

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 988**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2014** **PCT/EP2014/076878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15091054**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2014** **E 14812176 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 3083911**

54 Título: **Sistemas de Michael para la estabilización de sustancia aromática**

30 Prioridad:

17.12.2013 DE 102013226216

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

04.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HUCHEL, URSULA;
BARON, LUKAS;
URLICHS, STEFAN y
MATERNE, MANUELA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 670 988 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

Sistemas de Michael para la estabilización de sustancia aromática

5 La presente invención se refiere a una composición de sustancia olorosa que contiene (i) al menos un compuesto α,β -insaturado seleccionado de cetonas α,β -insaturadas o de aldehídos α,β -insaturados o de mezclas de los mismos y (ii) al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol, a un agente que contiene esta composición de sustancia olorosa, así como al uso de un agente de lavado, de limpieza o de cuidado que contiene la misma composición de sustancia olorosa.

10 Los agentes de lavado o de limpieza, agentes cosméticos, tal como desodorantes, o bien agentes para el cuidado del aire (por ejemplo refrescador de ambiente, desodorante de ambiente, ambientadores etc.), sin embargo también adhesivos contienen en la mayoría de los casos sustancias aromáticas, que confieren a los agentes un olor agradable y al mismo tiempo deben ocultar olfativamente malos olores. Las sustancias aromáticas enmascaran a este respecto en la mayoría de los casos también el olor de otras sustancias constitutivas, de modo que se produce una impresión de olor agradable para el consumidor.

15 Los principios activos, tal como por ejemplo sustancias olorosas, debido a su estructura y sus grupos funcionales contenidos pueden contraer reacciones con sustancias que se encuentran en el entorno, que provocan una degradación indeseada de estos principios activos. Esta degradación puede tener lugar en forma de interacciones con una matriz de producto, durante la verdadera aplicación del producto así como mediante reacciones producidas mediante condiciones ambientales, especialmente se producen mediante luz, calor, oxígeno, agua y protones. Especialmente inestables son aquellas sustancias olorosas que llevan grupos funcionales reactivos, por ejemplo tioles. Mediante la degradación indeseada de las sustancias olorosas se reduce la impresión de olor y su intensidad.

20 El objetivo de la presente invención era facilitar una composición de sustancia olorosa que redujera la degradación de principios activos que contienen grupos tiol.

25 Se soluciona este objetivo mediante el objeto de la invención, concretamente mediante una composición de sustancia olorosa que contiene (i) al menos una cetona o un aldehído α,β -insaturados y (ii) al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol así como un agente que contiene esta composición de sustancia olorosa, usándose el al menos un compuesto α,β -insaturado (i) y la al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol (ii) en la relación molar entre 5:1 y 1:1. Pudo encontrarse sorprendentemente que la composición de sustancia olorosa de acuerdo con la invención reduce la degradación indeseada de los principios activos que contienen grupos tiol y por consiguiente conduce a un aumento de la intensidad y acción del principio activo. Además son las cetonas α,β -insaturadas a diferencia de muchos estabilizadores habituales para principios activos, tales como absorbentes UV (por ejemplo benzotriazoles) y antioxidantes (por ejemplo fenoles impedidos, tipos de hidroperóxido), con frecuencia económicas, toxicológicamente inocuas y adecuadas para la aplicación en agentes de lavado y de limpieza así como productos cosméticos y adhesivos.

30 En un primer aspecto se refiere la presente invención por tanto a una composición de sustancia olorosa que contiene

35 (i) al menos un compuesto α,β -insaturado seleccionado de cetonas α,β -insaturadas, aldehídos α,β -insaturados o de mezclas de los mismos, y
(ii) al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol, usándose el al menos un compuesto α,β -insaturado (i) y la al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol (ii) en la relación molar entre 5:1 y 1:1.

40 El modo de cálculo de la posición α,β del sitio insaturado en la molécula parte del grupo carbonilo de la cetona o bien del aldehído.

45 En un segundo aspecto se refiere la presente invención a un agente, en el que el agente es un agente de lavado o de limpieza, agente para el cuidado del aire, agente cosmético o un adhesivo, que contiene al menos una composición de sustancia olorosa tal como se ha definido anteriormente, preferentemente en una cantidad total del 0,001-99,000 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05-1,00 % en peso, con respecto al peso del agente de lavado, de limpieza, para el cuidado del aire, agente cosmético o del adhesivo.

50 En otro aspecto se refiere la presente invención al uso de un agente de lavado o de limpieza, conteniendo dichos agentes una composición según la invención, para la limpieza y/o acondicionamiento de estructuras planas textiles, en particular en una lavadora automática.

55 Finalmente se refiere la presente invención también al uso de un compuesto α,β -insaturado seleccionado de cetonas α,β -insaturadas, aldehídos α,β -insaturados o de mezclas de los mismos para la estabilización de una sustancia olorosa que contiene grupos tiol, por ejemplo en un agente que contiene ambos compuestos.

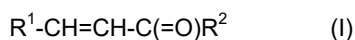
Todas las indicaciones de cantidad indicadas en relación con los agentes descritos en el presente documento se refieren, siempre que no se indique lo contrario, al % en peso en cada caso con respecto al peso total del agente.

Además se refieren las indicaciones de cantidad de este tipo, que se refieren a al menos una parte constituyente, siempre a la cantidad total de este tipo de parte constituyente, que está contenida en el agente, siempre que no se haya indicado otra cosa de manera explícita. Es decir, que las indicaciones de cantidad de este tipo, por ejemplo en relación con "al menos una sustancia olorosa", se refieren a la cantidad total de sustancias olorosas que está contenido en el agente.

"Al menos uno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más. En relación con partes constituyentes de las composiciones descritas en el presente documento se refiere esta indicación no a la cantidad absoluta de moléculas sino al tipo de parte constituyente. "Al menos una sustancia olorosa" significa por tanto por ejemplo una o varias sustancias olorosas distintas, es decir uno o varios tipos distintos de sustancias olorosas. Junto con las indicaciones de cantidad se refieren las indicaciones de cantidad a la cantidad total del tipo de parte constituyente designado de manera correspondiente, tal como se ha definido ya anteriormente.

Los términos "sustancia olorosa" y "sustancia aromática" se usan de manera intercambiable en el presente documento y designan en particular aquellas sustancias que tienen un aroma percibido como agradable por las personas.

En una forma de realización preferente de la presente invención es el al menos un compuesto α,β -insaturado un compuesto de fórmula (I),



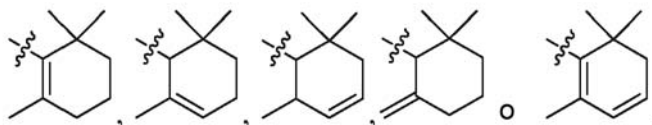
en la que R^1 y R^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo o acilo sustituidos o no sustituidos o un polímero. Según esto puede comprender el un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo o acilo sustituidos o no sustituidos hasta 26 átomos de carbono.

En distintas formas de realización preferentes de la presente invención es el al menos un compuesto de fórmula (I) una sustancia olorosa.

En otras formas de realización preferentes de la presente invención

(1) R^1 representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente representa un resto alquilo con 1 bis 5 átomos de carbono, en particular para un resto metilo, y/o

(2) R^2 representa un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, acilo con al menos 5 átomos de carbono, en particular un resto alquenilo cíclico, sustituido con al menos 5 átomos de carbono, preferentemente



En aún otra forma de realización preferente de la presente invención se selecciona el compuesto de fórmula (I) de al menos un representante del grupo que se forma de α -damascona, β -damascona, δ -damascona, γ -damascona, damascenona, cinamaldehído, hidroxicinaldehído, irona, citral, janonas (por ejemplo α -janona, β -janona, γ -janona), α -isometilionona, metilcedrilcetona.

El polímero, que representan R^1 o bien R^2 , puede ser cualquier polímero, tal como por ejemplo, sin embargo no se limita a esto, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), politetrafluoroetileno, poliésteres, tal como policarbonatos y poli(tereftalatos de etileno), polietilenglicol, poliuretano, polietilenglicol y poli(organo)siloxanos. Otros polímeros pueden ser también biopolímeros y resinas. Las cetonas y aldehídos α,β -insaturados de acuerdo con la invención, o bien los compuestos de fórmula (I), pueden estar enlazados entre sí de manera covalente, por ejemplo a través de una cadena de alquilo o alquenilo sustituida o no sustituida, de modo que ésta forme incluso un polímero. Tales cadenas pueden formarse por medio de reacciones conocidas en el estado de la técnica, tal como por ejemplo reacciones de polimerización.

