

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 942**

51 Int. Cl.:

**C11B 9/00** (2006.01)

**C11D 3/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2008 E 08770180 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2155844**

54 Título: **Sistemas de perfume**

30 Prioridad:

**05.06.2007 US 933172 P**

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

**04.04.2013**

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)  
One Procter & Gamble Plaza  
Cincinnati, OH 45202, US**

72 Inventor/es:

**SMETS, JOHAN;  
STANTON, DAVID, THOMAS;  
TRUJILLO ROSALDO, RAFAEL;  
MCRITCHIE, ALLAN, CAMPBELL;  
DENUTTE, HUGO, ROBERT GERMAIN;  
GRANIER, THIERRY;  
HANHART, ANDREAS;  
BAJGROWICZ, JERZY, A. y  
KRAFT, PHILIP**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 399 942 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 perfume.

**Campo de la invención**

5 La presente solicitud se refiere a sistemas de perfume y productos de consumo que comprenden perfumes y/o dichos sistemas de perfume, así como a los procesos para fabricar y usar estos sistemas y productos de consumo de perfume.

**Antecedentes de la invención**

10 Los productos de consumo pueden comprender uno o más perfumes y/o sistemas de perfume que pueden proporcionar un aroma deseado a dichos productos y/o a un sitio que ha entrado en contacto con dicho producto y/o enmascarar un olor no deseable. Aunque los perfumes y sistemas de perfume actuales proporcionan olores deseables, los consumidores continúan buscando productos que tengan aromas que puedan ser duraderos y que sean a medida de sus deseos individuales – desafortunadamente, la combinación de perfumes y sistemas de perfume que están disponibles sigue siendo demasiado limitada para satisfacer dichas necesidades. Así, los  
15 perfumes necesitan una combinación aún más grande de perfumes y sistemas de perfume.

Los solicitantes creen que las composiciones descritas en la presente memoria satisfacen dicha necesidad puesto que dichas composiciones incluyen productos de reacción de perfume, y composiciones perfumadas que comprenden nuevos perfumes y sistemas de perfume incluyendo productos de reacción de perfume.

**Sumario de la invención**

20 La presente solicitud se refiere a sistemas de perfume y productos de consumo que comprenden nuevos perfumes y/o dichos sistemas de perfume, así como a los procesos para fabricar y usar estos sistemas y productos de consumo de perfume.

Según la presente invención, se proporciona un producto de reacción de perfume, teniendo dicho producto de reacción de perfume un índice de olor para superficie seca superior a 5, comprendiendo dicho producto de reacción  
25 de perfume:

- a.) el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de Fórmula I, y
- b.) un material que comprende uno o más heteroátomos, preferiblemente dichos uno o más heteroátomos se seleccionan de nitrógeno, azufre, fósforo y/o selenio, teniendo dicho material un Índice de intensidad del olor inferior al de una solución al 1% de metilnitrilato en dipropilenglicol; preferiblemente dicho material  
30 que comprende uno o más heteroátomos comprende uno o más restos amino, restos tiol restos fosfina y/o restos de selenol; más preferiblemente dicho material que comprende uno o más heteroátomos comprende uno o más restos de amina primaria, restos de amina secundaria y/o restos tiol.

La invención también comprende un producto de consumo que comprende:

- a.) un producto de reacción de perfume seleccionado del grupo que consiste en los productos de reacción de perfume de la reivindicación 1; y/o uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de Fórmula I; y  
35
- b.) y un ingrediente adyuvante.

**Descripción detallada de la invención**

Definiciones

40 En la presente memoria “producto de consumo” significa de cuidado infantil, cuidado de belleza, cuidado de tejidos domésticos, cuidado familiar, cuidado femenino, cuidado de la salud, productos de aperitivo y/o de bebida o dispositivos previstos para usarse o consumirse en la forma en que son vendidos, y no están previstos para fabricación o modificación comercial posterior. Dichos productos incluyen aunque no de forma limitativa pañales, biberones, toallitas; productos para y/o métodos relacionados con el tratamiento del cabello, (humano, perro y/o gato) incluyendo blanqueamiento, coloración, tintado, acondicionado, aplicación de champú, peinado; desodorantes  
45 y antitranspirantes; aseo personal; cosméticos; cuidado de la piel incluyendo aplicación de cremas, lociones, y otros productos tópicamente aplicados para uso del consumidor; y productos de afeitado, productos para y/o métodos relacionados para tratar tejidos, superficies duras, y cualquier otra superficie en el área del cuidado de los tejidos y del hogar, incluyendo: cuidado del aire, cuidado del coche, lavado de vajillas, acondicionado de tejido (incluyendo suavizante), detergencia para lavado de ropa, aditivos para lavado de ropa y aclarado y/o cuidado, limpieza y/o  
50 tratamiento de superficies duras, y otros limpiadores para uso por el consumidor y uso institucional; productos y/o métodos relacionados con el tisú higiénico, toallita facial, pañuelos de papel y/o servilletas de papel; tampones,

