

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 630**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2012 PCT/EP2012/055045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO2012130701**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12710720 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2691504**

54 Título: **Agentes de lavado o de limpieza con fragancias modificadas**

30 Prioridad:

**29.03.2011 DE 102011006315**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.04.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG&CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MEINE, GEORG;  
EUTEBACH, ANDREA;  
SONNENSCHNEIN, FRANK;  
BUNN, RALF;  
GABRIEL, SEBASTIAN;  
SMYREK, HUBERT;  
MATERNE, MANUELA y  
RITTLER, FRANK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Marta**

ES 2 609 630 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

Agentes de lavado o de limpieza con fragancias modificadas

5 La presente invención se refiere al campo de los agentes de lavado o de limpieza. La invención se refiere, en particular, a los agentes de lavado o de limpieza que comprenden productos de reacción de óxidos de metal y fragancias. Además se refiere a un procedimiento para la preparación de agentes de lavado o de limpieza así como a un procedimiento de lavado o de limpieza, a un procedimiento para la fijación de fragancias sobre superficies duras y/o textiles y, además, a un procedimiento para la liberación dirigida de olor sobre superficies duras y/o textiles.

10 En relación con la aplicación de agentes de lavado o de limpieza, por norma general los consumidores desean no solo un efecto primario, que consiste en un poder de lavado o de limpieza, sino que habitualmente se espera también un efecto adicional que consiste, por norma general, en la generación de un buen olor sobre los sustratos de destino, tales como, por ejemplo, materiales textiles. Con este fin, habitualmente se perfuman los agentes de lavado o de limpieza.

15 Para perfumar los agentes de lavado o de limpieza se pueden incorporar fragancias directamente en los agentes correspondientes. Como alternativa, son habituales técnicas que protegen las fragancias. Por ejemplo, se pueden emplear fragancias encapsuladas. Por ejemplo, en el documento DE 102008031212 A1 se describen agentes de lavado o de limpieza que contienen microcápsulas que contienen fragancia. Además se ha establecido el empleo de los denominados precursores de fragancia. El principio funcional de compuestos precursores de fragancia por norma general se basa en convertir fragancias en compuestos que no causan una impresión directa de olor, pero que en respuesta a un determinado estímulo, por ejemplo, la acción de calor o ácido, pueden liberar la fragancia original y, por tanto, tienen actividad fragante. Por ejemplo, se conocen precursores de fragancia a base de oxazolidina. Estos se describen en el documento alemán abierto a inspección pública DE 10 2006 003 092 A1. En el caso de los precursores de fragancia descritos allí se trata de derivados de oxazolidina bicíclicos de cetonas o aldehídos fragantes tales como, por ejemplo, decanal, que pueden liberar con la hidrólisis los aldehídos o las cetonas fragantes.

20 Son precursores de fragancia conocidos, por ejemplo, también los ésteres de ácido silícico. Estos se describen en el documento alemán abierto a inspección pública DE 198 41 147 A1. Estos ésteres de ácido silícico contienen los restos de alcoholes de sustancia aromática tales como, por ejemplo, octan-1-ol y son adecuados para perfumar agentes de lavado y de limpieza, ya que liberan los alcoholes fragantes durante la hidrólisis.

25 En el documento DE 103 37 198 A1 se describe un adsorbato de un granulado a base de dióxido de silicio preparado de forma pirógena y aromas. Se describe también un aroma que contiene un granulado a base de dióxido de silicio preparado de forma pirógena.

30 En el documento JP2004180979A se describe un desodorante antibacteriano que comprende partículas coloidales de óxido inorgánico, tal como en particular  $TiO_2$ , con una carga superficial negativa, a las que están adheridos componentes metálicos tales como, en particular, plata o cinc, en mezcla con fragancias. No obstante, allí no se describen agentes de lavado o de limpieza.

35 El documento DE10212121A1 describe un procedimiento para la preparación de nanodispersiones de óxido de cinc que presentan un contenido de constituyentes halogenados de menos del 5 % en peso. No se establece una relación con fragancias.

40 En el documento WO 2008/077239 A2 se describen nanocápsulas con estructura de núcleo-envuelta, comprendiendo la envuelta al menos un óxido de metal. El material de núcleo puede comprender fragancias.

45 En el documento WO 2009/103651 A2 se describen composiciones para el cuidado corporal que comprenden nanopartículas catiónicas, a cuya superficie están unidos sustituyentes orgánicos que presentan al menos un grupo catiónico. No se describen agentes de lavado o de limpieza.

50 En el documento WO 2008/112826 A1 se describen composiciones que incluyen redes poliméricas, siendo los polímeros micro- o nanoporosos. Las composiciones pueden contener perfumes.

55 En el documento DE 10 2008 052 678 A1 se describen nanopartículas que contienen núcleos de un material inorgánico, al menos una capa intermedia que comprende grupos silano y al menos una capa externa que comprende polioxialquilenmonoaminas.

60 En el documento WO 2010/076803 A2 se describe un sistema multicomponente en el que al menos un componente comprende una sustancia activa que está revestida con un óxido de metal. No se describen agentes de lavado o de limpieza.

65

El objetivo de la presente invención consistía en facilitar un agente de lavado o de limpieza que posibilitase la generación de un buen olor sobre los sustratos tratados con el mismo.

5 Este objetivo se resuelve mediante el objeto de la invención. A este respecto se trata de un agente de lavado o de limpieza que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, tal como se define en las reivindicaciones.

10 "Fragancias" es la denominación para compuestos químicos con olor que desencadenan en el ser humano una sensación de olor preferentemente agradable y que se usan, por tanto, para perfumar o aromatizar artículos técnicos y sanitarios, jabones, agentes para el cuidado corporal, agentes de lavado, agentes de limpieza y similares. El término "fragancia" y la expresión "sustancia aromática" se han de entender como sinónimos en el sentido de la presente invención.

15 Los óxidos de metal son compuestos químicos de un metal con oxígeno.

En el sentido de la presente invención se denominan "productos de reacción de fragancias con óxidos de metal" a los productos que se dan al mezclar o al poner en contacto los materiales de partida, es decir, las fragancias y los óxidos de metal, en particular en solución o suspensión, mediante su interacción. A este respecto se puede producir en particular la configuración de compuestos de coordinación. Asimismo se puede producir la adsorción o acumulación de las fragancias sobre la superficie de los óxidos de metal. Como consecuencia de la interacción entre las fragancias y los óxidos de metal se da una modificación de las fragancias que, de forma sorprendente, conduce a claras ventajas al aromatizar objetos, en particular materiales textiles, en comparación con fragancias que no se han llevado a interacción con óxidos de metal. Estas ventajas se describirán todavía con más detalle más adelante. Los productos de reacción se pueden obtener en particular al ponerse en solución o dispersarse los óxidos de metal y las fragancias conjuntamente, dado el caso con aporte de energía térmica.

20 También es posible, aunque es menor preferente, que el óxido de metal se incorpore como solución o dispersión directamente en el producto de destino, por ejemplo, un agente de lavado líquido y que se añadan posteriormente las fragancias o los aceites de perfume, de tal manera que los productos de reacción no se forman hasta estar en el producto de destino, por ejemplo, un agente de lavado líquido. Esta forma de proceder es básicamente posible, aunque es menos preferente, ya que en este caso se pueden producir reacciones secundarias y, en función del producto de destino, puede darse solo una interacción limitada entre las fragancias y los óxidos de metal, de tal manera que queda, por norma general, claramente reducida la eficiencia de la interacción. Por tanto, se prefiere en particular preparar en una etapa independiente en primer lugar un producto de reacción de fragancias y óxidos de metal y añadir este producto de reacción preparado por separado después al producto de destino, por ejemplo, un agente de lavado. Con este fin, preferentemente se prepara en primer lugar una solución o dispersión a partir de los materiales de partida y esta mezcla se agita ventajosamente a lo largo de un periodo de tiempo de al menos 1 minuto a temperatura ambiente (21 °C). Preferentemente se puede aportar también energía térmica, por ejemplo, mediante calentamiento a 60 °C.

30 Por tanto, se corresponde con una forma de realización particularmente preferente de la invención preparar los productos de reacción de acuerdo con la invención antes de la adición al agente de lavado o de limpieza y añadirlos entonces al agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención.

45 Básicamente se puede elegir libremente el tamaño de partícula de los óxidos de metal empleados. No obstante, se prefiere que los óxidos de metal presenten tamaños de partícula  $\leq 1000 \mu\text{m}$ , ventajosamente  $\leq 500 \mu\text{m}$ , de forma más ventajosa  $\leq 100 \mu\text{m}$ , preferentemente  $\leq 1 \mu\text{m}$ , en particular  $\leq 0,1 \mu\text{m}$ . Un posible límite inferior del tamaño de partícula puede encontrarse, por ejemplo, en 1 nm o 10 nm.