La al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol puede ser cualquier sustancia olorosa que contenga al menos un grupo tiol. En una forma de realización preferente de la presente invención es la sustancia olorosa que

contiene grupos tiol una sustancia olorosa con 5-20 átomos de carbono, preferentemente (R)-, (S)-tioterpineol (p-ment-1-en-8-tiol), 2-(1-mercapto-1-metiletil)-5-metil-ciclohexanona, 4-metoxi-2-metil-2-butanotiol, 3-mercapto-1-hexanol, ácido 2-mercaptopropanoico, 2-mercaptopropanoato de etilo, mercaptoacetatos de 3-(metiltio)propilo.

- 5 En la presente invención contiene la composición de sustancia olorosa un compuesto de fórmula (I) y el al menos un compuesto que contiene tiol en la relación molar entre 5:1 y 1:1, preferentemente entre 3:1 y 1:1.

A la composición de sustancia olorosa pueden añadirse otras sustancias olorosas, por ejemplo pueden usarse productos sintéticos del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos de sustancia olorosa del tipo de los ésteres son por ejemplo acetato de bencilo, isobutirato de fenoxietilo, acetato de p-terc-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. A los éteres pertenecen, por ejemplo, benciletiléter y ambroxano, a los aldehídos por ejemplo los alcanales lineales con 8 - 18 átomos de C, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, lilial y bourgeonal, a los alcoholes anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalool, alcohol feniletílico y terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos tales como limoneno y pineno. Preferentemente se usan sin embargo mezclas de distintas sustancias olorosas, que generan conjuntamente una nota de olor agradable.

20 Tales mezclas pueden contener también mezclas de sustancias olorosas naturales, tal como son éstas accesibles de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, esencia de limón, esencia de jazmín, esencia de pachuli, esencia de rosas o esencia de Ylang-Ylang.

25 Igualmente son adecuados esencia de moscatel-salvia, esencia de manzanilla, esencia de clavel, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hojas de canela, esencia de hojas de tilo, esencia de baya de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano y esencia de ládano así como esencia de azahar, esencia de neroli, esencia de cáscaras de naranja y esencia de madera de sándalo.

30 La descripción general de las sustancias aromáticas que pueden usarse (véase anteriormente) describe generalmente las distintas clases de sustancias de sustancias olorosas. Para que sea perceptible, debe ser volátil una sustancia olorosa, desempeñando un papel importante también la masa molar además de la naturaleza de los grupos funcionales y de la estructura del compuesto químico. Así tienen la mayoría de las sustancias masa molares de hasta aproximadamente 200 Dalton, mientras que las masas molares de 300 Dalton y superiores a esto representan más bien una excepción. Debido a la distinta volatilidad de las sustancias olorosas se modifica el olor de un perfume o bien sustancia aromática compuestos de varias sustancias olorosas durante la evaporación, dividiéndose las impresiones de olor en "notas de cabeza" (*top note*), "nota de corazón o bien nota media" (*middle note* o *body*) así como "nota base" (*end note* o *dry out*). Dado que la percepción de olor en gran parte se debe también a la intensidad de olor, está constituida la nota de cabeza de un perfume o bien sustancia aromática no sólo por compuestos volátiles, mientras que la nota base está constituida en gran parte por sustancias olorosas menos volátiles, es decir adherentes. En la composición de perfumes pueden fijarse sustancias olorosas fácilmente volátiles por ejemplo a determinados fijadores, de manera que su evaporación demasiado rápida. En la siguiente clasificación de las sustancias olorosas en sustancias olorosas "fácilmente volátiles" o bien "adherentes" no se ha dicho nada por tanto sobre la impresión de olor y sobre si la correspondiente sustancia olorosa se percibe como nota de cabeza o nota de corazón.

45 Además pueden usarse opcionalmente en el contexto de la presente invención sustancias olorosas adherentes, por ejemplo los aceites esenciales tales como esencia de raíz de angélica, esencia de anís, esencia de flores de árnica, esencia de albahaca, esencia de pimienta, esencia de flores de champaca, esencia de abeto blanco, esencia de conos de abeto blanco, esencia de elemí, esencia de eucalipto, esencia de hinojo, esencia de agujas de pino, esencia de gálbano, esencia de geranio, esencia de jengibre, esencia de madera de guayaco, esencia de bálsamo de gurrún, esencia de helichrysum, esencia de ho, esencia de jengibre, esencia de iris, esencia de cayeputi, esencia de cálamo, esencia de manzanilla, esencia de alcanfor, esencia de canaga, esencia de cardamomo, esencia de casia, esencia de pinocha, esencia de bálsamo de copaiba, esencia de cilantro, esencia de menta rizada, esencia de comino, esencia de lavanda, esencia de lemongrás, esencia de lima, esencia de mandarina, esencia de melisa, esencia de granos de almizcle, esencia de mirra, esencia de clavel, esencia de nerolí, esencia de niaouli, esencia de olíbano, esencia de orégano, esencia de palmarosa, esencia de pachulí, esencia de bálsamo de Perú, esencia de petitgrain, esencia de pimienta, esencia de menta, esencia de pimienta de Jamaica, esencia de pino, esencia de rosa, esencia de romero, esencia de madera de sándalo, esencia de apio, esencia de espiga, esencia de anís estrellado, esencia de trementina, esencia de tuya, esencia de tomillo, esencia de verbena, esencia de vetiver, esencia de enebro, esencia de ajeno, esencia de hierbaluisa, esencia de ylang-ylang, esencia de yso, esencia de canela, esencia de hojas de canela, esencia de citronela, esencia de limón, así como esencia de ciprés. Sin embargo también sustancias olorosas de punto de ebullición más alto o bien sólidas de origen natural o sintético pueden usarse en el contexto de la presente invención como sustancias olorosas adherentes o bien mezclas de sustancias olorosas. A estos compuestos pertenecen los compuestos mencionados a continuación así como mezclas de estos: ambretolida, ambroxano, α -amilcinamaldehído, anetol, anisalaldehído, alcohol anísico, anisol, antranilato de metilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, benzoato de etilo, benzofenona, alcohol bencílico,

acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valerianato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, Boisambrene forte, α -bromoestireno, n-decildehído, n-dodecildehído, eugenol, eugenolmetiléter, eucaliptol, farnesol, fencona, acetato de fenquilo, acetato de geranilo, formiato de geranilo, heliotropina, heptincarboxilato de metilo, heptaldehído, hidroquinona-dimetiléter, hidroxicinamaldehído, alcohol hidroxicinámico, indol, isoeugenol, isoeugenol-metiléter, isosafrol, jasmona, alcanfor, carvacrol, carvona, p-cresol-metiléter, cumarina, p-metoxi-acetofenona, metil-n-amilcetona, metilantranilato de metilo, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil- β -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, β -naftoletiléter, β -naftol-metil-éter, nerol, n-nonilaldehído, alcohol nonílico, n-octil-aldehído, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol β -feniletílico, fenilacetaldehído-dimetilacetal, ácido fenilacético, pulegona, safrol, salicilato de isoamilo, salicilato de metilo, salicilato de hexilo, salicilato de ciclohexilo, santalol, sandelice, escatol, terpineol, timeno, timol, troenano, γ -undelactona, vainillina, veratrumaldehído, alcohol cinámico, ácido cinámico, cinamato de etilo, cinamato de bencilo.

Las composiciones de sustancia olorosa, que se describen en el presente documento, pueden estar contenidos en distintos agentes, que forman igualmente un objeto de la invención. Los agentes de este tipo incluyen, sin embargo no se limitan a agentes de lavado, de limpieza, para el cuidado del aire, agentes cosméticos así como adhesivos.

Los agentes de lavado pueden ser aquéllos par materiales textiles, alfombras o fibras naturales. A los agentes de lavado en el contexto de la invención pertenecen además agentes auxiliares de lavado, que se dosifican durante el lavado de material textil manual o a máquina al propio agente de lavado para conseguir una acción adicional. Además pertenecen a los agentes de lavado en el contexto de la invención también agentes de tratamiento previo y posterior de materiales textiles, o sea aquéllos agentes con los que se lleva a contacto la pieza de colada antes del propio lavado, por ejemplo para disolver parcialmente suciedades persistentes, y también aquellos agentes que en una etapa conectada posteriormente al propio lavado de material textil confiere al material a lavar otras propiedades deseables tales como tacto agradable, resistencia al arrugamiento o baja carga estática. A los agentes mencionados en último lugar pertenecen entre otros los suavizantes.

En todos los agentes descritos en el presente documento puede estar contenida la composición de sustancia olorosa preferentemente en las cantidades habituales para sustancias aromáticas/perfumes. En distintas formas de realización, dependiendo del tipo de agente, se encuentran las cantidades en el intervalo de entre el 0,001 % y el 99 % en peso, ventajosamente entre el 0,01 % y el 5 % en peso, más ventajosamente entre el 0,05 y el 1 % en peso, en cada caso con respecto a todo el agente.

