 4,08(m, 2H), 3,80(m, 1H), 3,62(m, 2H).

b) con $R^6=Me$ conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-metil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol $m=1,89\text{g}$, $M=105,13\text{ g/mol}$ (18 mmol),
Octanal $m=4,61\text{g}$, $M=128,21\text{ g/mol}$ (36 mmol)

Rendimiento= 98%, $m=5,73\text{g}$ líquido claro, amarillento, pureza: GC 94%
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) señales características del biciclo:

δ 4,34 (dd,2H), 3,71(d, 2H), 3,63(d, 2H).

c) con $R^6=H$ conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-hidroxitil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-hidroxitil-1,3-propanodiol $m=1,82\text{g}$, $M=121,13\text{ g/mol}$ (15 mmol),
Octanal $m=3,85\text{g}$, $M=128,21\text{ g/mol}$ (30 mmol)

Rendimiento= 94%, $m=4,81\text{g}$ líquido claro muy viscoso, pureza: GC 95,8%

¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,41 (dd,2H), 3,88(d, 2H), 3,61(d, 2H).

- 5 d) con R⁶=Etilo conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-metil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-etil-1,3-propanodiol m=3,57g, M=119,16 g/mol (30 mmol),
Octanal m=7,70g, M =128,21 g/mol (60 mmol)
Rendimiento= 96%, m=9,74g líquido claro muy viscoso, pureza: GC 94,7%

10 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,34 (dd,2H), 3,80(d, 2H), 3,57(d, 2H).

Ejemplo 2: Síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(2,6-dimetil-5-heptenil)-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano

- 15 a) con R⁶=H conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(2,6-dimetil-5-heptenil)-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-1,3-propanodiol m=1,37g, M=91,1 g/mol (15 mmol),
2,6-dimetilheptil-5-enal m=5,34g, M =178,12 g/mol (30 mmol)
Rendimiento= 94%, m=7,1g líquido claro, amarillento, pureza: GC 86%

20 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,24 (dd,2H), 4,04(m, 2H), 3,68(m, 1H), 3,58(m, 2H).

- 25 b) con R⁶=Me conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-metil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol m=1,78g, M=105,13 g/mol (17 mmol),
2,6-dimetilheptil-5-enal m=6,05g, M =178,12 g/mol (34 mmol)
Rendimiento= 85%, m=5,41g líquido claro, amarillento, pureza: GC 87%

30 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,12 (m,2H), 3,64(m, 2H), 3,46(m, 2H).

- 35 c) con R⁶=Hidroximetil conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(2,6-dimetil-5-heptenil)-5-hidroximetil-
biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol m=1,82g, M=121,13 g/mol (15 mmol),
2,6-dimetilheptil-5-enal m=5,34g, M =178,12 g/mol (30 mmol)
Rendimiento= 97%, m=5,35g líquido claro muy viscoso, pureza: GC 99,1%

40 ¹H NMR(CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,29 (dd,2H), 4,18(m, 2H)

- 45 d) con R⁶=Etilo conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(2,6-dimetil-5-heptenil)-5-etil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-etil-1,3-propanodiol m=5,21g, M=119,16 g/mol (43,7mmol),
2,6-dimetilheptil-5-enal m=12,3g, M =128,21 g/mol (87,4 mmol)
Rendimiento= 79%, m=12,51g líquido claro muy viscoso, pureza: GC 92,9%

50 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,16 (m,2H), 3,69(m, 2H), 3,51(m, 2H).

Ejemplo 3: Síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano

- 55 a) con R⁶=H conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-1,3-propanodiol m=1,37g, M=91,1 g/mol (15 mmol),
3-(4-tert-butilfenil) butanal m=6,12g, M =204,3 g/mol (30 mmol)
Rendimiento= 100%, m=6,9g líquido claro, amarillento, pureza: GC 90%

60 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,34 (dd,2H), 4,12(m, 2H), 3,82(m, 1H), 3,66(m, 2H).

- 65 b) con R⁶=Me conforme a AA1:1-aza-3,7-dioxa-2,8- di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-5-metil-biciclo(3,3,0)octano
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol m=1,37g, M=105,13 g/mol (13 mmol),
3-(4-tert-butilfenil)butanal m=5,31g, M =204,32 g/mol (26 mmol)
Rendimiento= 97%, m=6,04g líquido claro, amarillento, pureza: GC 93%

70 ¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,24 (dd,2H), 4,16(m, 2H).