50 Con la expresión del tamaño de partícula se quiere decir en el presente documento la mayor extensión longitudinal de la partícula individual. El experto en la materia puede efectuar de varias maneras la determinación del tamaño de partícula. La determinación del tamaño de partícula se puede realizar preferentemente mediante métodos ópticos en función del tamaño de partícula recurriendo a la microscopía óptica o microscopía electrónica.

55 De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se pueden emplear en particular también nanopartículas de óxido de metal, es decir, partículas de óxidos de metal cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de 1 nm a 100 nm para llegar, mediante su reacción con fragancias, a los productos de reacción de acuerdo con la invención. La síntesis de nanopartículas de óxido de metal como tales, por ejemplo, de nanopartículas de óxido de cinc, nanopartículas de óxido de hierro, nanopartículas de óxido de estaño, nanopartículas de dióxido de circonio o nanopartículas de óxido de aluminio, es insustancial. Por norma general, las nanopartículas de óxido de metal se generan en un proceso de sol-gel. Para esto, por norma general se disponen los materiales de partida, la mayoría de las veces alcoholatos de metal, en primer lugar en forma disuelta de forma homogénea en medio acuoso. En la primera etapa de reacción, los alcoholatos de metal hidrolizan con escisión de alcohol. Las moléculas resultantes después policondensan con escisión de agua, de tal manera que con una elección adecuada de las condiciones de reacción se producen partículas de sol inorgánicas con tamaño en el

intervalo nanométrico. En la bibliografía está descrito de manera detallada el procedimiento de síntesis de sol-gel, véase, por ejemplo, Schmidt, Chem. Unserer Zeit, (2001) 35(3), 176.

5 El agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención posibilita la generación de un buen olor sobre los sustratos tratados con el mismo. Pero la invención conlleva algunas ventajas adicionales. Una ventaja importante consiste en que la invención posibilita un efecto fragante mediante rehumectación. Esto quiere decir que los objetos  
10 tratados con el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, por ejemplo, materiales textiles, después de su secado distribuyen sorprendentemente de nuevo un olor particularmente intenso cuando se vuelven a humedecer. Este efecto es ventajoso para muchos procesos cotidianos. Por ejemplo, una toalla lavada con el agente  
15 de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención al secar, por ejemplo, vajilla o el cuerpo humano, gracias a la humedad absorbida despliega un efecto fragante. Por ejemplo, sobre ropa interior correspondiente, por ejemplo, una camiseta interior, se puede desencadenar un nuevo efecto fragante por la humedad corporal. Este efecto, es decir, una nueva distribución de buen olor después de la rehumectación, no aparece en el caso del uso de agentes de lavado o de limpieza habituales, es decir, habitualmente no se espera que una toalla distribuya olor en cuanto se vuelva a humedecer.

Otra ventaja radica en la mejora de la capacidad de aplicación de fragancias de soluciones acuosas que preferentemente contienen tensioactivos sobre los objetos tratados, tales como en particular materiales textiles. Esto se refiere no solo a las fragancias incorporadas a través de los productos de reacción de acuerdo con la invención, sino que de ello se benefician también las demás fragancias que no se introducen en el sistema a través de los productos de reacción de acuerdo con la invención. Esto posibilita una eficiencia mejorada en el caso del empleo de fragancias. Otra ventaja radica en la fijación mejorada de fragancias a superficies blandas y duras, tales como por ejemplo materiales textiles, piel y cabello o superficies duras. Con fijación mejorada se quiere decir en el presente documento una adherencia mejorada, es decir, más intensa de las fragancias ya aplicadas sobre los objetos.  
25 Además, con la liberación de fragancias de los productos de reacción aplicados sobre los objetos tratados es posible que otros componentes, en particular, componentes de mal olor, se unan al óxido de metal. Los compuestos de mal olor son compuestos volátiles con grupos cacosmóforos, por ejemplo, derivados de amina y derivados de azufre. Con ello, la presente invención puede dar no solo una liberación dirigida de olores, sino también una absorción y, por lo tanto, reducción de malos olores.

30 En el marco de la invención, los óxidos de metal se seleccionan de ZnO, CeO<sub>2</sub> y/o SnO<sub>2</sub>. Los mismos dan ventajas de olor particularmente ventajosas, en particular en vista de la liberación de olor descrita mediante rehumectación.

35 Básicamente, en el marco de la invención las fragancias que se pueden utilizar, que afectan a los productos de reacción de acuerdo con la invención, se pueden seleccionar libremente. Son fragancias preferentes las que pueden hacer de donadores de pares de electrones, es decir, las moléculas que pueden poner a disposición un par de electrones libres para la unión con un ácido de Lewis.

40 Se corresponde con una forma de realización preferente de la invención que las fragancias que afectan a los productos de reacción de acuerdo con la invención se seleccionen de dihidromircenol (número de CAS: 18479-58-8), acedilo (número de CAS: 5413-60-5), propidilo (número de CAS: 17511-60-3), triplal (número de CAS: 68039-49-6), acetato de hexilo, acetato de 2-terc-butilciclohexilo, acetato de 4-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de terpinilo (número de CAS 8007-35-0), brasilato de etileno (número de CAS 105-95-3), applelide (número de CAS: 478695-70-4), lillial, ciclamenaldehído (número de CAS: 103-95-7), ciclogalbanato (número de CAS: 68901-15-5), glicolato de alilamilo (número de CAS: 67634-00-8), butirato de etil-2-metilo (número de CAS: 7452-79-1), acetato de amilo, 2-metil undecanal, decanal, dihidroflorifona (número de CAS: 71048-82-3), florhidral (número de CAS: 125109-85-5), limoneno, undecarvertol (número de CAS: 81782-77-6), salicilato de amilo (número de CAS: 2050-08-0), cashmeran (número de CAS: 33704-61-9), alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona y/o damascenona.

50 El óxido de metal empleado de acuerdo con la invención está dopado con nanopartículas de metal con dimensiones ≤ 100 nm, preferentemente ≤ 10 nm, en particular nanopartículas de oro, plata, platino, paladio y/o hierro.

55 La preparación de nanopartículas de metal se conoce por la bibliografía. Se puede obtener una compilación de procedimientos de síntesis, por ejemplo, en Reddy, V. R., Synlett, (2006) 11, 1791. Se pueden producir nanopartículas de metal por norma general a través del procedimiento de reducción. Habitualmente están presentes sales de metal como materiales de partida en primer lugar en forma disuelta de manera homogénea en medios acuosos u orgánicos. Después se forman gérmenes de metal finísimos mediante adición por mezcla de un reductor. Las nanopartículas se estabilizan por norma general mediante ligandos adecuados para evitar una agregación de las nanopartículas. El dopaje del óxido de metal empleado de acuerdo con la invención con nanopartículas de metal se realiza preferentemente mediante mezcla de las nanopartículas de metal con el óxido de metal que se va a dopar, en particular en medios acuosos u orgánicos.

65 La cantidad del óxido de metal incorporado a través del producto de reacción de acuerdo con la invención en el agente de lavado o de limpieza básicamente se puede elegir libremente.

En caso de que la cantidad del óxido de metal contenido, incorporado preferentemente a través del producto de reacción de acuerdo con la invención en el agente de lavado o de limpieza ascienda a del 0,00001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, en relación con todo el agente de lavado o de limpieza, entonces existe una forma de realización preferente de la invención.

5 La cantidad de las fragancias contenidas en el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención básicamente se puede elegir libremente y se rige preferentemente por el fin de uso del correspondiente agente. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la cantidad de las fragancias contenidas asciende a del 0,00001 al 80 % en peso, preferentemente del 0,01 al 15 % en peso, en relación con todo el agente de lavado o de limpieza.

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención contiene del 0,0001 al 95 % en peso, preferentemente del 0,01 al 40 % en peso de tensioactivos.

15 Se pueden realizar contenidos particularmente altos de tensioactivos, por ejemplo, en jabones de baño (jabones en trozos).

Un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención particularmente preferente contiene

- 20 (i) del 0,00001 al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso de óxido de metal que se ha incorporado preferentemente a través del producto de reacción de acuerdo con la invención en el agente de lavado o de limpieza,
- (ii) del 0,00001 al 80 % en peso, preferentemente del 0,01 al 15 % en peso de fragancias,
- 25 (iii) del 0,0001 al 95 % en peso, preferentemente del 0,01 al 40 de tensioactivos,

% en peso en relación con todo el agente.