Además de las sustancias aromáticas descritas pueden contener los agentes de lavado y de limpieza lógicamente sustancias constitutivas habituales de tales agentes. En este caso pueden mencionarse en primer lugar tensioactivos, sustancias soporte así como agentes de blanqueo, enzimas y otras sustancias activas. A las sustancias constitutivas esenciales de agentes de lavado y de limpieza pertenecen a este respecto en particular tensioactivos.

Dependiendo del fin de uso de los agentes de acuerdo con la invención se selecciona el contenido en tensioactivos más alto o más bajo. Habitualmente se encuentra el contenido en tensioactivos de agentes de lavado entre el 10 % y el 40 % en peso, preferentemente entre el 12,5 % y el 30 % en peso y en particular entre el 15 % y el 25 % en peso, mientras que los agentes de limpieza para el lavado de la vajilla a máquina contienen entre 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.

Estas sustancias de superficie límite activa proceden del grupo de los tensioactivos aniónicos, no iónicos, zwitteriónicos o catiónicos, prefiriéndose claramente tensioactivos aniónicos y no iónicos por motivos económicos y debido a su espectro de potencia durante el lavado y la limpieza.

Como tensioactivos aniónicos se usan por ejemplo aquéllos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en consideración a este respecto preferentemente alquil(C₉₋₁₃)bencenosulfonatos, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂₋₁₈ con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también los alcanosulfonatos que se obtienen a partir de alcanos C₁₂₋₁₈ por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente son adecuados también los ésteres de ácidos α -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo hidrogenados.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos ha de entenderse los monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferentes son a este respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de

carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos $C_{12}-C_{18}$, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, mirístico, cetílico o estearílico o de los oxoalcoholes $C_{10}-C_{20}$ y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, preparado en base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Debido a intereses técnicos de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo $C_{12}-C_{16}$ y los sulfatos de alquilo $C_{12}-C_{15}$ así como los sulfatos de alquilo $C_{14}-C_{15}$.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C_{7-21} de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C_{9-11} ramificados con 2-metilo con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C_{12-18} con 1 a 4 OE. Éstos se usan en agentes de limpieza, debido a su alto comportamiento de formación de espuma, sólo en cantidades relativamente bajas, por ejemplo en cantidades del 1 % al 5 % en peso.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se designan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso C_{8-18} o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados, que representan tensioactivos no iónicos considerados a su vez (véase abajo la descripción). A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se deriven de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

Como otros tensioactivos aniónicos se tienen en consideración en particular jabones. Son adecuados jabones de ácidos grasos saturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúico hidrogenado y ácido behénico así como en particular mezclas de jabones derivados de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden encontrarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio y como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos se encuentran en forma de sus sales de sodio, de potasio o de magnesio, en particular en forma de las sales de sodio.

En la elección de los tensioactivos aniónicos ninguna condición de contexto que ha de cumplirse perjudica la libertad de formulación. Los tensioactivos aniónicos que van a usarse de manera preferente son a este respecto los alquilbencenosulfonatos y sulfatos de alcohol graso, conteniendo los cuerpos moldeados de agente de lavado preferentes del 2 % al 20 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 15 % en peso y en particular del 5 % al 10 % en peso de sulfato(s) de alcohol graso, en cada caso con respecto al peso de los agentes.

Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren, sin embargo, etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol graso de sebo o alcohol oleílico, y en promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen por ejemplo alcoholes C_{12-14} con 3 OE o 4 OE, alcohol C_{9-11} con 7 OE, alcoholes C_{13-15} con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C_{12-18} con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de éstos, tales como mezclas de alcohol C_{12-14} con 3 OE y alcohol C_{12-18} con 5 OE. Los grados de etoxilación indicados representan valores promedio estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o un número quebrado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos reducida (*narrow range ethoxylates*, NRE). De manera adicional a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE.

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente que se usan o bien como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular ésteres metílicos de ácidos grasos, tal como se describen por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

Otra clase de tensioactivos no iónicos que puede usarse ventajosamente son los alquilpoliglicósidos (APG). Los alquilpoliglicósidos que pueden usarse cumplen la fórmula general $RO(G)_z$, en la que R representa un resto alifático lineal o ramificado, en particular ramificado con metilo en la posición 2, saturado o insaturado, con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G es el símbolo que representa una unidad de glicósido con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de glicosilación z se encuentra a este respecto entre 1,0 y 4,0, preferentemente entre 1,0 y 2,0 y en particular entre 1,1 y 1,4. Preferentemente se usan alquilpoliglicósidos lineales, o sea alquilpoliglicósidos en los que el resto poliglicosilo es un resto glucosa y el resto alquilo es un resto n-alquilo.

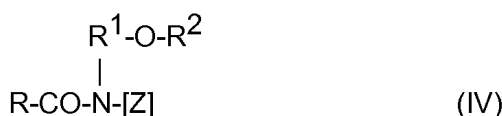
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos de fórmula (III),



en la que RCO representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R^1 representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos pertenecen también compuestos de fórmula (IV),



en la que R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R^1 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R^2 representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, prefiriéndose restos alquilo C_{1-4} o restos fenilo y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos. [Z] se obtiene preferentemente mediante aminación reductora de un azúcar reductor, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi pueden convertirse en las deseadas amidas de ácidos polihidroxigrasos entonces, por ejemplo, según la enseñanza de la solicitud internacional WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

Otro grupo importante de sustancias constitutivas de agentes de lavado y de limpieza son las sustancias ayudantes. Por esta clase de sustancias se entiende tanto sustancias soporte orgánicas como también inorgánicas. Se trata a este respecto de compuestos que pueden aprovechar tanto una función de soporte en los agentes de acuerdo con la invención como también actúan en la aplicación como sustancia desendurecedora del agua.

Las sustancias soporte orgánicas útiles son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden usarse en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos carboxílicos que llevan más de una función ácido. Por ejemplo son éstos ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido fumárico, ácidos sacáricos, ácidos aminocarboxílicos, ácido nitrilotriacético (NTA), siempre que un uso de este tipo no esté reprobado por motivos ecológicos, así como mezclas de éstos. Las sales preferentes son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácidos sacáricos y mezclas de éstos. También los ácidos pueden usarse en sí. Los ácidos tienen además de su acción de ayudante habitualmente también la propiedad de un componente de acidificación y sirven por consiguiente, tal como por ejemplo en los granulados de acuerdo con la invención, también para el ajuste de un valor de pH más bajo y más moderado de agentes de lavado o de limpieza. En particular pueden mencionarse según esto ácido cítrico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido glucónico y mezclas discrecionales de éstos.

Como ayudante son adecuados además policarboxilatos poliméricos, siendo éstos por ejemplo las sales de metal alcalino del poli(ácido acrílico) o del poli(ácido metacrílico), por ejemplo aquellos con una masa molecular relativa de

500 a 70000 g/mol. Esta clase de sustancias se han descrito en detalle ya anteriormente. Los policarboxilatos (co)poliméricos pueden usarse o bien como polvo o como solución acuosa. El contenido de los agentes en policarboxilatos (co)poliméricos asciende preferentemente a del 0,5 % al 20 % en peso, en particular a del 3 % al 10 % en peso.

Para la mejora de la solubilidad en agua pueden contener los polímeros también ácidos alilsulfónicos, tal como por ejemplo en el documento EP-B-0 727 448 ácido alilolibencenosulfónico y ácido metalilsulfónico, como monómero. En particular se prefieren también polímeros biodegradables de más de dos unidades monoméricas distintas, por ejemplo aquéllas que contienen de acuerdo con el documento DE-A-43 00 772 como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o bien derivados de alcohol vinílico o de acuerdo con el documento DE-C-42 21 381 como monómeros sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcar. Otros copolímeros preferentes son aquéllos que se describen en las solicitudes de patente alemana DE-A-43 03 320 y DE-A-44 17 734 y presentan como monómeros preferentemente acroleína y ácido acrílico/sales de ácido acrílico o bien acroleína y acetato de vinilo. Igualmente pueden mencionarse como otras sustancias ayudantes preferentes ácidos aminodicarboxílicos poliméricos, sus sales o sus sustancias precursoras. Se prefieren especialmente poli(ácidos aspárticos) o bien sus sales y derivados, de los que se divulga en la solicitud de patente alemana DE-A-195 40 086 que éstos presentan además de propiedades de co-ayudantes también una acción estabilizadora de blanqueo.

Otras sustancias ayudantes adecuadas son poliacetales, que pueden obtenerse mediante reacción de dialdehídos con ácidos poliolcarboxílicos, que presentan de 5 a 7 átomos de C y al menos 3 grupos hidroxilo, por ejemplo tal como se describe en la solicitud de patente europea EP-A-0 280 223. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos como glioxal, glutaraldehído, tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de ácidos poliolcarboxílicos como ácido glucónico y/o ácido glucoheptónico.