- c) con R⁶=Hidroximetil conforme a AA1: 1-aza-3,7-dioxa-2,8- di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-5-hidroximetil-

biciclo(3,3,0)octano
 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol m=1,82g, M=121,13 g/mol (15 mmol),
 3-(4-tert-butilfenil)butanal m=6,12g, M =204,3 g/mol (30 mmol)
 Rendimiento= 97%, m=7,19g líquido claro muy viscoso, pureza: GC 93%
¹H NMR(CDCI₃) señales características del biciclo:

δ 4,28 (dd,2H), 4,19(m, 2H)

d) con R⁶=Etilo conforme a AA1: 1-aza-3,7-dioxa-2,8- di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-5-etil-biciclo(3,3,0)octano
 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol m=1,78g, M=119,16 g/mol (15mmol),
 3-(4-tert-butilfenil)butanal m=6,12g, M =204,3 g/mol (30 mmol)
 Rendimiento= 89%, m=6,60g líquido claro muy viscoso, pureza: GC 88%
¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,26 (m,1H), 4,18(dd, 1H), 3,85(m, 2H), 3,63(m, 2H).

1. Etapa conforme AA1:

2-amino-1,3-propanodiol m=1,37g, M=91,1 g/mol (15 mmol)

1-feniletanona m=5,79g, M=193,24 g/mol (30 mmol)

T=24h, hacer girar la solución inicialmente color azul y dejarla secar en un vacío elevado. La solución es ligeramente amarillenta y transparente.

Oxazolidina sustituida fácilmente

Rendimiento=55%, m=2,2g de líquido transparente, color amarillento, pureza: GC 98,5%

¹H NMR (CDCl₃): 7,59 (dd, 2H), 7,34(m,3H), 4,11(dd,0,5H), 3,76(m,2,5H), 3,42(dd,0,5H), 3,30(m,1H), 3,06(m, 0,5H), 1,69(s, 1,5H), 1,66(s, 1,5H).

2. Etapa conforme AA1:

(2-metil-2-fenil-1,3-oxazolidin-4-il) metanol m=1,19g, M=193,24 g/mol (5,7 mmol)

Octanal m=0,73g, M=128,21 g/mol (5,7 mmol)

Rendimiento=99,9%, m=1,83g de líquido transparente, color amarillento, pureza: GC 80%

¹H NMR (CDCl₃) señales características del biciclo:

δ 4,90 (dd,2H), 4,38(dd, 1H), 4,10(m, 2H), 4,05(dd, 1H).

Prueba de olor

Para la prueba de olor descrita a continuación se han disuelto 0,2 mmol de derivado de sustancia olorosa en diclorometano o etanol en 1 ml de disolvente. En la solución se sumergió una tira de olor de 2 cm de grosor y luego se dejó secar.

Como referencia de la señal olorosa servía siempre la materia olorosa no derivatizada. Para ello se disolvieron asimismo 0,2 mmol en 1 ml de etanol. En la solución se sumergía una tira de dolor de 2 cm de grosor y luego se dejaba secar.

Las tiras de olor se olían una vez en estado seco y diariamente en estado húmedo/pulverizado. Para pulverizar se empleaba agua (pH=7) y las soluciones correspondientes tampón con pH=6-1. La intensidad del aroma o bien olor era evaluada por 3 expertos voluntarios en una escala de 0 hasta 4, donde 4 equivalía a la nota más alta y 0 la existencia de ningún olor.

Definición del escalado:

4 fuerte

3 intenso

2 suave

1 perceptible

0 no muy perceptible

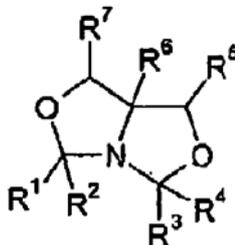
1-1-aza-3,7-dioxa-2,8-dioctil-5-alkil-biciclo(3,3,0)octano	Seco	pH=7 H ₂ O	pH=4	pH=2	pH=1	Octanal con agua	Octanal seco
Día 0	2	1-2	2	2	4	2	2
Día 1	2	1-2	2	2	3	1	1
Día 2	2	1-2	2	2	3	1	0-1
Día 3	1	1-2	1-2	1-2	2-3	1	0-1
Día 7	1	1-2	1-2	1-2	2	1	0

ES 2 392 871 T3

Síntesis de 1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(2,6-dimetil-5-heptenil)-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano	Seco	pH=7 H ₂ O	pH=4	pH=2	pH=1	2,6-dimetilfenil-5-enal con agua	2,6-dimetilheptil-5-enal seco
Día 0	1	2-3	2-3	2-3	2-3	2	1-2
Día 1	1	2	2	2	2-3	0	0
Día 2	0-1	2	2	2	2-3	0	0
Día 3	0-1	1	1-2	2	2-3	0	0
Día 7	0-1	1	1-2	2	2-3	0	0
1-aza-3,7-dioxa-2,8-di(3-(4-tert-butilfenil)butil)-5-alkuil-biciclo(3,3,0)octano	Seco	pH=7 H ₂ O	pH=4	pH=2	pH=1	3-(4-tert-butilfenil)butanal con agua	3-(4-tert-butilfenil)butanal seco
Día 0	3	3	3	3	3	2-3	2
Día 1	2	2	2	2	2	2	1
Día 2	1	1-2	1-2	1	2	1	0
Día 3	1	1	1	1	1-2	0-1	0
Día 7	0-1	1	1	1	1-2	0-1	0