5 compresas femeninas; productos y/o métodos relacionados con el cuidado bucal incluyendo pastas de dientes, geles dentífricos, enjuagues bucales, adhesivos para dentaduras postizas, blanqueadores dentales, productos para la salud vendidos sin receta incluyendo remedios para la tos y el resfriado, analgésicos, sustancias farmacéuticas para radiografías, salud y nutrición de animales domésticos, y purificación del agua; productos alimenticios procesados previstos principalmente para su consumo entre comidas habituales o como acompañamiento de grano molido grueso (los ejemplos no limitativos incluyen patatas fritas a la inglesa, obleas de tortilla, palomitas de maíz, pretzels, obleas de maíz, barras de cereal, obleas o crujientes de vegetales, mezclas de aperitivos, mezclas para fiestas, obleas multigrano, crackers para aperitivo, aperitivos de queso, cortezas de cerdo, aperitivos de maíz, aperitivos de pellet, aperitivos extruidos y aperitivos de bagel); y café.

10 En la presente memoria, el término “composición limpiadora y/o de tratamiento” incluye, salvo que se indique lo contrario, agentes de lavado universales o “de limpieza intensiva” granulados o en polvo, especialmente detergente para lavado de ropa; agentes de lavado universales, líquidos, en forma de gel o en forma de pasta, especialmente los tipos líquidos conocidos como de limpieza intensiva; detergentes líquidos para tejidos delicados; agentes para el lavado manual de vajillas o agentes para el lavado de vajillas de acción suave, especialmente los de tipo muy espumante; agentes para el lavado de vajillas a máquina, incluidos los diversos tipos en forma de pastillas, 15 granulados, líquidos y coadyuvantes de aclarado para uso doméstico e institucional; limpiador líquido y agentes desinfectantes, incluidos tipos para lavado a mano antibacterianos, barras para lavado de ropa, colutorios bucales, limpiadores para dentaduras postizas, dentífricos, jabones para coches o alfombrillas, limpiadores para el baño; champús y enjuagues para el cabello; geles de ducha y jabones para baños de espuma y limpiadores para metal; así como sustancias auxiliares de limpieza como, por ejemplo, aditivos blanqueadores y “barras antimanchas” o tipos 20 para pretratamiento, productos cargados de sustratos como hojas a las que se ha añadido un secador, toallitas secas y húmedas, y compresas, sustratos de material no tejido, y esponjas; así como pulverizadores y aerosoles.

25 Según se usa en la presente memoria, el término “composiciones para el cuidado de tejidos” incluye, salvo que se indique lo contrario, composiciones para el suavizado de tejidos, composiciones para la mejora de tejidos, composiciones para la ventilación de los tejidos y combinaciones de las mismas.

En la presente memoria los artículos tales como “un” y “una” cuando se usan en una reivindicación, se refieren a uno o más de aquello que se reivindica o que se describe.

Según se usa en la presente memoria, las expresiones “incluyen”, “incluye” e “incluidos” deben entenderse como no limitativas.

30 En la presente memoria, el término “sólido” incluye productos en forma granular, polvo, pastilla y comprimidos.

En la presente memoria, el término “fluido” incluye productos en forma de líquido, gel, pasta y gas.

En la presente memoria, el término “sitio” incluye productos de papel, tejidos, prendas interiores, superficies duras, cabello y piel.

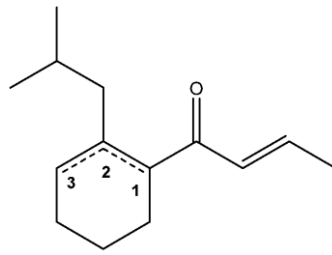
35 Salvo que se indique lo contrario, todos los niveles del componente o de la composición se refieren a una parte activa de ese componente o composición, y son excluyentes de impurezas, por ejemplo, disolventes residuales o subproductos, que puedan estar presentes en las fuentes comerciales de dichos componentes o composiciones.

Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso salvo que se indique lo contrario. Todos los porcentajes y relaciones se calculan basados en la composición total salvo que se indique lo contrario.