Aparte pueden estar contenidos otros ingredientes habituales de agentes de lavado o de limpieza.

30 Para la preparación de los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, de acuerdo con una forma de realización preferente, en primer lugar se produce el producto de reacción de acuerdo con la invención y entonces se incorpora el mismo en la matriz de agente de lavado o de limpieza. Como alternativa se puede incorporar en primer lugar el producto de óxido de metal en el producto y después se puede añadir el aceite de perfume o sus componentes individuales. No obstante, esto es menos preferente, ya que este tipo de reacción es menos eficaz y también conlleva reacciones secundarias.

35 Por consiguiente, otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un agente de lavado o de limpieza en el que se produce un producto de reacción de fragancias con óxidos de metal y se combina este producto de reacción con la matriz de agente de lavado o de limpieza. En relación con el producto de reacción se cumplen las explicaciones que se han realizado anteriormente.

40 Otro objeto de la invención es un procedimiento de lavado o de limpieza en el que se ponen en contacto superficies duras y/o textiles con un líquido de tratamiento que contiene un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención. La ventaja de este procedimiento radica, entre otras cosas, en que las superficies tratadas de este modo despliegan, después de la rehumectación, un olor agradable, de tal manera que se posibilita una liberación dirigida de olor.

45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fijación de fragancias sobre superficies duras y/o textiles en el que se trata la superficie con un líquido de tratamiento acuoso que preferentemente contiene tensioactivo, que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, tal como se ha definido anteriormente, a lo largo de un periodo de tiempo de 5 segundos a 300 minutos a una temperatura por debajo de 95 °C.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la liberación dirigida de olor sobre superficies duras y/o textiles, en el que

- 55 (a) se trata la superficie con un líquido de tratamiento acuoso que contiene preferentemente tensioactivo, que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, tal como se ha definido anteriormente, a lo largo de un periodo de tiempo de 5 segundos a 300 minutos a una temperatura por debajo de 95 °C,
- (b) se deja secar la superficie tratada y en un momento posterior
- 60 (c) mediante aporte de humedad se causa una liberación de olor.

A continuación se explican en parte con más detalle otros ingredientes opcionales de los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención. Se aclara que la expresión agentes de lavado o de limpieza en el sentido de la invención comprende también los agentes de tratamiento posterior. A estos pertenecen en particular los suavizantes, los desinfectantes así como los paños de secadora (los denominados *dryer-sheets*), pero también los eliminadores de olores de materiales textiles así como agua de planchado.

Los correspondientes agentes contienen preferentemente los constituyentes habituales para la correspondiente categoría de productos. Por ejemplo, un desinfectante contiene habitualmente principios activos que pueden, en función del caso particular, destruir un amplio espectro de organismos de virus, bacterias, hongos. Tales principios activos, tales como, por ejemplo, cloruro de alquibencildimetilamonio, en sí son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, los suavizantes contienen principios activos suavizantes, por norma general tensioactivos catiónicos, preferentemente esterquats, es decir, compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos que contienen en cada caso un grupo éster como un denominado punto de rotura controlada para una degradación biológica más sencilla. Como eliminadores de olores de materiales textiles se denominan en particular agentes de cuidado para la pulverización en materiales textiles en el hogar, para absorber moléculas volátiles de olor desagradable y enmascararlas cubriendo con olores agradables. Para la absorción se usan en eliminadores de olores de materiales textiles habituales, por ejemplo, ciclodextrinas. Los paños de secadora están previstos para la aplicación en la secadora de ropa. Se trata de paños sobre los que están aplicadas determinadas sustancias activas, de tal manera que los materiales textiles se arrugan menos y no se cargan electrostáticamente con tanta facilidad.

A los agentes más preferentes en el sentido de la invención pertenecen los agentes de lavado así como los suavizantes así como los agentes de limpieza para superficies duras.

Preferentemente, los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, aparte del producto de reacción de acuerdo con la invención, contienen al menos un, preferentemente varios componentes activos, en particular componentes con actividad de lavado, cuidado y/o limpieza, seleccionados ventajosamente del grupo que comprende tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos no iónicos, agentes de acidificación, agentes de alcalinización, compuestos antiarrugas, sustancias antibacterianas, antioxidantes, agentes antirredeposición, antiestáticos, sustancias de soporte (adyuvantes), agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, estabilizantes de blanqueo, catalizadores de blanqueo, coadyuvantes del planchado, fragancias, agentes que evitan el encogimiento, electrolitos, enzimas, agentes de protección del color, colorantes, inhibidores de la transferencia de color, agentes fluorescentes, fungicidas, germicidas, sustancias que complejan olores, hidrótopos, agentes de aclarado, complejantes, conservantes, inhibidores de la corrosión, iluminadores ópticos, agentes que otorgan brillo perla, agentes de ajuste del pH, agentes de fobización e impregnación, polímeros, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento, inhibidores de espuma, filosilicatos, sustancias que rechazan la suciedad, agentes protectores de plata, aceites de silicona, sustancias de protección UV, reguladores de la viscosidad, espesantes, inhibidores de decoloración, inhibidores de agrisado, vitaminas y/o principios activos de avivaje.

Las cantidades de los otros posibles ingredientes en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se rigen, en cada caso, por el fin de uso de los correspondientes agentes y el experto en la materia básicamente está familiarizado con los órdenes de magnitudes de las cantidades que se deben emplear de los ingredientes opcionales o puede obtener los mismos de la correspondiente bibliografía técnica.

En función del fin de uso de los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se seleccionará, por ejemplo, el contenido de tensioactivo mayor o menor. Habitualmente, por ejemplo, el contenido de tensioactivo, por ejemplo, de agentes de lavado se encuentra entre por ejemplo el 5 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso y en particular entre el 15 y el 25 % en peso, mientras que agentes de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla contienen habitualmente entre, por ejemplo, el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 7,5 % en peso y en particular entre el 1 y el 5 % en peso de tensioactivos.

Los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener preferentemente tensioactivos, considerándose en particular tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas, pero también tensioactivos catiónicos.

A los tensioactivos no iónicos utilizables opcionalmente pertenecen los alcoxilatos, en especial los etoxilatos y/o propoxilatos de alcoholes saturados o mono- o poliinsaturados, lineales o ramificados, con 10 a 22 átomos de C, preferentemente 12 a 18 átomos de C. El grado de alcoxilación de los alcoholes se encuentra a este respecto por regla general entre 1 y 20, preferentemente entre 3 y 10. Pueden prepararse de manera conocida mediante reacción de los correspondientes alcoholes con los correspondientes óxidos de alquileo. En especial son apropiados los derivados de los alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, en especial los así llamados oxolalcoholes, para la preparación de alcoxilatos utilizables. Pueden utilizarse, de acuerdo con ello, los alcoxilatos, en especial etoxilatos, de alcoholes primarios con restos lineales, en especial dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Además de eso pueden utilizarse los productos de alcoxilación correspondientes de alquilaminas, dioles vecinales y amidas de ácidos carboxílicos, que con respecto a la parte alquílica corresponden con los alcoholes citados. También se contemplan los productos de inserción de óxido de etileno y/u óxido de propileno de ésteres alquílicos de ácidos grasos así como polihidroxiamidas de ácidos grasos.

Son alcoxilatos particularmente preferente los que se obtienen mediante etoxilación de alcoholes primarios lineales, en particular mediante etoxilación de alcoholes primarios lineales correspondientes con longitudes de cadena de C14 y C15.

Son otros alcoxilatos particularmente preferentes los que se obtienen mediante etoxilación de alcoholes primarios ramificados, en particular mediante etoxilación de alcoholes primarios ramificados correspondientes con 11 a 36 átomos de carbono y, en promedio, de 0,7 a 3,0 ramificaciones por molécula, ramificaciones que comprenden ramificaciones de metilo y etilo. Tales alcoxilatos se describen en el documento US 7.871.973 B1.

Para el lavado a bajas temperaturas son adecuados en particular tensioactivos a base de 2-propilheptanol, en particular sulfatos, etoxilatos así como etersulfatos derivados de los mismos. A este respecto se prefieren en particular los etoxilatos basados en 2-propilheptanol, en particular mezclados con etoxilatos de alcohol graso C16/C18. También son ventajosos tensioactivos a base de isotridecanol, en particular los etoxilatos basados en isotridecanol.