Otras sustancias ayudantes orgánicas adecuadas son dextrinas, por ejemplo oligómeros o bien polímeros de hidratos de carbono, que pueden obtenerse mediante hidrólisis parcial de almidones. La hidrólisis puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo catalizados con ácido o enzima. Preferentemente se trata de productos de hidrólisis con masas molares promedio en el intervalo de 400 a 500000 g/mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el intervalo de 0,5 a 40, en particular de 2 a 30, siendo DE una medida útil para la acción reductora de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un DE de 100. Son útiles tanto maltodextrinas con un DE entre 3 y 20 y jarabe de glucosa seco con un DE entre 20 y 37 como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con masas molares más altas en el intervalo de 2000 a 30000 g/mol. Una dextrina preferente se ha descrito en la solicitud de patente británica 94 19 091. En el caso de los derivados oxidados de dextrinas de este tipo se trata de sus productos de reacción con agentes de oxidación que pueden oxidar al menos una función alcohol del anillo sacárido para dar una función ácido carboxílico. Las dextrinas oxidadas de este tipo y los procedimientos de su preparación se conocen por ejemplo por las solicitudes de patente europea EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 y EP-A-0 542 496 así como las solicitudes de patente internacional WO 92/18542, WO-A-93/08251, WO-A-93/16110, WO-A-94/28030, WO-A-95/07303, WO-A-95/12619 y WO-A-95/20608. Igualmente es adecuado un oligosacárido oxidado de acuerdo con la solicitud de patente alemana DE-A-196 00 018. Un producto oxidado en C₆ del anillo sacárido puede ser especialmente ventajoso.

También oxidisuccinatos y otros derivados de disuccinatos, preferentemente etilendiamindisuccinato, son otros co-ayudantes adecuados. A este respecto se usa etilendiamin-N,N'-disuccinato (EDDS), cuya síntesis se describe por ejemplo en el documento US 3 158 615, preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Además se prefieren en este contexto también glicerindisuccinatos y glicerintrisuccinatos, tal como se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses US 4 524 009, US 4 639 325, en la solicitud de patente europea EP-A-0 150 930 y la solicitud de patente japonesa JP 93/339896. Las cantidades de uso adecuadas se encuentran en formulaciones que contienen zeolita y/o que contienen silicato en del 3 % al 15 % en peso.

Otros co-ayudantes orgánicos útiles son por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o sus sales, que pueden encontrarse eventualmente también en forma de lactona y que contienen al menos 4 átomos de carbono y al menos un grupo hidroxilo y como máximo dos grupos ácido. Los co-ayudantes de este tipo se describen por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO-A-95/20029.

Otra clase de sustancias con propiedades de co-ayudantes la representan los fosfonatos. A este respecto se trata en particular de hidroxialcano- o aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos es especialmente importante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) como co-ayudante. Éste se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de manera neutra y la sal de tetrasodio de manera alcalina (pH 9). Como aminoalcanofosfonatos se tienen en cuenta preferentemente etilendiamintetrametilfosfonato (EDTMP), dietilentriaminpentametilfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Éstos se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de manera neutra, por ejemplo como sal de hexasodio de EDTMP o bien como sal de heptasodio y octasodio de DTPMP. Como ayudante se usa a este respecto de la clase de los fosfonatos preferentemente HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además una marcada capacidad de unión de metales pesados. De manera correspondiente a esto puede preferirse, en particular cuando los agentes contienen

también agentes blanqueadores, usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Además pueden usarse todos los compuestos que pueden formar complejos con iones alcalinotérreos, como co-ayudante.

Un ayudante inorgánico preferentemente usado es la zeolita finamente cristalina, sintética y que contiene agua unida. La zeolita finamente cristalina, sintética y que contiene agua unida usada es preferentemente la zeolita A y/o P. No obstante son adecuadas también la zeolita X así como mezclas de zeolita A, X y/o P, por ejemplo un co-cristalizado de las zeolitas A y X. La zeolita puede usarse como polvo desecado por pulverización, o también como suspensión estabilizada, no desecada, aún húmeda como resultado de su preparación. Para el caso en el que se use la zeolita como suspensión, ésta puede contener pequeñas adiciones de tensioactivos no iónicos como estabilizadores, por ejemplo del 1 % al 3 % en peso, con respecto a zeolita, de alcoholes grasos C_{12} - C_{18} , etoxilados, con 2 a 5 grupos óxido de etileno, alcoholes grasos C_{12} - C_{14} con 4 a 5 grupos óxido de etileno, o isotridecanoles etoxilados. Las zeolitas adecuadas presentan un tamaño de partícula promedio inferior a $10\ \mu\text{m}$ (distribución en volumen; procedimiento de medición: Coulter Counter) y contienen preferentemente del 18 % al 22 % en peso, en particular del 20 % al 22 % en peso de agua unida. En formas de realización preferentes, las zeolitas están contenidas en cantidades del 10 % al 94,5 % en peso en la premezcla, pudiendo ser especialmente preferente que las zeolitas están contenidas en cantidades del 20 % al 70 %, en particular del 30 % al 60 % en peso.

Los sustitutos parciales adecuados de las zeolitas son los silicatos estratificados de origen natural y sintético. Tales silicatos estratificados son conocidos por ejemplo por las solicitudes de patente DE-A-23 34 899, EP-A-0 026 529 y DE-A-35 26 405. Sus posibilidades de aplicación no están limitadas a una composición especial o bien a una fórmula estructural especial. Sin embargo en éste caso son preferentes la esmectita, en particular la bentonita. También son adecuados para la sustitución de las zeolitas o de los fosfatos, los silicatos de sodio estratificados, cristalinos, de la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde M significa sodio o hidrógeno, x significa un número de 1,9 a 4 e y significa un número de 0 a 20 y siendo valores preferentes de x 2, 3 o 4. Tales silicatos estratificados cristalinos se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0 164 514. Los silicatos estratificados cristalinos, preferentes de la fórmula indicada son aquéllos en los cuales M representa sodio y x toma los valores 2 o 3. Son especialmente preferentes tanto los disilicatos de sodio β como también $\delta\ \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

A las sustancias ayudantes preferentes pertenecen también silicatos sódicos amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1 : 2 a 1 : 3,3, preferentemente de 1 : 2 a 1 : 2,8, y en especial de 1 : 2 a 1 : 2,6, que son de disolución retardada y presentan propiedades de lavado secundarias. El retraso de disolución frente a silicatos sódicos amorfos convencionales puede provocarse en este caso de diversas maneras, a modo de ejemplo mediante tratamiento de superficie, preparación de mezcla, compactación/prensado, o mediante sobresecado. En el contexto de esta invención se entiende por el concepto "amorfo" también "amorfo según rayos X". Es decir, que los silicatos no proporcionan reflejos de rayos X nítidos, como son típicos para sustancias cristalinas, sino en todo caso uno o varios máximos de radiación X dispersada, que presentan una anchura de varias unidades de grado del ángulo de difracción. No obstante, se puede llegar fácilmente incluso a propiedades de ayudante especialmente buenas si las partículas de silicato proporcionan máximos de difracción difusos, o incluso nítidos, en experimentos de difracción de electrones. Esto se debe interpretar de modo que los productos presentan intervalos microcristalinos de magnitud 10 hasta algunos cientos de nm, siendo preferentes valores hasta un máximo de 50 nm, y en especial hasta un máximo de 20 nm. Tales silicatos denominados amorfos según rayos X, que presentan igualmente una disolución retardada frente a los vidrios solubles convencionales, se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A-44 00 024. En especial son preferentes silicatos prensados/compactados amorfos, silicatos amorfos compuestos y silicatos amorfos según rayos X sobresecados, empleándose especialmente los silicatos sobresecados preferentemente también como soportes en los granulados de acuerdo con la invención o bien como soportes en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Naturalmente, también es posible un uso de los fosfatos conocidos generalmente como sustancias ayudantes, en tanto que no se deba evitar tal uso por motivos ecológicos. En especial son apropiadas las sales de sodio de ortofosfatos, de pirofosfatos y en especial de tripolifosfatos. Su contenido no asciende en general a más del 25 % en peso, preferentemente a no más del 20 % en peso, en cada caso con respecto al agente acabado. En algunos casos se ha mostrado que, en especial, tripolifosfatos ya en cantidades reducidas hasta un máximo de un 10 % en peso, con respecto al agente acabado, en combinación con otras sustancias ayudantes, conducen a una mejora sinérgica de la capacidad de lavado secundario.

Además de las partes constituyentes mencionadas, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente una o varias sustancias de los grupos de los agentes blanqueadores, activadores del blanqueo, enzimas, agentes para ajustar el pH, agentes fluorescentes, colorantes, agentes inhibidores de la espuma, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, abrillantadores ópticos, agentes inhibidores del agrisado, agentes inhibidores de la transferencia de color, agentes inhibidores de la corrosión y agentes protectores de plata. Los agentes adecuados se conocen en el estado de la técnica.