40 Debe entenderse que cada limitación máxima numérica dada en esta memoria descriptiva incluye cada limitación numérica inferior, tal como si las limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresadas por escrito en la presente memoria. Cada limitación numérica mínima dada en esta memoria descriptiva incluirá cada limitación numérica superior, tal como si las limitaciones numéricas superiores estuvieran expresadas por escrito en la presente memoria. Cada intervalo numérico dado a lo largo de toda esta memoria descriptiva incluirá cada intervalo numérico más limitado que esté dentro de dicho intervalo numérico más amplio, como si dichos intervalos numéricos más 45 limitados estuvieran todos expresamente indicados en la presente memoria.

### Perfumes

Los perfumes mencionados en la presente memoria que tienen las Fórmulas de la I a la VI a continuación.

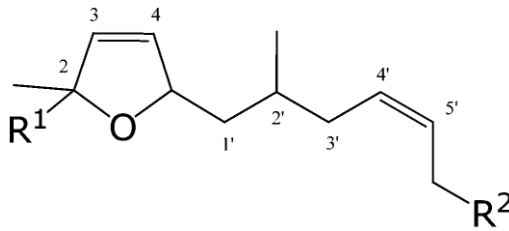


I

en donde

5 el enlace entre C-1 y C-2 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-2 y C-3 representa un doble enlace; o

el enlace entre C-2 y C-3 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-1 y C-2 representa un doble enlace. Siendo dicha molécula 1-(2-isobutylciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona y 1-(2-isobutylciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona.



II

10

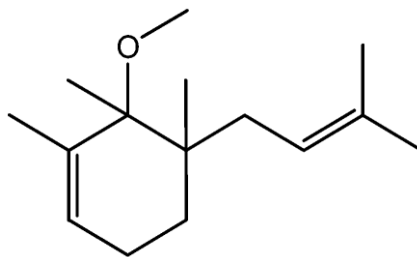
en donde

$R^1$  es hidrógeno o metilo;

$R^2$  es alquilo  $C_1-C_3$ ; y

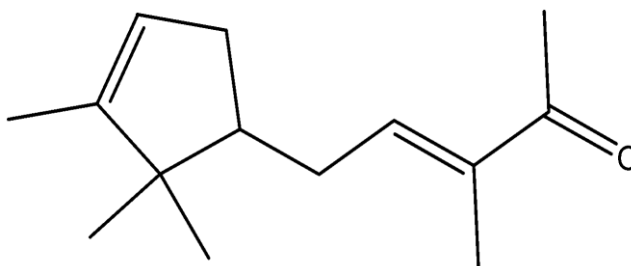
el doble enlace entre C-4' y C-5' está en configuración (*E*)- o (*Z*).

15 Un ejemplo de una molécula que tiene la Fórmula II es (4'*Z*)-2,2-dimetil-5-(2'-metiloct-4'-enil)-2,5-dihidrofurano.



III

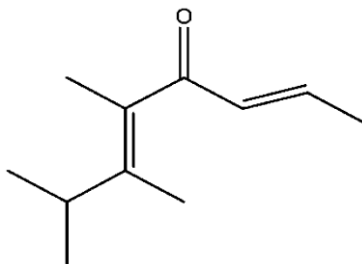
Siendo conocida la molécula que tiene la Fórmula III como 6-metoxi-1,5,6-trimetil-5-(3-metilbut-2-enil)ciclohex-1-eno.



IV

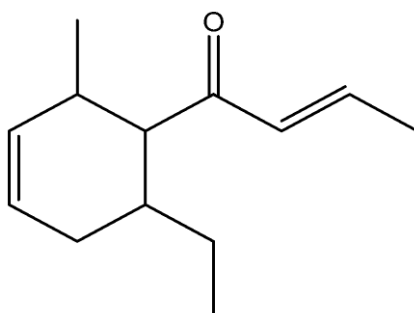
20

Siendo conocida la molécula que tiene la Fórmula IV como (E)-3-metil -5-(2,2,3-trimetilciclopent-3-enil)pent-3-en-2-ona.



V

5 Siendo conocida la molécula que tiene la fórmula V como (2E,5E/Z)-5,6,7-trimethylocta-2,5-dien-4-ona.



VI

Siendo conocida la molécula que tiene la Fórmula VI como (E)-1-(6-etil-2-metilciclohex-3-enil)but-2-en-1-ona.