Los denominados alquilpoliglucósidos apropiados para la introducción opcional en los agentes de acuerdo con la invención son compuestos de la fórmula general  $(G)_n-OR^8$ , en la que  $R^8$  representa un resto alquilo o alquenilo con 8 a 22 átomos de C, G una unidad de glucosa y n un número entre 1 y 10. En el componente glucósido  $(G)_n$  se trata de oligómeros o polímeros de monómeros de aldosa o cetosa de origen natural, a los que pertenecen en especial glucosa, manosa, fructosa, galactosa, talosa, gulosa, altrosa, alosa, idosa, ribosa, arabinosa, xilosa y lixosa. Los oligómeros formados por monómeros unidos por enlace glucosídico de este tipo se caracterizan además de por el tipo de los azúcares contenidos en ellos por su número, el así llamado grado de oligomerización. El grado de oligomerización n como magnitud que se debe determinar analíticamente toma valores fraccionarios en general; se encuentra en valores entre 1 y 10, en los glucósidos utilizados preferentemente por debajo de un valor de 1,5, en especial entre 1,2 y 1,4. Una unidad de monómero preferida es, debido a la buena disponibilidad, la glucosa. La parte de alquilo o alquenilo  $R^8$  de los glucósidos preferentemente procede igualmente de derivados fácilmente accesibles de materias primas renovables, en especial de alcoholes grasos, aunque también pueden utilizarse sus isómeros de cadena ramificada, en especial los así llamados oxoalcoholes, para la preparación de glucósidos utilizables. Son utilizables, de acuerdo con ello, en especial los alcoholes primarios con restos lineales octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo u octadecilo así como sus mezclas. Alquilglucósidos especialmente preferidos contienen un resto alquilico de grasa de coco, es decir, mezclas con esencialmente  $R^8$ =dodecilo y  $R^8$ =tetradecilo.

El tensioactivo no iónico está contenido opcionalmente en agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 % en peso al 30 % en peso, en especial del 1 % en peso al 25 % en peso, % en peso referido al agente de lavado o de limpieza en su conjunto.

Los agentes de lavado o de limpieza pueden, en lugar de ello o adicionalmente, contener otros tensioactivos opcionales más, preferentemente tensioactivos aniónicos.

Preferentemente están contenidos opcionalmente tensioactivos aniónicos de tipo sulfato o sulfonato en cantidades de preferentemente no más del 30 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 18 % en peso, cada uno referido al conjunto del agente de lavado o de limpieza. Como tensioactivos aniónicos especialmente apropiados para la utilización en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se pueden nombrar sulfatos de alquilo y/o alquenilo con 8 a 22 átomos de C que llevan un ion amonio sustituido con un metal alcalino, amonio o alquilo o hidroxialquilo como contraión. Se prefieren los derivados de los alcoholes grasos con en especial 12 a 18 átomos de C y sus análogos ramificados, los así llamados oxoalcoholes. Los sulfatos de alquilo y alquenilo pueden prepararse de manera conocida mediante reacción del componente alcohólico correspondiente con un reactivo de sulfatación habitual, en especial trióxido de azufre o ácido clorosulfónico, y a continuación neutralización con bases de amonio sustituidas con un metal alcalino, amonio o alquilo o hidroxialquilo. Sulfatos de alquilo y/o alquenilo de este tipo están contenidos opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza preferentemente en cantidades del 0,1 % en peso al 20 % en peso, en especial del 0,5 % en peso al 18 % en peso.

A los tensioactivos utilizables de tipo sulfato pertenecen también los productos de alcoxilación sulfatados de los citados alcoholes, los así llamados etersulfatos. Preferentemente, los etersulfatos de este tipo contienen de 2 a 30, en especial 4 a 10 grupos etilenglicol por molécula. A los tensioactivos aniónicos utilizables de tipo sulfonato pertenecen los  $\alpha$ -sulfoésteres obtenibles mediante reacción de ésteres de ácido graso con trióxido de azufre y posterior neutralización, en especial los productos de sulfonación derivados de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C, preferentemente 12 a 18 átomos de C, y alcoholes lineales con 1 a 6 átomos de C, preferentemente 1 a 4 átomos de C así como los ácidos sulfograsos resultantes de la saponificación formal de los mismos.

Tensioactivos aniónicos utilizables opcionalmente de forma especialmente preferida son los alquilbencenosulfonatos, tales como por ejemplo dodecibencenosulfonato de sodio.

El tensioactivo aniónico está contenido opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 0,1 % en peso al 30 % en peso, en especial del 1 % en peso al 25 % en peso, % en peso referido al agente de lavado o de limpieza en su conjunto.

Como otros ingredientes tensioactivos utilizables opcionalmente de los agentes de lavado o de limpieza se contemplan los jabones, siendo apropiados jabones de ácido graso saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico así como jabones derivados de mezclas de ácidos grasos

naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, semilla de palma o sebo. En especial se prefieren aquellas mezclas de jabones que están compuestas hasta en un 50 % en peso al 100 % en peso de jabones de ácidos grasos saturados C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y en hasta un 50 % en peso de jabón de ácido oleico. Preferentemente está opcionalmente contenido jabón en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención en cantidades del 0,1 % en peso al 5 % en peso. En especial en agentes de lavado o de limpieza líquidos pueden estar sin embargo contenidas opcionalmente también cantidades más altas de jabón, de hasta el 20 % en peso.

También pueden estar contenidos opcionalmente tensioactivos catiónicos en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, particularmente en los agentes de tratamiento posterior de la ropa. Ejemplos de tensioactivos catiónicos son compuestos de amonio cuaternarios con preferentemente uno o en especial dos restos alquilo hidrófobos. Especialmente preferidos son los esterquats, es decir compuestos de amonio cuaternario con dos restos hidrófobos que contienen cada uno un grupo éster como denominado punto de ruptura controlada para una degradación biológica más fácil. Esterquats preferentemente utilizables son metosulfato de metil-N-(2-hidroxietil)-N,N-di(seboaciloxietil)amonio, metosulfato de bis-(palmitoiloxietil)-hidroxietil-metil-amonio, propanocloruro de 1,2-bis-[seboaciloxi]-3-trimetilamonio, metosulfato de N,N-dimetil-N,N-di(seboaciloxietil)amonio o metosulfato de metil-N,N-bis(estearoiloxietil)-N-(2-hidroxietil)amonio. Los tensioactivos catiónicos están contenidos en los agentes de acuerdo con la invención opcionalmente en cantidades de preferentemente el 0,05 al 20 % en peso, referidas al conjunto del agente. Son especialmente preferidas cantidades del 0,1 al 5 % en peso.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, en agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención están contenidos tensioactivos en una cantidad total de preferentemente el 5 % en peso al 50 % en peso, en especial del 8 % en peso al 30 % en peso. En especial en agentes de tratamiento posterior de la ropa se utilizan preferentemente hasta el 30 % en peso, en especial del 5 % en peso al 15 % en peso de tensioactivos, entre estos preferentemente por lo menos parcialmente tensioactivos catiónicos.

Un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención puede contener preferentemente al menos un soporte, preferentemente un soporte soluble en agua y/o insoluble en agua, orgánico y/o inorgánico. Se prefiere la utilización de soportes solubles en agua.

A las sustancias de soporte orgánicas solubles en agua pertenecen los ácidos policarboxílicos, en especial ácido cítrico y ácidos de azúcares, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos y poliméricos, en especial ácido metilglicindiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiaminotetraacético así como ácido poliaspártico, ácidos polifosfónicos, en especial ácido aminotris(metilenfosfónico), ácido etilendiaminotetrakis(metilenfosfónico) y ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, compuestos hidroxil poliméricos tales como dextrina así como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maleicos y polímeros mixtos de estos, que también pueden contener introducidas mediante polimerización pequeñas cantidades de sustancias polimerizables sin funcionalidad ácido carboxílico. Compuestos apropiados de esta clase, aun cuando menos preferidos, son copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos tales como éteres vinilmetílicos, éster vinílico, etileno, propileno y estireno, en los que la parte del ácido es de al menos el 50 % en peso.

Las sustancias de soporte orgánicas pueden estar contenidas deseablemente en cantidades de hasta el 40 % en peso, en especial de hasta el 25 % en peso y preferentemente del 1 % en peso al 8 % en peso en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención. Se utilizan cantidades cercanas al citado límite superior preferentemente en agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención en forma de pasta o líquidos, en especial que contienen agua. Los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención tales como, por ejemplo, suavizantes, pueden, en su caso, también estar libres de soporte orgánico.