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de 1-aza-3,7-dioxabicyclo(3,3,0)octano de fórmula general(I)



Con el significado

R^1, R^2, R^3, R^4 radicales independientes uno de otro, que en un compuesto de fórmula general $R^1-C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$ pueden ser un aldehído o una cetona aromáticos, donde R^1 y R^2 o R^3 y R^4 no pueden ser un átomo de hidrógeno al mismo tiempo,

R^6 H, alquilo que puede ser sustituido por uno o dos grupos hidroxilo y/o por un grupo amino y/o en el cual se pueden sustituir hasta 6 grupos $-CH_2$ no colindantes por $-O-$,

R^5, R^7 independientemente uno de otro, H ó C_{1-6} -alquilo,

O bien mezclas de estos compuestos, de manera que

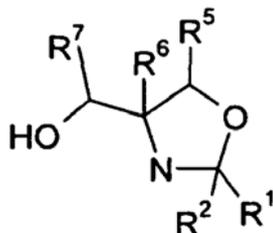
la cetona se elige del grupo compuesto por Buccoxime; iso jasmona; metil-beta-naftil-cetona; almizcle de indanona; Tonalid/almizcle plus; alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, damarosa, metil-dihidrojasmonato, mentona, carvona, alcanfor, fenchona, alfa-ionona, Beta-ionona, dihidro-beta-ionona, gamma-metil denominada ionona, fleuramona, dihidrojasmona, cis-jasmona, Iso-E-Super, metil-cedrenil-cetona o metil-cedrilona, acetofenona, Metil-acetofenona, para-metoxi-acetofenona, metil-beta-naftil-cetona, bencil-acetona, benzofenona, para-hidroxi-fenilbutanona, cetona de apio o livescona, 6-Isopropildecahidro-2-naftona, Dimetil-octenona, Frescomenta, 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, dulcinil o casiona, gelsona, hexalona, isociclemon E, ciclocitrona metílica, metil-cetona de lavanda, orivon, para-terc-butil-ciclohexanona, verdona, delfona, muscona, Neobutenona, plicatona, velutona, 2,4,4,7-Tetrametil-oct-8-en-3-ona, tetramerano, hedlona, y mezclas de los mismos. Se pueden elegir preferiblemente las cetonas procedentes de alfa-damascona, delta-Damascona, iso-damascona, carvona, gamma-metil-ionona, iso-E-super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta-damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, metil-cedritona, hediona y mezclas de los mismos, y donde el aldehído se elige entre el melonal, triplal, ligustral, adoxal; anisalaldehído; cimial; etil vainillina; florhidral; helional; heliotropina; hidroxicitronelal; coavona; aldehído láurico; liral; metil nonil acetaldehído; p, t- bucinal; fenil acetaldehído; aldehído undecilénico; vanillina; 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amil cinámico, 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído, 3-(4-terc-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-octenyl)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbencilaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, aldehído decílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-(tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-deciliden-8)-butanal, octahidro-4,7-metano-1H-indencarboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa, alfa-dimetil hidrocinalaldehído, alfa-metil-3,4-(metilendioxi)-hidrocinalaldehído, 3,4-metilendioxi-benzaldehído, aldehído alfa-n-hexil cinámico, m-cimeno-7-carboxaldehído, alfa-metil fenil acetaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-carboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetil ciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 7-metoxi-3,7-dimetil-octan-1-al, 2-metil undecanal, 2-metil decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-tertbutil)propanal, aldehído dihidrocínámico, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 5 ó 6 metoxihexahidro-4,7-metanoindan-1 ó 2- carboxaldehído, 3,7-dimetil-octan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxi benzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-ciclohexencarboxaldehído, 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, aldehído orto-metoxicinámico, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexen carboxaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, fenoxiacetaldehído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, aldehído de peonía (6,10-dimetil-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), hexahidro-4,7-metanoindan-1-carboxaldehído, 2-metil octanal, alfa-metil-4-(1-metiletil) benceno acetaldehído, 6,6-dimetil-2-norpinen-2-propionaldehído, para-metil fenoxiacetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetil hexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonil acetaldehído, 1-p-menteno-q-carboxaldehído, citral, o mezclas de los mismos, lilial, citral, 1-decanal, florhidral, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído.