10 Las moléculas que tienen las Fórmulas I se pueden preparar por acilación de 1-isobutil-ciclohexeno con cloruro de crotonilo o anhídrido crotonico en presencia de un ácido de Lewis conduciendo a la butanona monoconjugada, es decir un compuesto de Fórmula (I) en el que el enlace entre C-1 y C-2 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-2 y C-3 representa un doble enlace, que se podría isomerizar a la butanona diconjugada, es decir un compuesto de Fórmula (I) en el que el enlace entre C-2 y C-3 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-1 y C-2 representa un doble enlace, por calentamiento en tolueno en la presencia de un ácido, por ej. PTSA. Los Ejemplos 1 a 3 de la presente solicitud ilustran además estas enseñanzas.

15 Las moléculas que tienen la Fórmula (II) se pueden preparar mediante la reacción de Wittig de acetato de 3-metil -5-oxopentilo con haluros de alquil C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> trifenilfosfonio, y la posterior saponificación resultante en los 3-metilo sustituido alc-5-enales. Por reacción de estos 3-metilalc-5-enales con reactivos de Grignard but-3-in-2-ol y 2-metilbut-3-in-2-ol, respectivamente, se puede acceder a los 1,4-dioles doble insaturados, que se pueden ciclar a 2-metil -sustituido 5-(2'-metilalc-4'-enil)-2,5-dihidrofuranos mediante reactivos de deshidratación habituales, tales como hidrogenosulfato de potasio. Por modificación de la condición de la reacción de Wittig, también se puede controlar la estereoquímica del Δ<sup>4</sup>-doble enlace de la cadena lateral Análogamente, la síntesis o la resolución de enantiómeros o diastereoisómeros específicos es conocimiento general del estado de la técnica; la fórmula general comprende no solo todos los isómeros con doble enlace, sino también todas las posibles composiciones enantioméricas y diastereoméricas. Sin embargo, debido a meras restricciones de coste, la preparación de mezclas de diastereoisómeros con dobles enlaces en configuración *cis*, es por lo general ventajosa. El Ejemplo 4 ilustra además dichas enseñanzas.

25 Las moléculas que tienen la Fórmula (VI) se pueden preparar mediante cicloadición de Diels-Alder seguida por condensación aldólica con acetaldehído y eliminación de agua en condiciones conocidas en la técnica.

30 Las moléculas que tienen las Fórmulas III a V también se pueden preparar según las enseñanzas de USP-4.052.341; USP- 6.723.313 B2 y USP-7.078.570 B2.

#### Productos de reacción de perfume

35 El producto de reacción de perfume descrito y reivindicado en la presente memoria comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de las Fórmulas I siguientes, y un material que comprende uno o más heteroátomos, por ejemplo nitrógeno, azufre, fósforo y/o selenio. En otro aspecto, dicho producto de reacción de perfume comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de las Fórmulas I y un material que contiene uno o más restos amina, restos tiol, restos fosfina y/o restos selenol. En otro

aspecto adicional dicho producto de reacción de perfume comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de las Fórmulas I y un material que contiene uno o restos de amina primaria, restos de amina secundaria y/o restos tiol.

5 En todos los casos, el producto de reacción de perfume se produce antes de combinarse con otros materiales para formar un producto de consumo, por ejemplo un producto limpiador y/o tratante de tejido.

En todos los casos, el material que se hace reaccionar con el perfume, por ejemplo, el material que contiene uno o más heteroátomos, puede tener un Índice de intensidad del olor inferior al de una solución de metilantranilato al 1% en dipropilenglicol determinado mediante el Método de ensayo 1 que se proporciona en la sección de métodos de ensayo de la presente solicitud.

10 En todos los casos, el producto de reacción de perfume puede tener un índice de olor para superficie seca mayor de 5 o incluso mayor de 10 determinado mediante el Método de ensayo 2 que se proporciona en la sección de métodos de ensayo de la presente solicitud.

15 Los productos de reacción de perfume adecuados se pueden preparar según las enseñanzas de las solicitudes de patente estadounidenses 2003/0199422 A1; 2004/0220074 A1 y USP-6.451.751 B1 y USP-6.413.920 B1 y el Ejemplo 6 de la presente memoria descriptiva. Los materiales adecuados que contienen un heteroátomo y que se pueden usar para formar productos de reacción se han detallado en las solicitudes de patente estadounidenses USP-6.451.751 B1 y USP-6.413.920 B1 y el Ejemplo 6 de la presente memoria descriptiva. Dichos materiales pueden ser poliméricos, pero no necesitan serlo. Las versiones adecuadas de dichos materiales se pueden obtener de BASF AG de Ludwigshafen, Alemania con, por ejemplo, el nombre comercial Lupasol®. Las polietileniminas comerciales con el nombre comercial Lupasol® incluyen Lupasol® FG (MW 800), G20wfv (MW 1300), PR8515 (MW 2000), WF (MW 25000), FC (MW 800), G20 (MW 1300), G35 (MW 1200), G100 (MW 2000), HF (MW 25000), P (MW 750000), PS (MW 750000), SK (MW 2000000), SNA (MW 1000000).