Esta enumeración de las sustancias constitutivas de agentes de lavado y de limpieza no es en modo alguno limitativa, sino que únicamente indica las sustancias constitutivas típicas más esenciales de tales agentes. Especialmente pueden estar contenidos en los agentes también disolventes orgánicos, en tanto en cuanto se trate de preparaciones líquidas o en forma de gel. Preferentemente se trata de alcoholes mono- o polihidroxilados con 1 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes preferentes en tales agentes son etanol, 1,2-propanodiol, glicerina así como mezclas formadas por éstos alcoholes. En formas de realización preferentes, tales agentes contienen del 2 % al 12 % en peso de tales alcoholes.

Básicamente, los agentes pueden presentar diversos estados de agregación. En una forma de realización preferente, en el caso de los agentes de lavado o de limpieza se trata de agentes líquidos o en forma de gel, en particular de agentes de lavado líquidos o lavavajillas líquidos o geles de limpieza, pudiéndose tratar especialmente también de agentes de limpieza en forma de gel para la limpieza de los cuartos de baño. Tales agentes de limpieza en forma de gel para la limpieza de los cuartos de baño se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A-197 158 72.

Otros agentes de limpieza típicos, que pueden contener las composiciones de sustancia olorosa de acuerdo con la invención, son agentes limpiadores líquidos o en forma de gel para superficies duras, especialmente los denominados agentes limpiadores universales, agentes limpiadores para cristal, agentes limpiadores para suelos o para cuartos de baño así como formas de realización especiales de tales agentes limpiadores a las que pertenecen formas ácidas o alcalinas de los agentes limpiadores universales así como los agentes limpiadores para cristales con el denominado efecto anti-lluvia. En éste caso pueden presentarse estos agentes limpiadores líquidos tanto en una fase como también en varias fases. En una forma de realización especialmente preferente, los agentes limpiadores presentan 2 fases diferentes.

El agente limpiador es a este respecto en el sentido más amplio una designación para formulaciones – que contienen tensioactivos en la mayoría de los casos – con un amplio campo de aplicación y con composiciones muy diversas en función del mismo. Los segmentos del mercado más importantes son los agentes limpiadores domésticos, los agentes limpiadores industriales (técnicos) e institucionales. De acuerdo con el valor del pH se distingue entre agentes limpiadores alcalinos, neutros y ácidos, según la forma de comercialización se distingue entre agentes limpiadores líquidos y sólidos (también en forma de comprimidos). Los denominados agentes limpiadores para superficies duras deben presentar un perfil de aplicación óptimo tanto en estado concentrado como también en solución acuosa diluida, en combinación con energía mecánica, a diferencia de lo que ocurre por ejemplo en el caso de los agentes lavavajillas, que se clasifican igualmente a un grupo de productos de los agentes limpiadores. Los agentes limpiadores en frío desarrollan su potencia sin temperatura elevada. Lo fundamental para el efecto limpiador son, ante todo, tensioactivos y/o vehículos alcalinos, ácidos alternativos, eventualmente también disolventes tales como glicoléteres y alcoholes inferiores. En general están contenidos en las formulaciones, además, ayudantes, según el tipo de agente limpiador, también agentes blanqueadores, enzimas, aditivos inhibidores de los gérmenes o desinfectantes así como aceites de perfume y colorantes. Los agentes limpiadores pueden formularse también como microemulsiones. El éxito de la limpieza depende en gran medida del tipo de la suciedad - también muy variable según el lugar geográfico - y de las propiedades de las superficies a ser limpiadas.

Los agentes limpiadores pueden contener como componente tensioactivo tensioactivos aniónicos, no iónicos, anfóteros o catiónicos o bien mezclas de tensioactivos formadas por una, por varias o por todas estas clases de tensioactivos. Los agentes limpiadores contienen tensioactivos en cantidades, con respecto a la composición, del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 20 % en peso, especialmente del 1 % al 14 % en peso, de forma extraordinariamente preferente del 3 % al 10 % en peso.

Los tensioactivos no iónicos adecuados en tales agentes limpiadores universales son, por ejemplo, alquilalcohol poliglicoléteres C_8-C_{18} , alquilpoliglicósidos así como tensioactivos que contienen nitrógeno o bien mezclas de los mismos, especialmente de los dos primeros. Los agentes contienen tensioactivos no iónicos en cantidades, con respecto a la composición, del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 20 % en peso, especialmente del 0,5 % al 14 % en peso, de forma extraordinariamente preferente del 1 % al 10 % en peso.

Los alquilalcoholpolipropilenglicol/polietilenglicoléteres C_8-C_{18} representan tensioactivos no iónicos conocidos. Éstos pueden describirse por medio de la fórmula $R^iO-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, en la que R^i representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado, alifático, con 8 a 18 átomos de carbono, p representa 0 o números de 1 a 3 y e representa números de 1 a 20. Los alquilalcoholpoliglicoléteres C_8-C_{18} pueden obtenerse mediante adición de óxido de propileno y/o de óxido de etileno sobre alquilalcoholes, preferentemente sobre alcoholes grasos. Ejemplos típicos son poliglicoléteres en los que R^i representa un resto alquilo con 8 a 18 átomos de carbono, p representa de 0 a 2 y e representa números de 2 a 7. Los representantes preferentes son, por ejemplo, alcohol graso $C_{10}-C_{14} + 10P + 6OE$ -éteres ($p = 1$, $e = 6$) y alcohol graso $C_{12}-C_{18} + 7OE$ -éteres ($p = 0$, $e = 7$) así como sus mezclas.

También pueden usarse alquilalcoholpoliglicoléteres C_8-C_{18} cerrados en grupos terminales, es decir compuestos en los cuales los grupos OH libres estén eterificados. Los alquilalcoholpoliglicoléteres C_8-C_{18} cerrados en grupos terminales pueden obtenerse según los procedimientos pertinentes de la química orgánica preparativa. Preferentemente se hacen reaccionar alquilalcoholpoliglicoléteres C_8-C_{18} en presencia de bases con haluros de

alquilo, especialmente con cloruro de butilo o con cloruro de bencilo. Ejemplos típicos son éteres mixtos en los cuales R^I representa un resto alcohol graso industrial, preferentemente un resto cocoalquilo $C_{12/14}$, p representa 0 y e representa de 5 a 10, que están cerrados con grupos butilo.

- 5 Los tensioactivos no iónicos preferentes son, además, los alquilpoliglicósidos descritos ya anteriormente.

Como otros tensioactivos no iónicos pueden estar contenidos tensioactivos que contienen nitrógeno, por ejemplo polihidroxiamidas de ácidos grasos, por ejemplo glucamidas, y etoxilatos de alquilaminas, dioles vecinales y/o amidas de ácidos carboxílicos, que tengan grupos alquilo con 10 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 18 átomos de C. El grado de etoxilación de éstos compuestos se encuentra en éste caso por regla general entre 1 y 20, preferentemente entre 3 y 10. Son preferentes los derivados de etanolamida de ácidos alcanóicos con 8 a 22 átomos de C, preferentemente de 12 a 16 átomos de C. A los compuestos especialmente adecuados pertenecen las etanolamidas del ácido láurico, de ácido mirístico y del ácido palmítico.

- 15 Los tensioactivos aniónicos, adecuados para los agentes limpiadores universales son sulfatos de alquilo C_8-C_{18} , alquiletersulfatos C_8-C_{18} , es decir los productos de sulfatación de alcoholéteres y/o alquilbencenosulfonatos C_8-C_{18} , así como también alcanosulfonatos C_8-C_{18} , α -olefinasulfonatos C_8-C_{18} , ácidos grasos C_8-C_{18} sulfonados, especialmente bencenosulfonato de dodecilo, étersulfatos de amidas de ácidos carboxílicos C_{8-22} , monoésteres y diésteres de alquilo C_{1-12} del ácido succínico, alquilpoliglicolétercarboxilatos C_{8-18} , N-aciltauridos C_{8-18} , N-sarcosinatos C_{8-18} y alquilisetonatos C_{8-18} o bien sus mezclas. Éstos se usan en forma de sus sales alcalinas y de sus sales alcalinotérreas, especialmente en forma de sus sales de sodio, de potasio y de magnesio, así como también de sus sales de amonio y de mono-, di-, tri- o bien tetraalquilamonio así como, en el caso de los sulfonatos, también en forma de sus ácidos correspondientes, por ejemplo ácido dodecylbencenosulfónico. Los agentes contienen los tensioactivos aniónicos en cantidades, con respecto a la composición, del 0 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 20 % en peso, especialmente del 1 % al 14 % en peso, de forma extraordinariamente preferente del 2 % al 10 % en peso.

- Debido a sus propiedades atenuadoras de la espuma, los agentes limpiadores universales pueden contener también jabones, es decir sales alcalinas o de amonio de ácidos grasos C_{6-22} saturados o insaturados. Los jabones pueden usarse en una cantidad de hasta un 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso.