Como materiales de soporte inorgánicos solubles en agua se contemplan en especial silicatos alcalinos y polifosfatos, preferentemente trifosfato de sodio. Como materiales de soporte inorgánicos insolubles en agua, dispersables en agua, se utilizan opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención en especial aluminosilicatos alcalinos cristalinos o amorfos, en cantidades de por ejemplo hasta el 50 % en peso, preferentemente no por encima del 40 % en peso y en agentes líquidos en especial del 1 % en peso al 5 % en peso. Entre estos se prefieren los aluminosilicatos de sodio cristalinos en calidad de agente de lavado, en especial zeolita A, P y en su caso X. Se utilizan opcionalmente cantidades cercanas al límite superior citado preferentemente en agentes particulados sólidos. Sustitutos o sustitutos parciales adecuados para el aluminosilicato mencionado son silicatos alcalinos cristalinos, que pueden encontrarse por separado o en mezcla con silicatos amorfos. Los silicatos alcalinos que pueden usarse en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención como adyuvantes presentan preferentemente una relación molar de óxido alcalino a SiO<sub>2</sub> por debajo de 0,95, en particular de 1:1,1 a 1:12 y pueden encontrarse de manera amorfa o cristalina. Se prefieren los silicatos alcalinos amorfos.

Además de eso se prefiere en el sentido de una forma de realización adicional utilizar en todo caso pequeñas cantidades de materiales de soporte insolubles en agua (tales como, por ejemplo, zeolita), por ejemplo en cantidades del 0-5 % en peso, por ejemplo del 0,1 al 2 % en peso, referidas al agente de lavado o de limpieza en su conjunto.

Las sustancias de soporte están opcionalmente contenidas en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de hasta el 60 % en peso, en especial del 5 % en peso al 40 % en peso. Los agentes de tratamiento posterior de la ropa de acuerdo con la invención, tales como por ejemplo suavizantes, están preferentemente libres de soporte inorgánico.

5 Como compuestos de peróxígeno utilizables opcionalmente se contemplan en especial perácidos orgánicos o sales perácidas de ácidos orgánicos, tales como ácido ftalimidopercaproico, ácido perbenzoico o sales del diácido diperdodecanoico, peróxido de hidrógeno y sales inorgánicas que ceden peróxido de hidrógeno en las condiciones de aplicación, tales como perborato, percarbonato y/o persulfato. Siempre que se deban emplear compuestos de peróxígeno sólidos, los mismos se pueden usar en forma de polvos o granulados que también pueden estar  
10 envueltos en principio de forma conocida. De manera especialmente preferida puede utilizarse percarbonato alcalino, perborato alcalino monohidrato o, en especial en agentes líquidos, peróxido de hidrógeno en forma de soluciones acuosas que contienen del 3 % en peso al 10 % en peso de peróxido de hidrógeno. En caso de que un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención contenga agente de blanqueo, tal como preferentemente compuestos de peróxígeno, estos están presentes en cantidades de preferentemente hasta el 50 %  
15 en peso, en especial del 5 % en peso al 30 % en peso. La adición opcional de cantidades reducidas de estabilizantes de agente de blanqueo conocidos tales como, por ejemplo, de fosfonatos, boratos o metaboratos y metasilicatos así como sales de magnesio tales como sulfato de magnesio puede ser apropiada.

20 Como activadores de blanqueo pueden utilizarse opcionalmente compuestos que en condiciones de perhidrólisis producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de C, en especial 2 a 4 átomos de C, y/o en su caso ácido perbenzoico sustituido. Son apropiadas sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o dado el caso grupos benzoílo sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliaciladas, en particular, tetraacetilendiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-  
25 2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidazidas, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en especial anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxílicos acilados, en especial triacetina, diacetato de etilenglicol, 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y enolésteres así como sorbitol y manitol acetilados o sus mezclas, derivados acilados de azúcares, en especial pentaacetilglucosa (PAG), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa así como glucamina y gluconolactona acetiladas, en su caso N-alquiladas, y/o lactamas N-aciladas, por ejemplo N-benzoilcaprolactama. Se utilizan de manera igualmente preferida acilacetales y acilactamas hidrófilamente sustituidos. También se pueden utilizar combinaciones de activadores de blanqueo convencionales. Activadores de blanqueo de este tipo pueden estar opcionalmente contenidos en el intervalo habitual de cantidades, preferentemente en cantidades del 1  
30 % en peso al 10 % en peso, en especial del 2 % en peso al 8 % en peso, referidas al conjunto del agente.

Como enzimas opcionalmente utilizables en los agentes de lavado o de limpieza se consideran particularmente aquellas de la clase de las proteasas, cutinasas, amilasas, pululaninas, hemicelulasas, celulasas, lipasas, oxidasas y peroxidasas así como sus mezclas. Son particularmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de hongos o bacterias tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*,  
40 *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* o *Pseudomonas cepacia*. Las enzimas usadas dado el caso pueden estar adsorbidas a sustancias de vehículo y/o incluidas en sustancias de envuelta para protegerlas frente a una inactivación prematura. Están contenidas opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades no por encima del 5 % en peso, en especial del 0,2 % en peso al 2 % en peso.

Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener opcionalmente como iluminadores ópticos por ejemplo derivados del ácido diaminoestilbenodisulfónico o sus sales de metal alcalino. Son adecuadas, por ejemplo, sales del ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilben-2,2'-disulfónico o compuestos estructurados del mismo modo 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 iluminadores del tipo de los difenilestirilos sustituidos, por ejemplo, las sales de metal alcalino del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo o 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. Se pueden usar también mezclas de los iluminadores que se han mencionado anteriormente.

55 A los inhibidores de espuma opcionalmente utilizables pertenecen, por ejemplo, organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, dado el caso silanizado así como ceras de parafina y sus mezclas con ácido silícico silanizado o alquilendiamidas de ácido digraso. Ventajosamente se pueden usar también mezclas de distintos inhibidores de espuma, por ejemplo, aquellos de siliconas, parafinas o ceras. Preferentemente, los inhibidores de espuma opcionales, en particular inhibidores de espuma que contienen silicona y/o parafina, están unidos a una sustancia soporte granular soluble o dispersable en agua. En particular, a este respecto se prefieren mezclas de ceras de parafina y biestearilendiamidas.

65 Adicionalmente, los agentes de lavado o de limpieza pueden contener también opcionalmente componentes que influyen positivamente en la lavabilidad del aceite y grasa de materiales textiles, los denominados principios activos de lavado facilitado. Este efecto se hace especialmente patente cuando se mancha un material textil que ya fue

lavado con anterioridad varias veces con un agente de lavado que contiene este componente disolvente de aceite y grasa. Entre los componentes disolventes de aceite y grasa preferidos cuentan, por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una parte de grupos metoxilo del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropoxilo del 1 al 15 % en peso, cada uno referido al éter de celulosa no iónico, así como los polímeros de ácido ftálico y/o ácido tereftálico conocidos del estado de la técnica o sus derivados con dioles monoméricos y/o poliméricos, en especial polímeros de etilentereftalatos y/o polietilenglicoltereftalatos o derivados modificados de modo aniónico y/o no iónico de los mismos.

Los agentes de lavado o de limpieza pueden contener opcionalmente también inhibidores de la transferencia del color, preferentemente en cantidades del 0,1 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 1 % en peso, que en una configuración preferida de la invención son polímeros de vinilpirrolidona, vinilimidazol, N-óxido de vinilpiridina o copolímeros de los mismos. Igualmente utilizables son polivinilpirrolidona, copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidona, copolímeros a base de monómeros vinílicos y amidas de ácido carboxílico, poliésteres y poliamidas que contienen grupos pirrolidona, poliamidoaminas y polietiléniminas injertadas, polímeros con grupos amido de aminas secundarias, polímeros de N-óxido de poliamina, alcoholes polivinílicos y copolímeros a base de ácidos acrilamidoalquenilsulfónicos.

Los inhibidores de agrisado opcionalmente utilizables tienen la capacidad de mantener suspendida la suciedad desprendida de la fibra de material textil en el baño. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, almidón, cola, gelatina, sales de ácidos etercarboxílicos o ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. Para este fin son adecuadas también poliamidas que contienen grupos ácidos, solubles en agua. Además se pueden usar derivados de almidón diferentes de los mencionados anteriormente, por ejemplo, almidones de aldehído. Se pueden emplear preferentemente éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 5 % en peso con respecto al agente de lavado o de limpieza, como inhibidores de agrisado opcionales.

A los disolventes orgánicos utilizables opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, en especial cuando se presentan en forma líquida o pastosa, pertenecen preferentemente alcoholes con 1 a 4 átomos de C, en especial metanol, etanol, isopropanol y *tert*-butanol, dioles con 2 a 4 átomos de C, en especial etilenglicol y propilenglicol así como sus mezclas y éteres que pueden derivarse de las clases de compuestos nombradas. Disolventes miscibles en agua de este tipo pueden estar presentes opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades de no por encima del 30 % en peso, en especial del 6 % en peso al 20 % en peso.