#### Composiciones

25 En un aspecto, las composiciones que comprenden uno o más perfumes seleccionados de los perfumes que tienen las Fórmulas I, que comprenden de forma adicional y opcional uno o más perfumes seleccionados de los perfumes que tienen las Fórmulas II a IV; Fórmulas II y/o IV, o Fórmulas II, como se han descrito anteriormente en la presente memoria descriptiva, y se describen los ingredientes adyuvantes.

En un aspecto, las composiciones que comprenden una realización del producto de reacción de perfume, según se describe en la presente memoria descriptiva, y se describen los ingredientes adyuvantes.

30 En un aspecto, dicho producto de reacción de perfume comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de la Fórmula I según se describe en la presente memoria descriptiva, y un material que contiene uno o más heteroátomos, por ejemplo nitrógeno, azufre, fósforo y/o selenio. En otro aspecto adicional, dicho producto de reacción de perfume comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de las Fórmulas I según se describe en la presente memoria descriptiva y un material que contiene uno o más restos amina, restos tiol, restos fosfina y/o restos selenol. En otro aspecto adicional dicho producto de reacción de perfume comprende el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de la Fórmula I según se describe en la presente memoria descriptiva y un material que contiene uno o más restos de amina primaria, restos de amina secundaria y/o restos tiol.

40 En un aspecto, se describen composiciones que comprenden un perfume seleccionado de uno o más perfumes de las Fórmulas I que comprenden de forma adicional y opcional uno o más perfumes de las Fórmulas II a IV; Fórmulas II y/o VI; o Fórmulas II, según se describe en la presente memoria descriptiva, y un material que contiene uno o más heteroátomos, por ejemplo nitrógeno, azufre, fósforo y/o selenio. En otro aspecto adicional, se describen composiciones que comprenden uno o más perfumes seleccionados de perfumes de las Fórmulas I que comprenden de forma adicional y opcional uno o más perfumes de las Fórmulas II a IV; Fórmulas II y/o VI; o Fórmulas II, según se describe en la presente memoria descriptiva, y un material que contiene uno o más restos amina, restos tiol, restos fosfina, y/o restos selenol. En otro aspecto adicional se describen composiciones que comprenden uno o más perfumes seleccionados de perfumes de Fórmulas I que comprenden de forma adicional y opcional uno o más perfumes de las Fórmulas II a IV; Fórmulas II y/o VI; o Fórmulas II, según se describe en la presente memoria descriptiva, un material que contiene uno o más restos de amina primaria, restos de amina secundaria, y/o restos tiol. Los perfumes y materiales adecuados anteriormente mencionados se pueden agregar a las composiciones en momentos separados o simultáneamente pero no se hacen reaccionar con antelación para formar un producto de reacción de perfume antes de agregarse a dichas composiciones. En todos los casos, dicho material, por ejemplo, el material que contiene uno o más heteroátomos, puede tener un Índice de intensidad del olor inferior al de una solución de metilantranilato al 1% en dipropilenglicol determinado mediante el Método de ensayo 1 que se proporciona en la sección de métodos de ensayo de la presente solicitud.

En cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados, dichas composiciones pueden ser fluidas o sólidas.

En cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados, dichas composiciones pueden ser productos de consumo.

En cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados, dichas composiciones pueden ser productos limpiadores y/o para el tratamiento de tejidos.

5 Adicionalmente, aunque el nivel preciso de perfume y/o producto de reacción de perfume que se ha empleado depende del tipo y del uso final del producto que comprende dicha composición, cualquiera de los aspectos anteriormente mencionados, puede comprender, basado en el peso total de producto, de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 25%, de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, o incluso de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 3% de perfume y/o sistema de perfume.