- Los tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, betaínas de fórmula $(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+CH_2COO^-$, en la que R^{II} significa un resto alquilo, interrumpido en caso dado por heteroátomos o por grupos de heteroátomos con 8 a 25, preferentemente de 10 a 21 átomos de carbono y R^{III} así como R^{IV} significan restos alquilo iguales o diferentes con 1 a 3 átomos de carbono, especialmente alquildimetilcarboximetilbetaína C_{10-18} y alquilamidopropil-dimetilcarboximetilbetaína C_{11-17} . Los agentes contienen tensioactivos anfóteros en cantidades, con respecto a la composición, del 0 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 10 % en peso, especialmente del 0,1 % al 5 % en peso.

- Los tensioactivos catiónicos adecuados son, entre otros, los compuestos de amonio cuaternario de fórmula $(R^V)(R^VI)(R^VII)(R^VIII)N^+X^-$, en la que R^V a R^VIII representan cuatro restos alquilo iguales o diferentes, especialmente dos de cadena larga y dos de cadena corta y X^- representa un anión, especialmente un ión haluro, por ejemplo cloruro de didecil-dimetil-amonio, cloruro de alquil-bencil-didecil-amonio y sus mezclas. Los agentes contienen tensioactivos catiónicos en cantidades, con respecto a la composición, del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso, especialmente del 0,1 % al 3 % en peso.

- En una forma de realización preferente contienen los agentes limpiadores tensioactivos aniónicos y no iónicos conjuntamente, preferentemente alquilbencenosulfonatos C_8-C_{18} , alquilsulfatos C_8-C_{18} y/o alquiletersulfatos C_8-C_{18} junto con alquilalcoholpoliglicoléteres C_8-C_{18} y/o alquilpoliglicósidos, especialmente alquilbencenosulfonatos C_8-C_{18} junto con alquilalcoholpoli-glicoléteres C_8-C_{18} .

- Además, los agentes limpiadores de acuerdo con la invención pueden contener ayudantes. Los ayudantes adecuados son, por ejemplo, gluconatos, citratos, nitrilotriacetatos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos, especialmente gluconato, citrato y nitrilotriacetato de sodio así como carbonato y bicarbonato de sodio y de potasio, así como hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, especialmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, amoníaco y aminas, especialmente mono- y trietanolamina, o bien sus mezclas. A éstos pertenecen también las sales del ácido glutárico, del ácido succínico, del ácido adípico, del ácido tartárico y del ácido bencenohehexacarboxílico así como fosfonatos y fosfatos. Los agentes contienen ayudantes en cantidades, con respecto a la composición, del 0 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 12 % en peso, especialmente del 0,1 % al 8 % en peso, de forma extraordinariamente preferente del 0,3 % al 5 % en peso, estando limitada sin embargo la cantidad del hexametáfosfato de sodio - con excepción de los agentes según la aplicación - a del 0 % al 5 % en peso. Como electrolitos, las sales ayudantes son al mismo tiempo coadyuvantes para la separación de las fases.

- Además de los componentes citados, los agentes limpiadores de acuerdo con la invención pueden contener otros coadyuvantes y aditivos, tal como son habituales en tales agentes. A éstos pertenecen, especialmente, polímeros,

principios activos para el desprendimiento de la suciedad (*soil-release*), disolventes (por ejemplo etanol, isopropanol, glicoléteres), solubilizantes, agentes hidrótopos (por ejemplo cumenosulfonato, octilsulfato, butilglucósido, butilglicol), reforzadores de la limpieza, reguladores de la viscosidad (por ejemplo polímeros sintéticos tales como polisacáridos, poliacrilatos, polímeros de origen natural y sus derivados tales como goma xantana, otros polisacáridos y/o gelatina), reguladores del pH (por ejemplo ácido cítrico, alcanolaminas o NaOH), agentes desinfectantes, antiestáticos, agentes para la conservación, agentes blanqueadores, enzimas, colorantes así como agentes de turbidez o incluso agentes protectores de la piel, como los que se han descrito en el documento EP-A-0 522 506. La cantidad de tales aditivos no es, usualmente, mayor que el 12 % en peso en el agente de limpieza. El límite inferior de la cantidad aplicada depende del tipo de los aditivos y puede encontrarse por ejemplo en el caso de los colorantes en hasta un 0,001 % en peso y por debajo de éste valor. Preferentemente la cantidad de coadyuvantes se encuentra entre el 0,01 % y el 7 % en peso, especialmente entre el 0,1 % y el 4 % en peso.

El valor de pH de los agentes limpiadores universales puede variarse a través de un amplio intervalo, sin embargo es preferente un intervalo de 2,5 a 12, especialmente de 5 a 10,5. Por el valor de pH ha de entenderse según la presente invención el valor de pH del agente en forma de emulsión temporal.

Tales formulaciones de agentes limpiadores universales pueden modificarse para finalidades arbitrarias. Una forma de realización especial son a este respecto los agentes limpiadores para cristales. Es esencial en tales agentes limpiadores que queden remanentes manchas o bordes. Especialmente es a este respecto un problema que tras la limpieza se condensa agua sobre éstas superficies y conduce al denominado efecto de recubrimiento. Del mismo modo es indeseable cuando los cristales están sometidos a la lluvia, las denominadas manchas de lluvia remanentes. Éste efecto se conoce como efecto de lluvia o efecto anti-lluvia. Éstos efectos pueden obviarse mediante aditivos adecuados en los agentes limpiadores para cristales.

En otra forma de realización preferente, en el caso de los agentes se trata de agentes pulverulentos o en forma de granulado. Los agentes de acuerdo con la invención pueden presentar en éste caso densidades aparentes arbitrarias. La paleta de las posibles densidades aparentes se extiende desde bajas densidades aparentes por debajo de 600 g/l, por ejemplo 300 g/l, pasando por el intervalo de densidades aparentes medias de 600 a 750 g/l, hasta el intervalo de altas densidades aparentes de al menos 750 g/l.

Para la preparación de tales agentes son adecuados procedimientos discrecionales, conocidos por el estado de la técnica.

Igualmente son objeto de la invención agentes para el cuidado del aire, que contienen las composiciones de sustancia olorosa de la invención. El agente para el cuidado del aire puede ser por ejemplo un refrescador de ambiente, desodorante de ambiente o ambientador.

Otro objeto de la presente invención son agentes cosméticos, por ejemplo para el tratamiento del cabello o la piel, que contienen las composiciones de sustancia olorosa descritas en el presente documento preferentemente en las cantidades descritas ya anteriormente en relación con los otros agentes. En una forma de realización preferente, en el caso de los agentes cosméticos se trata de preparaciones acuosas que contienen principios activos de superficie activa y que son adecuados en particular para el tratamiento de fibras de queratina, en particular cabellos humanos, o para el tratamiento de la piel.

En el caso de los agentes para el tratamiento del cabello mencionados se trata a este respecto en particular de agentes para el tratamiento del cabello humano. Los agentes más usuales de ésta categoría pueden subdividirse en agentes para el lavado del cabello, agentes para el cuidado del cabello, agentes para la fijación del cabello y para dar forma al cabello así como agentes para el teñido del cabello y agentes para la eliminación del vello. A los agentes preferentes de acuerdo con la invención, que contienen principios activos de superficie activa pertenecen especialmente agentes para el lavado del cabello y agentes para el cuidado. Éstas preparaciones acuosas se encuentran en la mayoría de los casos en forma de líquida a pastosa.

Para el grupo de sustancias constitutivas más importante, los principios activos de superficie activa o sustancias de lavado activo, se usan predominantemente poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos (etersulfatos, alquiletersulfatos), en parte en combinación con otros tensioactivos, la mayoría de las veces aniónicos. Los tensioactivos para champú deben presentar, además de una buena fuerza limpiadora y una insensibilidad frente a la dureza del agua, una compatibilidad con la piel y con las mucosas. De acuerdo con las regulaciones legales debe darse una buena biodegradabilidad. Además de los alquiletersulfatos, los agentes preferentes pueden contener además otros tensioactivos, tales como alquilsulfatos, alquiletercarboxilatos, preferentemente con grados de etoxilación de 4 a 10, así como condensados de proteína-ácidos grasos tensioactivos.

Los agentes para el cuidado del cabello tienen como objetivo mantener el mayor tiempo posible el estado natural del cabello recién lavado y su restablecimiento en caso de deterioro. Características para este estado natural son el brillo sedoso, la baja porosidad, el tacto fuerte a la tensión y a este respecto suave y una sensación lisa agradable. Una condición previa importante para ello es un cuero cabelludo limpio, exento de caspa y que no esté sobreengrasado. A los agentes para el cuidado del cabello pertenecen en la actualidad una pluralidad de diversos

productos, cuyo representantes más importantes se denominan como agentes para el tratamiento previo, aguas capilares, agentes auxiliares para el peinado, enjuagues capilares y envases para curas.