Para aumentar el poder de lavado y de limpieza se pueden emplear también alcoholes y/o disolventes orgánicos con hasta el 50 %. En particular se prefiere emplear un compuesto hidrófobo líquido seleccionado de limoneno, éter de dioctilo, éster de hexilo de ácido láurico, decametilciclopentasiloxano, isoparafina C<sub>11-13</sub> y mezclas de los mismos, preferentemente en combinación con jabón de ácido graso y/o ácido graso no neutralizado.

Para el ajuste de un valor de pH deseado, que no resulta por sí solo de la mezcla de los restantes componentes, los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener opcionalmente ácidos, en especial ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y/o ácido adípico, pero también ácidos minerales, en especial ácido sulfúrico, o bases, en especial hidróxidos de amonio o alcalinos. Reguladores de pH de este tipo pueden estar contenidos opcionalmente en los agentes de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención, preferentemente no por encima del 20 % en peso, en especial del 1,2 % en peso al 17 % en peso.

Como sustancias aromáticas o fragancias o aceites de perfume se pueden emplear todas las sustancias y mezclas conocidas para ello. En el sentido de la presente invención se usan de forma sinónima las expresiones "fragancia(s)", "sustancias aromáticas " y "aceite(s) de perfume". Con ello se quiere decir en particular todas las sustancias o sus mezclas que son percibidas como olor por el ser humano, en particular son percibidos como buen olor por el ser humano, es decir, desencadenan una sensación de olor agradable.

Como componentes fragantes se pueden emplear perfumes, aceites de perfume o constituyentes de aceite de perfume. Los aceites de perfume o sustancias aromáticas pueden ser de acuerdo con la invención compuestos individuales de fragancia, por ejemplo, los productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Compuestos de fragancia del tipo de los ésteres son, por ejemplo, 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, ciclohexilpropionato de alilo, propionato de estiralilo, salicilato de bencilo, salicilato de ciclohexilo, floramato, melusato y jasmeciclato. Entre los éteres se cuentan, por ejemplo, etil-bencil-éter y ambroxano, entre los aldehídos, por ejemplo los alcanales lineales con 8-18 átomos de C, citral, citronelal, oxiacetaldehído de citronelilo, ciclamenaldehído, lialil y bourgeonal, a las cetonas, por ejemplo, la jonona, alfa-isometilionona y metilcedrilcetona, entre los alcoholes, anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, feniletilalcohol y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente terpenos tales como limoneno y

pineno. Preferentemente se utilizan, sin embargo, mezclas de diferentes fragancias, que juntas producen una atractiva nota de olor.

Tales aceites de perfume pueden contener también mezclas de fragancias naturales, tal como pueden obtenerse de fuentes vegetales, por ejemplo aceite de pino, cítrico, jasmín, pachuli, rosas o Ylang-Ylang. Igualmente apropiados son aceite de salvia moscatel, aceite de manzanilla, aceite de clavo, aceite de melisa, aceite de menta, aceite de hojas de canela, aceite de flores de tila, aceite de enebro, aceite de vetiver, aceite de olíbano, aceite de gálibano y aceite de láudano así como aceite de flor de azahar, aceite de neroli, aceite de cáscara de naranja y aceite de madera de sándalo.

Para poder ser perceptible, una fragancia tiene que ser volátil, desempeñando un papel importante, aparte de la naturaleza de los grupos funcionales y la estructura del compuesto químico, también la masa molar. Así, la mayoría de las fragancias poseen masas molares de hasta 200 dalton, mientras que las masas molares de 300 dalton y por encima representan más bien una excepción. A causa de la diferente volatilidad de las fragancias, el olor de un perfume o sustancia aromática compuesto de varias fragancias cambia durante la evaporación, clasificándose las impresiones olorosas en "nota de cabeza" (*top note*), "nota de corazón o central" (*middle note* o *body*) así como "nota básica" (*end note* o *dry out*). Ya que la percepción del olor en gran parte se basa también en la intensidad del olor, la nota de cabeza de un perfume o una sustancia aromática no está compuesta únicamente de compuestos muy volátiles, mientras que la nota básica está compuesta en su mayor parte de sustancias aromáticas menos volátiles, es decir, adherentes. En la composición del perfume, las fragancias más volátiles se pueden unir por ejemplo a determinados fijadores, por lo que evita su evaporación demasiada rápida. En la siguiente clasificación de las fragancias en fragancias "más fácilmente volátiles" o "adherentes", por tanto, acerca de la impresión del olor y acerca de si se percibe la fragancia correspondiente como nota de cabeza o de corazón no se dice nada. Las fragancias adherentes que pueden emplearse ventajosamente en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, aceites esenciales como aceite de raíz de Angélica, aceite de anís, aceite de flor de árnica, aceite de albahaca, aceite de malagueta, aceite de bergamota, aceite de flor de champaca, aceite de abeto noble, aceite de piña de abeto noble, aceite de elemí, aceite de eucalipto, aceite de hinojo, aceite de agujas de picea, aceite de gálibano, aceite de geranio, aceite de *gingergrass*, aceite de madera de guayaco, aceite de bálsamo de gurjun, aceite de helicriso, aceite de Ho, aceite de jengibre, aceite de iris, aceite de cajeput, aceite de cálamo aromático, aceite de manzanilla, aceite de alcanfor, aceite de cananga, aceite de cardamomo, aceite de casia, aceite de aguja de pino, aceite de bálsamo de copalba, aceite de cilantro, aceite de hierbabuena, aceite de alcaravea, aceite de comino, aceite de lavanda, aceite de lemongrass, aceite de lima, aceite de mandarina, aceite de melisa, aceite de granos de almizcle, aceite de mirra, aceite de clavel, aceite de flores de naranjo, aceite de niaouli, aceite de olíbano, aceite de naranja, aceite de *origanum*, aceite de palmarosa, aceite de pachulí, aceite de bálsamo del Perú, aceite de petitgrain, aceite de pimienta, aceite de menta piperita, aceite de pimienta de Jamaica, aceite de pino, aceite de rosa, aceite de romero, aceite de sándalo, aceite de apio, aceite de espliego, aceite de anís estrellado, aceite de trementina, aceite de tuya, aceite de tomillo, aceite de verbena, aceite de vetiver, aceite de bayas de enebro, aceite de ajeno, aceite de pirola, aceite de ylang-ylang, aceite de hisopo, aceite de canela, aceite de hojas de canela, aceite de citronela, aceite de limón así como aceite de ciprés. Pero también pueden utilizarse fragancias de punto de ebullición superior o sólidas de origen natural o sintético en el contexto de la presente invención como fragancias o mezclas de fragancias adherentes, así, sustancias aromáticas. Entre estos compuestos se incluyen los compuestos mencionados a continuación así como mezclas de estos: ambretolida, aldehído  $\alpha$ -amilcinámico, anetol, anisaldehído, alcohol anísico, anisol, éster metílico de ácido de antranilo, acetofenona, benzaldehído, éster etílico de ácido benzoico, benzofenona, alcohol bencílico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valeraniato de bencilo, borneol, acetato de bornilo,  $\alpha$ -bromoestireno, aldehído n-decílico, aldehído n-dodecílico, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fencona, acetato de fenquilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, éster metílico de ácido heptinocarboxílico, heptaldehído, éter dimetílico de hidroquinona, aldehído hidroxicinámico, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, éter metílico de isoeugenol, isosafrol, jasmona, alcanfor, carvacrol, carvona, éter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, éster metílico de ácido metilantranílico, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil- $\beta$ -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de  $\beta$ -naftol, éter metílico de  $\beta$ -naftol, nerol, nitrobenceno, aldehído n-nonílico, alcohol nonílico, aldehído n-octílico, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol  $\beta$ -feniletílico, dimetilacetal de fenilacetaldehído, ácido fenilacético, pulegon, safrol, éster isoamílico de ácido salicílico, éster metílico de ácido salicílico, éster hexílico de ácido salicílico, éster ciclohexílico de ácido salicílico, santalol, escatol, terpineol, timeno, timol,  $\gamma$ -undelactona, vainillina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, éster etílico de ácido cinámico, éster bencílico de ácido cinámico.