2. Compuesto conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** existen como máximo radicales R^1 y R^2 o bien R^3 y R^4 en uno de los elementos estructurales $-CR^1R^2$ o bien $-CR^3R^4$, que equivalen a una cetona

aromática en un compuesto de fórmula general $R^1C(=O)-R^2$ o bien $R^3-C(=O)-R^4$.

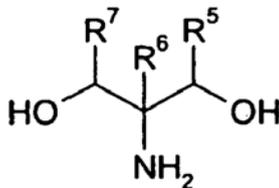
3. Compuesto conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, **que se caracteriza por que** R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 equivalen a un hidrógeno y R^1 y R^3 corresponden respectivamente a un radical hidrocarbonado C_{4-24} .

4. Mezcla de compuestos de fórmula general (I) conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 y compuestos de fórmula general (II)



con los significados anteriormente mencionados para R^1 , R^2 , R^5 , R^6 y R^7 .

5. Método para la fabricación de compuestos conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o mezclas conforme a la reivindicación 4 mediante la reacción de los compuestos de fórmula general (III)



con compuestos de fórmulas generales $R^1-C(=O)-R^2$ y $R^3-C(=O)-R^4$ al cerrarse el anillo.

6. Utilización de compuestos conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o mezclas conforme a la reivindicación 4 como pro-fragancias.

7. Utilización conforme a la reivindicación 6, **que se caracteriza por que** los compuestos liberan aldehídos de sustancias aromáticas como sustancias aromáticas.

8. Utilización conforme a la reivindicación 6, **que se caracteriza por que** los compuestos liberan cetonas de sustancias aromáticas como sustancias aromáticas.

9. Utilización conforme a una de las reivindicaciones anteriores 6 hasta 8, **que se caracteriza por que** se emplean los compuestos junto con otras sustancias aromáticas.

10. Utilización conforme a una de las reivindicaciones anteriores 6 hasta 9 en medios de lavado o limpieza, detergentes y cosméticos.

11. Medios de lavado o limpieza, detergentes o cosméticos, que contienen compuestos conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o bien mezclas conforme a la reivindicación 4.

12. Medios de lavado o limpieza, detergentes o cosméticos, conforme a la reivindicación 11, **que se caracterizan por que** el compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo (3,3,0)octano o mezclas de los mismos en cantidades inferiores al 5% en peso, preferiblemente inferiores al 2% en peso, en particular inferiores al 1% en peso, respecto a la cantidad total del medio, se encuentran contenidas en el mismo.

13. Medios de lavado o limpieza, detergentes o cosméticos, conforme a una de las reivindicaciones 11 ó 12, **que se caracterizan por que** se trata de fórmulas sólidas, líquidas o en forma de gel.

14. Medios de lavado o limpieza, conforme a la reivindicación 13, **que se caracterizan por que** en el caso de fórmulas sólidas se trata de polvo, granulado, comprimidos o tabletas y en el caso de fórmulas líquidas se trata de soluciones, emulsiones o dispersiones.

15. Medios de lavado o limpieza, conforme a una de las reivindicaciones 11 hasta 14, **que se caracterizan por que** se trata de detergentes del grupo de los detergentes líquidos o en forma de gel para superficies duras, en particular de los llamados detergentes de uso general, limpiacristales, limpia hogares o detergentes para

pavimentos, así como formas especiales de este tipo de detergentes entre las que destacan las formas ácidas o alcalinas de limpiadores de uso general como limpiacristales con el llamado efecto anti lluvia.

- 5 **16.** Medio cosmético conforme a una de las reivindicaciones anteriores 11 hasta 13, **que se caracteriza por que** se trata de un preparado acuoso, que contiene principios activos de actividad en la superficie y en particular adecuado para el tratamiento de fibras de queratina, especialmente el cabello masculino o para el tratamiento de la piel.
- 10 **17.** Medio cosmético conforme a una de las reivindicaciones anteriores 11 hasta 13, **que se caracteriza por que** se trata de un medio que influye en el olor corporal, en particular de un medio desodorante.
- 15 **18.** Procedimiento para alargar la sensación aromática de los detergentes o medios de lavado, de los suavizantes o cosméticos o de las superficies sólidas tratados con éstos, **que se caracteriza por que** incorpora o añade compuestos a los medios de lavado o detergentes, suavizantes o cosméticos conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o bien mezclas de los mismos conforme a la reivindicación 4.
- 19.** Procedimiento conforme a la reivindicación 18, donde la sustancia aromática es liberada de nuevo por hidrólisis.