10 Los aspectos de la invención incluyen el empleo del perfume y/o sistema de perfume de la presente invención en composiciones detergentes para el lavado de ropa (p. ej., TIDE™), limpiadores de superficies duras (p. ej., MR CLEAN™), líquidos para lavavajillas (p. ej., CASCADE™), líquidos para lavado de vajillas (p. ej., DAWN™), y limpiadores de suelos (p. ej., SWIFFER™). Los ejemplos no limitativos de composiciones limpiadoras pueden incluir los descritos en US-4.515.705; US-4.537.706; US-4.537.707; US-4.550.862; US-4.561.998; US-4.597.898; US-4.968.451; US-5.565.145; US-5.929.022; US-6.294.514; y US-6.376.445. Las composiciones limpiadoras descritas en la presente invención se formularán de forma típica de modo que, durante el uso en operaciones de limpieza acuosa, el agua de lavado tendrá un pH de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 12, o entre aproximadamente 7,5 y 10,5. Las formulaciones de productos líquidos para el lavado de vajillas tienen de forma típica un pH entre aproximadamente 6,8 y aproximadamente 9,0. Los productos de limpieza se han formulado de forma típica para tener un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 12. Las técnicas para controlar el pH a los niveles de uso recomendados incluyen el uso de tampones, álcalis, ácidos, etc., y son bien conocidas para el experto en la técnica.

25 Las composiciones para el tratamiento de tejidos descritas en la presente memoria de forma típica comprenden una sustancia activa suavizante de tejidos ("FSA"). Las sustancias activas suavizantes de tejidos adecuadas, incluyen, aunque no de forma limitativa, materiales seleccionados del grupo que consiste en quat, aminas, ésteres grasos, ésteres de sacarosa, siliconas, poliolefinas dispersables, arcillas, polisacáridos, aceites grasos, látex de polímeros y mezclas de los mismos.

#### Materiales adyuvantes

30 Para los fines de la presente invención, la lista no limitativa de adyuvantes que se presentan a continuación son adecuados para usar en las composiciones y pueden ser de forma deseable incorporados en ciertas realizaciones de la invención, por ejemplo para reforzar o mejorar el rendimiento, para tratar el sustrato que se desea limpiar o para modificar la estética de la composición como en el caso de perfumes, colorantes, tintes o similares. Se entiende que dichos adyuvantes son adicionales a los componentes que se suministran mediante los perfumes y sistemas de perfume de los solicitantes. La naturaleza precisa de estos componentes adicionales y, los niveles en los que se incorporan, dependerá de la forma física de la composición y de la naturaleza de la operación para la cual se va a usar. Los materiales adyuvantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de tintes, dispersantes, enzimas, y estabilizadores de enzimas, materiales catalíticos, activadores del blanqueador, agentes dispersantes poliméricos, inhibidores para la eliminación/antirre deposición de manchas de arcilla, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, sistemas de perfume y de suministro de perfume adicionales, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótopos, coadyuvantes del proceso y/o pigmentos. Además de la descripción siguiente, ejemplos adecuados de otros adyuvantes de este tipo y niveles de uso se encuentran en las patentes US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1.

45 Cada uno de los ingredientes adyuvantes no es esencial para las composiciones de los solicitantes. Por lo tanto, determinadas realizaciones de las composiciones del solicitante no contienen uno o más de los siguientes materiales adjuntos: activadores del blanqueador, tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de tintes, dispersantes, enzimas adicionales, y estabilizadores de enzimas, complejos de metales catalíticos, agentes dispersantes poliméricos, arcilla y agentes de eliminación de manchas/inhibidores de redeposición, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, perfumes adicionales y sistemas de suministro de perfume, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, vehículos, hidrótopos, mejoradores del proceso y/o pigmentos. Sin embargo, cuando uno o más adyuvantes están presentes, este uno o más adyuvantes pueden estar presentes como se describe a continuación:

55 Tensioactivo: las composiciones según la presente invención pueden comprender un tensioactivo o sistema tensioactivo en el que el tensioactivo puede seleccionarse de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos y/o anfólicos y/o de ion híbrido y/o tensioactivos no iónicos semipolares. El tensioactivo está presente, de forma típica, a un nivel de aproximadamente 0,1%, de aproximadamente 1%, ó incluso de aproximadamente 5% en peso de las composiciones limpiadoras a aproximadamente 99,9%, a aproximadamente 80%, a aproximadamente 35%, o incluso a aproximadamente 30% en peso de las composiciones limpiadoras.