En el caso de las preparaciones acuosas para el tratamiento de la piel se trata en particular de preparaciones para el cuidado de la piel humana. Este cuidado comienza con la limpieza para la cual se usan en primer lugar jabones. En este caso se distingue entre jabones sólidos, la mayoría de las veces en trozos, y jabones líquidos. De manera correspondiente a esto, los agentes cosméticos se encuentran en una forma de realización preferente a modo de cuerpos moldeados, que contienen sustancias constitutivas de superficie activa. Las sustancias constitutivas más importantes de tales cuerpos moldeados son, en una forma de realización preferente, las sales alcalinas de los ácidos grasos de los aceites y grasas naturales, preferentemente con cadenas con 12-18 átomos de C. Puesto que los jabones del ácido láurico proporcionan una espuma especialmente buena, son materias primas preferentes los aceites ricos en ácido láurico, los aceites de coco y los aceites de semillas de palma para la fabricación de los jabones finos. Las sales de Na de las mezclas de los ácidos grasos son sólidas, las sales de K son pastosas blandas. Para la saponificación se añaden las lejías diluidas de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio a las materias primas grasas en la relación estequiométrica de manera que, en los jabones acabados, esté presente un exceso en lejía de hidróxido alcalino de un 0,05 % como máximo. En muchas ocasiones, los jabones no se fabrican en la actualidad ya directamente a partir de las grasas, sino que se fabrican a partir de los ácidos grasos obtenidos mediante disociación de las grasas. Los aditivos usuales para los jabones son ácidos grasos, alcoholes grasos, lanolina, lecitina, aceites vegetales, glicéridos parciales, entre otros sustancias similares a grasa para el reengrasado de la piel que ha sido limpiada, antioxidantes tales como palmitato de ascorbilo o tocoferol para impedir la auto-oxidación de los jabones (enranciado), agentes formadores de complejos tales como nitrilotriacetato para la unión de las trazas de metales pesados, que podrían catalizar la descomposición auto-oxidante, aceites de perfume para conseguir las notas de olor deseadas, colorantes para la coloración de las trazas de jabón y eventualmente aditivos especiales.

Los jabones líquidos se basan tanto en sales de K de ácidos grasos naturales como también en tensioactivos aniónicos sintéticos. Estos contienen en solución acuosa menor cantidad de sustancias de lavado activo que los jabones sólidos, tienen los aditivos usuales, eventualmente con sustancias constitutivas reguladoras de la viscosidad así como aditivos de brillo perlado. Debido a su aplicación cómoda e higiénica en aparatos expendedores se usan preferentemente en cuartos de baño públicos y similares. Las lociones de lavado para la piel especialmente sensible se basan en tensioactivos sintéticos de acción suave con adiciones de sustancias para el cuidado de la piel, estando ajustadas a pH neutro o ligeramente ácido (pH 5,5).

Existe una serie de otros preparados predominantemente para la limpieza de la piel del rostro, tales como aguas para el rostro, lociones, leches, cremas, pastas para limpieza; los envases para el rostro sirven en parte para la limpieza, predominantemente sin embargo para refrescar y cuidar la piel del rostro. Las aguas para el rostro son en la mayoría de los casos soluciones acuosas-alcohólicas con pequeñas cantidades de tensioactivos así como de otras sustancias para el cuidado de la piel. Las lociones, leches, cremas y pastas para la limpieza están basadas, la mayoría de las veces, en emulsiones de O/W con contenidos relativamente pequeños en componentes grasos con aditivos limpiadores y para el cuidado. Los denominados preparados para restregado y exfoliado contienen sustancias de acción queratolítica para la eliminación de las capas superiores muertas de la córnea, en parte con adiciones de polvos con acción abrasiva. El engrudo de almendras empleado desde hace mucho tiempo como agente suave para la limpieza de la piel constituye en la actualidad también muchas veces parte integrante de tales preparados. En los agentes para el tratamiento limpiador de la piel sucia están contenidas además sustancias antibacterianas e inhibidoras de la inflamación, puesto que las acumulaciones de sebo en comedones (comensales concomitantes) representan caldos de cultivo para infecciones bacterianas y tienen tendencia a la inflamación. La amplia paleta ofrecida de los diversos productos para la limpieza de la piel varía en cuanto a la composición y contenido en diversos principios activos, están dirigidos a diversos tipos de piel y a objetivos de tratamiento especiales.

Otros agentes cosméticos preferentes de acuerdo con la invención son agentes para influenciar en el olor corporal. En particular se piensa aquí en los agentes desodorantes. Tales agentes desodorantes pueden cubrir, eliminar o destruir los olores. Los olores desagradables del cuerpo se forman por la descomposición bacteriana del sudor, especialmente en las axilas húmedas y calientes, en las que los microorganismos encuentran buenas condiciones de vida. De manera correspondiente a esto, las sustancias constitutivas importantes de los desodorantes son sustancias inhibidoras de los gérmenes. Especialmente son preferentes aquellas sustancias inhibidoras de los gérmenes que tienen una actividad ampliamente selectiva frente a las bacterias responsables del olor corporal. Los principios activos preferentes tienen en éste caso, sin embargo, únicamente un efecto bacteriostático y no destruyen en absoluto la flora bacteriana. A los agentes inhibidores de los gérmenes pueden asociarse, en general, todos los agentes conservantes adecuados con efecto específico contra las bacterias Gram positivas. A modo de ejemplo éstos son Irgasan DP 300 (Trichlosan, 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxidifeniléter), clorhexidina (1,1'-hexametenbis(5-(4'-cloro-fenil)-biguanida)) así como la 3,4,4'-triclorocarbanilida. También son adecuados en principio compuestos de amonio cuaternario. Debido a su elevada actividad antimicrobiana se usan todas estas sustancias preferentemente solo en pequeñas concentraciones de aproximadamente el 0,1 % al 0,3 % en peso. Además, un gran número de sustancias olorosas tienen también propiedades antimicrobianas. De manera correspondiente a esto se usan preferentemente en los desodorantes tales sustancias olorosas con propiedades antimicrobianas. Especialmente

deben citarse en éste caso farnesol y fenoxietanol. Por lo tanto es especialmente preferente cuando los desodorantes de acuerdo con la invención contengan en sí mismos tales sustancias olorosas con actividad bacteriostática. En éste caso pueden estar contenidas las sustancias olorosas preferentemente a su vez en forma de los composiciones de sustancia olorosa descritas en el presente documento. Otro grupo de sustancias constitutivas esenciales de desodorantes son los inhibidores de enzimas, que inhiben la descomposición del sudor por enzimas, tales como por ejemplo citrato de trietilo o glicinato de cinc. Las sustancias constitutivas esenciales de desodorantes son, además, antioxidantes que deben impedir una oxidación de las partes constituyentes del sudor.

En el caso del agente cosmético puede tratarse éste también de un agente para la fijación del cabello, que contiene polímeros para la fijación. Se prefiere especialmente a este respecto cuando entre los polímeros está contenido al menos un poliuretano. A este respecto puede realizarse la adición del agente, que contiene la composición de sustancia olorosa según la invención, mediante pulverización. A este respecto puede realizarse la adición mediante un bote de pulverización (bote de gas comprimido, envase de gas comprimido, envase de aerosol) o un atomizador de bomba que va a manejarse mecánicamente (pulverización de bomba) con formación de una niebla de pulverización, espuma, pasta o chorro de líquido.

La composición de sustancia olorosa de acuerdo con la invención puede estar contenida también en adhesivos. Tales adhesivos pueden ser, sin limitarse a adhesivos termoplásticos, húmedos que contienen disolvente, de contacto, de dispersión, a base de agua, plastisoles así como adhesivos de polimerización, de policondensación, de poliadición y sensibles a la presión.

Otro objeto de la invención se refiere al uso de los agentes de lavado, de limpieza o para el cuidado descritos en el presente documento para la limpieza y/o el acondicionamiento de estructuras planas textiles. Según esto se somete el material textil que va a limpiarse a un lavado de material textil con uso de un agente de lavado, de limpieza o para el cuidado de acuerdo con la invención, en particular en una lavadora automática, preferentemente a temperaturas no superiores a 60 °C, en particular no superiores a 40 °C.

Igualmente pueden usarse los agentes de lavado, de limpieza o para el cuidado de acuerdo con la invención para la limpieza de superficies duras (por ejemplo la vajilla, suelo, WC).

Básicamente todas las formas de realización divulgadas en relación con las composiciones de sustancia olorosa así como los agentes de la invención pueden aplicarse también a los procedimientos y usos descritos y a la inversa. Así es evidente por ejemplo que todas las composiciones de sustancia olorosa especiales descritas en el presente documento puedan aplicarse en los agentes y procedimientos mencionados y puedan usarse tal como se ha descrito en el presente documento.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de una composición de sustancia olorosa

Se dispuso damascona en cantidad equimolar con respecto a tiol y se añadió el tiol (p-ment-1-en-8-tiol) en porciones. La mezcla se agitó hasta obtener la homogeneización completa y entonces se incorporó en productos habituales en el comercio (un polvo de lavado universal, un agente de lavado líquido y un suavizante) en cantidad abajo predeterminada.