Entre las fragancias más volátiles se incluyen especialmente las fragancias de menor punto de ebullición de origen natural o sintético, que pueden utilizarse solas o en mezclas. Ejemplos de fragancias más volátiles son alquilisotiocianatos (esencias de mostaza alquílicas), butanodiona, limoneno, linalool, acetato y propionato de linalilo, mentol, mentona, metil-n-heptenona, felandreno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal.

La preparación de agentes sólidos de acuerdo con la invención, tales como particularmente agentes de lavado o de limpieza, puede tener lugar en principio de manera conocida, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación, añadiéndose en su caso más tarde por ejemplo compuestos de peroxígeno opcionales y catalizador de blanqueo opcional. El producto de reacción de acuerdo con la invención se incorpora preferentemente al final de la

preparación en el agente, preferentemente mediante pulverización, junto con las demás fragancias o con un aceite de perfume. Para la preparación de agentes de acuerdo con la invención, por ejemplo agentes de lavado o de limpieza con mayor peso aparente, en especial en el intervalo de 650 g/l a 950 g/l, se prefiere un procedimiento que presenta una etapa de extrusión. La preparación de agentes de acuerdo con la invención líquidos, por ejemplo, agentes de lavado o de limpieza, se puede realizar así mismo de forma en sí conocida, incorporando el producto de reacción de acuerdo con la invención preferentemente al final de la preparación en el agente, por ejemplo, el agente de lavado o de limpieza, en particular junto con otras fragancias o con un aceite de perfume.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la enseñanza de acuerdo con la invención se puede emplear para reducir la parte de perfume en los correspondientes agentes, por ejemplo, agentes de tratamiento posterior de la ropa, ya que mediante la incorporación del producto de reacción de acuerdo con la invención se puede garantizar un perfumado particularmente eficaz que resulta de la liberación dirigida de olor.

Un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferido es un agente de lavado sólido, en especial en forma de polvo, que junto al producto de reacción de acuerdo con la invención puede contener preferentemente componentes que se seleccionan preferentemente de los siguientes:

(a) tensioactivos aniónicos, tales como preferentemente alquilbencenosulfonato, sulfato de alquilo, por ejemplo en cantidades preferentemente del 5-30 % en peso

(b) tensioactivos no iónicos, tales como preferentemente poliglicoléter de alcohol graso, alquilpoliglucósido, glucamida de ácido graso, por ejemplo en cantidades preferentemente del 0,5-15 % en peso

(c) adyuvantes, tales como por ejemplo policarboxilato, citrato sódico, en cantidades por ejemplo del 0-70 % en peso, de manera ventajosa del 5-60 % en peso, preferentemente del 10- 55 % en peso, en especial del 15-40 % en peso,

(d) álcalis, tales como por ejemplo carbonato sódico, en cantidades por ejemplo del 0-35 % en peso, ventajosamente del 1-30 % en peso, preferentemente del 2-25 % en peso, en especial del 5-20 % en peso,

(e) agentes de blanqueo, tales como por ejemplo perborato sódico o percarbonato sódico, en cantidades por ejemplo del 0-30 % en peso, de manera ventajosa del 5-25 % en peso, preferentemente del 10-20 % en peso,

(f) inhibidores de la corrosión, por ejemplo silicato sódico, en cantidades por ejemplo del 0-10 % en peso, de manera ventajosa del 1-6 % en peso, preferentemente del 2-5 % en peso, en especial del 3-4 % en peso,

(g) estabilizantes, por ejemplo fosfonatos, de manera ventajosa del 0-1 % en peso,

(h) inhibidor de espuma, por ejemplo jabón, aceites de silicona, parafinas, de manera ventajosa del 0-4 % en peso, preferentemente del 0,1-3 % en peso, en especial del 0,2-1 % en peso,

(i) enzimas, por ejemplo proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, de manera ventajosa del 0-2 % en peso, preferentemente del 0,2-1 % en peso, en especial del 0,3-0,8 % en peso,

(j) inhibidor de agrisado, por ejemplo carboximetilcelulosa, de manera ventajosa del 0-1 % en peso,

(k) inhibidor de decoloración, por ejemplo derivados de polivinilpirrolidona, por ejemplo del 0-2 % en peso,

(l) agentes de ajuste, por ejemplo sulfato sódico, de manera ventajosa del 0-20 % en peso,

(m) iluminadores ópticos, por ejemplo derivado de estilbeno, derivado de bifenilo, de manera ventajosa del 0-0,4 % en peso, en especial del 0,1-0,3 % en peso,

(n) en su caso otras fragancias

(o) en su caso agua

(p) en su caso jabón

(q) en su caso activadores de blanqueo

(r) en su caso derivados de celulosa

(s) en su caso repelentes de suciedad,

% en peso referido respectivamente al agente en su conjunto.

En otra forma de realización preferida, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención es sólido, en especial está particulado y contiene junto al producto de reacción de acuerdo con la invención además del 5 % en peso al 55 % en peso de adyuvantes, del 2,5 % en peso al 20 % en peso de tensioactivo aniónico, del 1 % en peso al 20 % en peso de tensioactivo no iónico, del 1 % en peso al 25 % en peso de agente de blanqueo, del 0,5 % en peso al 8 % en peso de activador de blanqueo y del 0,1 % en peso al 40 % en peso de agente de ajuste, en especial sulfato alcalino así como hasta el 2 % en peso, en especial del 0,4 % en peso al 1,2 % en peso de enzima, preferentemente enzima confeccionada en forma particulada, en especial proteasa, lipasa, amilasa, celulasa y/u oxidorreductasa. Esta forma de realización puede estar opcionalmente también libre de agente de blanqueo y activador de blanqueo.

En otra forma de realización preferida de la invención, el agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención se presenta en forma líquida, preferentemente en forma de gel. Agentes líquidos de lavado o de limpieza líquidos preferidos tienen contenidos de agua por ejemplo del 10-95 % en peso, preferentemente del 20-80 % en peso y en especial del 30-70 % en peso, referidos al agente en su conjunto. En el caso de concentrados líquidos, el contenido de agua puede ser también especialmente reducido, por ejemplo  $\leq 30$  % en peso, preferentemente  $\leq 20$  % en peso, en especial  $\leq 15$  % en peso, tal como por ejemplo del 0,1 al 10 % en peso, % en peso referido respectivamente al agente en su conjunto. Los agentes líquidos pueden contener también disolventes no acuosos.

Un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con la invención preferido es un agente de lavado líquido, en especial en forma de gel, que junto al producto de reacción de acuerdo con la invención preferentemente puede contener componentes que se seleccionan preferentemente de los siguientes:

- 5 - tensioactivos aniónicos, tales como preferentemente alquilbencenosulfonato, sulfato de alquilo, por ejemplo en cantidades preferentemente del 5-40 % en peso
- tensioactivos no iónicos, tales como preferentemente poliglicoléter de alcohol graso, alquilpoliglucósido, glucamida de ácido graso, por ejemplo en cantidades preferentemente del 0,5-25 % en peso
- 10 - adyuvantes, tales como por ejemplo policarboxilato, citrato sódico, de manera ventajosa del 0-25 % en peso, preferentemente del 0,01-10 % en peso, en especial del 0,1-5 % en peso,
- inhibidor de espuma, por ejemplo aceites de silicona, parafinas, en cantidades por ejemplo del 0-10 % en peso, de manera ventajosa del 0,1-4 % en peso, preferentemente del 0,2-2 % en peso, en especial del 1-3 % en peso,
- enzimas, por ejemplo proteasas, amilasas, celulasas, lipasas, en cantidades por ejemplo del 0-3 % en peso, de manera ventajosa del 0,1-2 % en peso, preferentemente del 0,2-1 % en peso, en especial del 0,3-0,8 % en peso,
- 15 - iluminadores ópticos, por ejemplo derivado de estilbena, derivado de bifenilo, en cantidades por ejemplo del 0-1 % en peso, de manera ventajosa del 0,1-0,3 % en peso, en especial del 0,1-0,4 % en peso,
- en su caso otras fragancias
- agua
- en su caso jabón, en cantidades por ejemplo del 0-25 % en peso, de manera ventajosa del 1-20 % en peso, preferentemente del 2-15 % en peso, en especial del 5-10 % en peso,
- 20 - en su caso disolventes (preferentemente alcoholes), de manera ventajosa del 0-25 % en peso, preferentemente del 1-20 % en peso, en especial del 2-15 % en peso, % en peso referido respectivamente al agente en su conjunto.

25 Un agente líquido de lavado o de limpieza líquido especialmente preferido contiene a este respecto, junto al producto de reacción de acuerdo con la invención, por lo menos tensioactivos aniónicos en cantidades del 0,5 % en peso al 20 % en peso, tensioactivos no iónicos en cantidades del 1 % en peso al 25 % en peso, adyuvantes en cantidades del 1 al 25 % en peso, enzimas así como agua.