Aditivos reforzantes de la detergencia: las composiciones de la presente invención pueden comprender uno o más aditivos reforzantes de la detergencia o sistemas de aditivos reforzantes de la detergencia. Cuando están presentes, las composiciones comprenderán de forma típica al menos aproximadamente 1% de aditivo reforzante de la detergencia, o de aproximadamente 5% ó 10% a aproximadamente 80%, 50%, ó incluso 30% en peso, de dicho aditivo reforzante de la detergencia. Los aditivos reforzantes de la detergencia incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y de alcanolamónio de polifosfatos, silicatos de metal alcalino, carbonatos de metales alcalinotérreos y de metales alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato, compuestos de tipo policarboxilato, hidroxipolicarboxilatos de éter, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinilmetiléter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, de amonio y de amonio sustituido de poli(ácido acético) como, por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos como, por ejemplo, ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos.

Agentes quelantes: las composiciones de la presente invención pueden también contener de forma opcional uno o más agentes quelantes de cobre, hierro y/o manganeso. Si se utilizan, los agentes quelantes comprenderán generalmente de aproximadamente 0,1% en peso de las composiciones de la presente invención a aproximadamente 15%, ó incluso de aproximadamente 3,0% a aproximadamente 15%, en peso de las composiciones de la presente invención.

Agentes inhibidores de la transferencia de tintes: las composiciones de la presente invención pueden también incluir uno o más agentes inhibidores de la transferencia de tintes. Los agentes poliméricos inhibidores de la transferencia de tintes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros de polivinilpirrolidona, polímeros de N-óxido de poliamina, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, poliviniloxazolidonas y polivinilimidazoles o mezclas de los mismos. Cuando están presentes en las composiciones de la presente invención, los agentes inhibidores de la transferencia de tintes están presentes a niveles de aproximadamente 0,0001%, de aproximadamente 0,01%, de aproximadamente 0,05% en peso de las composiciones limpiadoras a aproximadamente 10%, aproximadamente 2%, ó incluso aproximadamente 1%, en peso de las composiciones limpiadoras.

Dispersantes: las composiciones de la presente invención también pueden contener dispersante. Los materiales orgánicos hidrosolubles adecuados son los ácidos homopoliméricos o copoliméricos o sus sales, en los que el ácido policarboxílico puede comprender al menos dos radicales carboxilo separados entre sí por no más de dos átomos de carbono.

Enzimas: las composiciones pueden comprender una o más enzimas detergentes que proporcionan ventajas de capacidad limpiadora y/o de cuidado de tejidos. Ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, aunque no de forma limitativa, hemicelulasas, peroxidasas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, estererasas, cutinasas, pectinasas, queratanasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanninas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, laccasa y amilasas, o mezclas de las mismas. Una combinación típica es una combinación de enzimas aplicables convencionales como proteasa, lipasa, cutinasa y/o celulasa junto con amilasa.

Estabilizadores de enzima: las enzimas para usar en las composiciones, por ejemplo, detergentes, pueden estabilizarse mediante diversas técnicas. Las enzimas utilizadas en la presente invención pueden estabilizarse mediante la presencia de fuentes solubles en agua de iones de calcio y/o magnesio en las composiciones terminadas que proporcionan dichos iones a las enzimas.

Complejos de metales catalíticos: las composiciones de los solicitantes pueden incluir complejos de metales catalíticos. Un tipo de catalizador del blanqueador que contiene metal es un sistema catalizador que comprende un catión de metal de transición de actividad catalítica del blanqueador definida, como, por ejemplo, cationes de cobre, hierro, titanio, rutenio, tungsteno, molibdeno o manganeso, un catión de metal auxiliar que tiene poca o ninguna actividad catalítica del blanqueador como, por ejemplo, cationes de cinc o aluminio, y un secuestrante que tiene constantes de estabilidad definidas para los cationes catalíticos y de metales auxiliares, especialmente, ácido etilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetra(metilén fosfónico) y sales solubles en agua de los mismos. Dichos catalizadores son descritos en US-4.430.243.

Si se desea, las composiciones de la presente invención pueden catalizarse mediante un compuesto de manganeso. Estos compuestos y sus niveles de uso son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, los catalizadores basados en manganeso descritos en US-5.576.282.

Se conocen catalizadores del blanqueador de tipo cobalto útiles en la presente invención, y se describen, por ejemplo, en US-5.597.936 y en US-5.595.967. Estos catalizadores de tipo cobalto se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en US-5.597.936 y en US-5.595.967.

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir adecuadamente un complejo de metal de transición de un ligando macropolíclico rígido, abreviado como "MRL". A nivel práctico, y no de forma excluyente, las composiciones y los procesos de limpieza de la presente invención pueden ser ajustados para proporcionar del orden de al menos una parte por cien millones de la especie MRL del agente beneficioso al medio acuoso de lavado,



y pueden proporcionar de aproximadamente 0,005 ppm a aproximadamente 25 ppm, de aproximadamente 0,05 ppm a aproximadamente 10 ppm o, incluso, de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 5 ppm del MRL a la solución de lavado.