Los productos se sometieron a ensayo entonces a continuación con distintos materiales textiles y tras distintas etapas del proceso de lavado:

lavadora		Condiciones de lavado	
programa		Miele Softtronic W1734	
		ciclo de lavado principal a 40 °C con	
		a) agente de lavado en polvo universal	
		(no perfumado) o	
		b) agente de lavado líquido (no	
		perfumado)	
dureza del agua:		16 °dH	
número	de	1200 r/min	
revoluciones:			
cantidad de materiales		3 kg (tejido de rizo de algodón y tela	
textiles:		mixta)	
materiales textiles	de	tejido de rizo de algodón 30x30 cm	
prueba:			

Condiciones de secado
 temperatura: 20 °C
 humedad del aire: 60 % rh
 evaluación: de manera reciente, tras 1 día y tras 4 días
 personas de 10
 experimentación:
 reproducción: 2

Condiciones de enjuagado
 lavadora Miele Softtronic W1734
 programa ciclo de enjuagado con suavizante conc. (no perfumado)
 dureza del agua: 16 °dH
 número de 1200 r/min
 revoluciones:
 cantidad de materiales 3 kg (tejido de rizo de algodón y tela mixta)
 textiles:
 materiales textiles de tejido de rizo de algodón 30x30 cm
 prueba:

5
 Condiciones de secado
 temperatura: 20 °C
 humedad del aire: 60 % rh
 evaluación: de manera reciente, tras 1 día y tras 4 días
 personas de 10
 experimentación:
 reproducción: 2

Los resultados de estos ensayos están representados en las siguientes tablas 1-3. Se evaluó en cada caso la intensidad del aroma mediante personas de experimentación en una escala de 1 a 10, en la que 1 significa muy débil y 10 significa muy intenso. La dosificación indicada se refiere a la cantidad de la composición de sustancia olorosa con respecto al peso total del agente.

Tabla 1: agente de lavado en polvo universal

Sustancia olorosa	Dosificación	Material textil	Producto	Húmedo	Seco	TW tras 7 días
tiol	0,20 %	algodón	4,40	3,40	1,20	1,15
		tela mixta	-	2,70	2,20	1,25
		poliéster	-	2,80	2,50	1,38
damascona + tiol	0,38 %	algodón	4,60	4,40	3,20	2,50
		tela mixta	-	2,60	2,50	2,25
		poliéster	-	2,70	3,00	2,75

Tabla 2: agente de lavado líquido

Sustancia olorosa	Dosificación	Material textil	Producto	Húmedo	Seco	TW tras 7 días
tiol	0,35 %	algodón	3,80	3,00	1,00	1,63
		tela mixta	-	2,40	1,20	1,25
		poliéster	-	2,40	2,30	1,88
damascona + tiol	0,66 %	algodón	4,80	3,80	3,60	3,00
		tela mixta	-	3,80	2,40	2,00
		poliéster	-	3,80	3,60	2,75

Tabla 3: suavizante

Sustancia olorosa	Dosificación	Material textil	Producto	Húmedo	Seco
tiol	0,45 %	algodón	4,40	4,40	2,40
		tela mixta	-	4,40	1,80
		poliéster	-	3,80	3,40
damascona + tiol	0,85 %	algodón	4,80	5,00	3,80
		tela mixta	-	4,40	3,40
		poliéster	-	4,80	3,40

REIVINDICACIONES

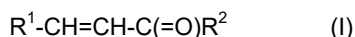
1. Composición de sustancia olorosa, caracterizada por que la composición de sustancia olorosa contiene:

- 5 (i) al menos un compuesto α,β -insaturado seleccionado de cetonas α,β -insaturadas, aldehídos α,β -insaturados o de mezclas de los mismos; y
(ii) al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol,

10 en la que el al menos un compuesto α,β -insaturado (i) y el al menos una sustancia olorosa que contiene grupos tiol (ii) se usan en la relación molar entre 5:1 y 1:1.

2. Composición de sustancia olorosa según la reivindicación 1, caracterizada por que el al menos un compuesto α,β -insaturado es una sustancia olorosa.

15 3. Composición de sustancia olorosa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el al menos un compuesto α,β -insaturado es un compuesto según la fórmula (I)

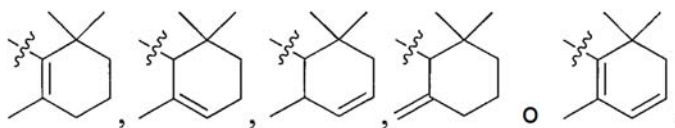


20 en la que R^1 y R^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo o acilo sustituido o no sustituido o un polímero.

4. Composición de sustancia olorosa según la reivindicación 3, caracterizada por que

- 25 (1) R^1 representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular representa un resto metilo, y/o
(2) R^2 representa un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, acilo con al menos 5 átomos de carbono, en particular un resto alquenilo cíclico, sustituido con al menos 5 átomos de carbono, preferentemente

30



35 5. Composición de sustancia olorosa según la reivindicación 4, caracterizada por que el compuesto de fórmula (I) se selecciona de al menos un representante del grupo que se forma de α -damascona, β -damascona, δ -damascona, γ -damascona, damascenona, cinamaldehído, hidroxicinamaldehído, irona, citral, janonas, α -isometilionona, metilcedrilcetona.

40 6. Composición de sustancia olorosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la sustancia olorosa que contiene grupos tiol es una sustancia olorosa con 5-20 átomos de carbono, preferentemente seleccionada de (*R*)-, (*S*)-tioterpineol (*p*-ment-1-en-8-tiol), 2-(1-mercapto-1-metiletil)-5-metilciclohexanona, 4-metoxi-2-metil-2-butanotiol, 3-mercapto-1-hexanol, ácido 2-mercaptopropanoico, 2-mercaptopropanoato de etilo y mercaptoacetato de 3-(metiltio)propilo.

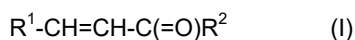
45 7. Agente, caracterizado por que el agente contiene al menos una composición de sustancia olorosa según una de las reivindicaciones 1 a 6, preferentemente en una cantidad total del 0,001-99 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05-1 % en peso, con respecto al peso del agente o del adhesivo, en el que el agente es un agente de lavado o de limpieza, agente para el cuidado del aire, agente cosmético o un adhesivo

50 8. Uso de un agente de lavado o de limpieza que contiene una composición de sustancia olorosa según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la limpieza y/o el acondicionamiento de estructuras planas textiles, en particular en una lavadora automática.

55 9. Uso de un compuesto α,β -insaturado seleccionado de cetonas α,β -insaturadas, aldehídos α,β -insaturados o mezclas de los mismos para la estabilización de una sustancia olorosa que contiene grupos tiol.

10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que el al menos un compuesto α,β -insaturado es una sustancia olorosa.

11. Uso según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que el al menos un compuesto α,β -insaturado es un compuesto según la fórmula (I)

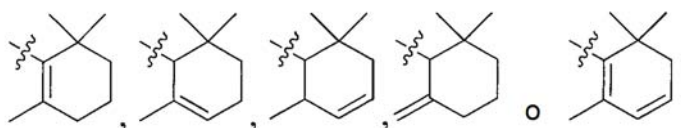


en la que R^1 y R^2 en cada caso independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo o acilo sustituido o no sustituido o un polímero.

12. Uso según la reivindicación 11, caracterizado por que

(1) R^1 representa un resto alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 10 átomos de carbono, en particular representa un resto metilo, y/o

(2) R^2 representa un resto que contiene grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, arilo, acilo con al menos 5 átomos de carbono, en particular un resto alquenilo cíclico, sustituido con al menos 5 átomos de carbono, preferentemente



13. Uso según la reivindicación 12, caracterizado por que el compuesto de fórmula (I) se selecciona de al menos un representante del grupo que se forma de α -damascona, β -damascona, δ -damascona, γ -damascona, damascenona, cinamaldehído, hidroxycinamaldehído, irona, citral, janonas, α -isometilionona, metilcedrilcetona.

14. Uso según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la sustancia olorosa que contiene grupos tiol es una sustancia olorosa con 5-20 átomos de carbono, preferentemente seleccionada de (*R*)-, (*S*)-tioterpineol (p-ment-1-en-8-tiol), 2-(1-mercapto-1-metiletil)-5-metil-ciclohexanona, 4-metoxi-2-metil-2-butanotiol, 3-mercapto-1-hexanol, ácido 2-mercaptopropanoico, 2-mercaptopropanoato de etilo y mercaptoacetato de 3-(metiltio)propilo.