30 Otro agente de lavado o de limpieza preferido de acuerdo con la invención es un suavizante líquido, que junto al producto de reacción de acuerdo con la invención preferentemente puede contener componentes que se seleccionan de los siguientes:

- 35 - tensioactivos catiónicos, tales como en especial esterquats, por ejemplo en cantidades del 5-30 % en peso,
- cotensioactivos, tales como en especial monoestearato de glicerol, ácido esteárico, alcoholes grasos y/o etoxilatos de alcoholes grasos, por ejemplo en cantidades del 0-5 % en peso, preferentemente del 0,1-4 % en peso,
- emulsionantes, tales como en especial etoxilatos de aminas grasas, por ejemplo en cantidades del 0-4 % en peso, preferentemente del 0,1-3 % en peso,
- 40 - en su caso otras fragancias
- en su caso colorantes, preferentemente en el intervalo de ppm
- disolventes, tales como en especial agua, por ejemplo en cantidades del 60-90 % en peso,

% en peso referido, respectivamente, al agente en su conjunto.

45 Ejemplo de referencia:

50 Se hizo reaccionar una solución de 11,8 g de acetato de cinc en 500 ml de MeOH con una solución de 5,92 g de KOH en 260 ml de MeOH en el intervalo de una hora con agitación. Para esto se calentó la mezcla a 60 °C. La solución de reacción en primer lugar se enturbió durante el calentamiento a 60 °C, antes de aclararse de nuevo después de aproximadamente 1,5 horas. Después de 2 horas se interrumpió el calentamiento y la solución transparente que contenía las partículas de ZnO, obtenida de este modo, entonces se envasó de tal manera que la solución no podía absorber agua. La solución todavía era completamente transparente incluso después de aproximadamente 1 semana y sin formación de precipitado.

55 La solución obtenida de este modo de las partículas de ZnO se usó después para la reacción con las sustancias aromáticas.

60 Para esto se mezclaron en cada caso 10 ml de la solución que se había obtenido anteriormente de las partículas de ZnO con 2 ml de una solución al 10 % de fragancia en metanol y se agitó durante media hora. Como fragancias se emplearon independientemente entre sí limoneno, cashmeran, undecavertol, damascona y salicilato de n-amilo.

65 Los productos de reacción resultantes a partir de esto de fragancias con óxidos de metal se aplicaron después sobre tiras para oler de cartón de filtro (240 g/m<sup>2</sup>, longitud 135 mm x anchura 6 mm) mediante inmersión. Después se valoró la impresión de olor fresco, que procedía de la tira para oler y, en concreto, en una escala de 0 (corresponde a: sin olor) a 10 (corresponde a un olor muy intenso). La impresión del olor se comprobó entonces tras 24 horas en

la tira para oler entre tanto seca. Después se comprobó la impresión de olor (es decir, así mismo tras 24 horas), que resultó después de la humectación con agua de la tira para oler. La comprobación se llevó a cabo por un panel de 5 personas formadas en cuanto al olor, repitiéndose dos veces toda la prueba. Los valores indicados son los valores promedio de esta comprobación.

5 A este respecto, para las fragancias que se aplicaron a través de los productos de reacción resultaron los siguientes valores:

Salicilato de amilo:

10 impresión de olor fresco directamente después de la aplicación: 8  
impresión de olor después de 24 horas: 1  
impresión de olor después de 24 horas y humectación de la tira para oler con agua: 7

15 Cashmeran:

impresión de olor fresco directamente después de la aplicación: 8  
impresión de olor después de 24 horas: 1  
impresión de olor después de 24 horas y humectación de la tira para oler con agua: 8

20  $\alpha$ -damascona:

impresión de olor fresco directamente después de la aplicación: 7  
impresión de olor después de 24 horas: 2  
25 impresión de olor después de 24 horas y humectación de la tira para oler con agua: 7

Limoneno:

30 impresión de olor fresco directamente después de la aplicación: 7  
impresión de olor después de 24 horas: 1  
impresión de olor después de 24 horas y humectación de la tira para oler con agua: 5

Undecavertol:

35 impresión de olor fresco directamente después de la aplicación: 7  
impresión de olor después de 24 horas: 2  
impresión de olor después de 24 horas y humectación de la tira para oler con agua: 6

40 Por tanto, en todos los productos de reacción de fragancia ensayados se pudo encontrar que los mismos, después del secado o tras 24 horas mediante humectación de la tira para oler, conducen de nuevo a un efecto de olor intenso. Esto no se pudo observar en la aplicación de las fragancias puras.

45 Estos efectos se pudieron encontrar también en la incorporación de los productos de reacción de fragancia en agentes de lavado y de limpieza. En particular en el caso de tratamiento de materiales textiles con agentes de lavado que contienen tensioactivo así como suavizantes, que contenían los productos de reacción de fragancia, se mostró una reactivación del olor de la ropa tratada mediante humectación de la ropa.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Agente de lavado o de limpieza que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, estando seleccionados los óxidos de metal de ZnO, CeO<sub>2</sub> y/o SnO<sub>2</sub> y estando dopados con nanopartículas de metal con dimensiones ≤ 100 nm.
2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los óxidos de metal están dopados con nanopartículas de metal seleccionadas de nanopartículas de oro, plata, platino, paladio y/o hierro.
- 10 3. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los óxidos de metal presentan tamaños de partícula ≤ 1000 µm, ventajosamente ≤ 500 µm, de forma más ventajosa ≤ 10 µm, preferentemente ≤ 1 µm, en particular ≤ 0,1 µm.
- 15 4. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las fragancias en los productos de reacción están seleccionadas de dihidromircenol, acedilo, propidilo, triplal, acetato de hexilo, acetato de 2-terc-butilciclohexilo, acetato de 4-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, acetato de terpinilo, brasilato de etileno, applelido, lialil, ciclamenaldehído, ciclogalbanato, glicolato de alilamilo, butirato de etil-2-metilo, acetato de amilo, 2-metilundecanal, decanal, dihidroflorifona, florhidral, limoneno, undecarvertol, salicilato de amilo, cashmeran, alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona y/o damascenona.
- 20 5. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la cantidad del óxido de metal contenido asciende a del 0,00001 al 10 % en peso en relación con todo el agente de lavado o de limpieza.
- 25 6. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la cantidad de las fragancias contenidas asciende a del 0,00001 al 80 % en peso en relación con todo el agente de lavado o de limpieza.
7. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la cantidad de las fragancias contenidas asciende a del 0,01 al 15 % en peso en relación con todo el agente de lavado o de limpieza.
- 30 8. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que contiene además del 0,0001 al 95 % en peso, preferentemente del 0,01 al 40 % en peso de tensioactivos en relación con todo el agente de lavado o de limpieza.
- 35 9. Agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el producto de reacción de fragancias con óxidos de metal se preparó en una etapa independiente antes de la adición al agente.
- 40 10. Procedimiento para la preparación de un agente de lavado o de limpieza de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se prepara un producto de reacción de fragancias con óxidos de metal y este producto de reacción se combina con la matriz de agente de lavado o de limpieza.
- 45 11. Procedimiento de lavado o de limpieza, caracterizado por que se ponen en contacto superficies duras y/o textiles con un líquido de tratamiento que contiene un agente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 12. Procedimiento para la fijación de fragancias sobre superficies duras y/o textiles, caracterizado por que la superficie se trata con un líquido de tratamiento acuoso que contiene preferentemente tensioactivos, que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, estando seleccionados los óxidos de metal de ZnO, CeO<sub>2</sub> y/o SnO<sub>2</sub> y estando dopados con nanopartículas de metal con dimensiones ≤ 100 nm durante un periodo de tiempo de 5 segundos a 300 minutos a una temperatura por debajo de 95 °C.
- 55 13. Procedimiento para la liberación dirigida de olor sobre superficies duras y/o textiles, caracterizado por que  
 (a) se trata la superficie con un líquido de tratamiento acuoso, que contiene preferentemente tensioactivos, que comprende productos de reacción de fragancias con óxidos de metal, estando seleccionados los óxidos de metal de ZnO, CeO<sub>2</sub> y/o SnO<sub>2</sub> y estando dopados con nanopartículas de metal con dimensiones ≤ 100 nm a lo largo de un periodo de tiempo de 5 segundos a 300 minutos a una temperatura por debajo de 95 °C,  
 (b) se deja secar la superficie tratada
- y, en un momento posterior,
- 60 (c) mediante aporte de humedad se causa una liberación de olor.