5 Los metales de transición adecuados en los catalizadores de blanqueo de metal de transición de la presente invención incluyen manganeso, hierro y cromo. Son MRL adecuados en la presente invención un tipo especial de ligando ultrarrígido con puentes reticulados como 5,12-dietil-1,5,8,12-tetraazabicyclo[6.6.2]hexa-decano.

Los MRL de metales de transición adecuados se preparan fácilmente mediante procedimientos conocidos como los descritos, por ejemplo, en WO 00/32601 y US-6.225.464.

Procesos de fabricación y utilización de las composiciones

10 Las composiciones de la presente invención pueden ser formuladas en cualquier forma adecuada y preparadas por cualquier proceso elegido por el formulador, ejemplos no limitativos de los cuales se describen en las patentes US-5.879.584; US-5.691.297; US-5.574.005; US-5.569.645; US-5.565.422; US-5.516.448; US-5.489.392; y US-5.486.303.

Método de uso

15 Las composiciones que contienen la partícula liberadora del agente beneficioso descrita en la presente memoria se pueden utilizar para limpiar o tratar un sitio *entre otros* una superficie o un tejido. De forma típica, al menos una parte de este sitio entra en contacto con una realización de la composición de los solicitantes, en forma pura o diluida en una solución, por ejemplo, una solución de lavado y, a continuación, el sitio se puede lavar y/o aclarar de forma  
 20 opcional. En un aspecto, un sitio se lava y/o aclara de forma opcional, se contacta con una partícula según la presente invención o composición que comprende dicha partícula y, a continuación, se lava y/o aclara de forma opcional. Para los fines de la presente invención, el lavado incluye, aunque no de forma limitativa, fregado y agitación mecánica. El tejido puede comprender cualquier tejido capaz de ser lavado o tratado en condiciones normales de uso por parte del consumidor. Las soluciones que pueden comprender las composiciones descritas pueden tener un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 11,5. Dichas composiciones se emplean de forma  
 25 típica a concentraciones de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 15.000 ppm, en solución. Cuando el disolvente de lavado es agua, la temperatura del agua de forma típica es de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 90 °C y, cuando el sitio comprende un tejido, la relación agua: tejido es de forma típica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1.

Métodos de ensayo

30 Método 1: Método del Índice de intensidad de olor:

La expresión “Índice de Intensidad del Olor” significa que las sustancias químicas puras se han diluido al 1% en dipropilenglicol, disolvente exento de olor utilizado en perfumería. Este porcentaje es el más representativo de concentraciones de uso. Se sumergieron las tiras de papel secante para testear fragancias, denominadas “blotters”, y se presentaron al panelista experto para su evaluación. Los panelistas expertos son asesores que han sido  
 35 formados durante al menos seis meses en puntuación de olores y cuyas puntuaciones son constantemente verificadas en cuanto a exactitud y reproducibilidad frente a una referencia. Para cada compuesto de tipo amina, se presentaron al panelista dos blotters: una referencia (antranilato de metilo, desconocida para el panelista) y la muestra. Al panelista se le pide que puntúe ambas tiras de acuerdo con una escala de intensidad de olor de 0-5, en donde 0 representa ausencia de olor y 5 un olor presente muy intenso.

40 Resultados:

A continuación se presenta un Índice de Intensidad del Olor de un compuesto de tipo amina adecuado para uso en la presente invención y según el procedimiento anterior. En cada caso, los números son medias aritméticas de 5 panelistas expertos y los resultados son significativamente diferentes en el ámbito estadístico para un nivel de confianza del 95%:

45

Antranilato de metilo al 1% (referencia)	3,4
4-aminobenzoato de etilo (EAB) al 1%	0,9

.....

Método 2: Método de medida del índice de olor para superficie dura

Preparación del producto:

## ES 2 399 942 T3

El producto de reacción de amina se añade a la base de producto no perfumada.

La base de producto no perfumada, en donde las abreviaturas son según se define en la presente memoria después de los ejemplos, es como sigue:

Componente	% en peso
DEQA	19,0
HCl	0,02
PEG	0,6
Antiespumante de tipo silicona	0,01
Electrolito (ppm)	1200
Tinte (ppm)	50
Agua y componentes minoritarios para resto hasta el 100%	

5

Los niveles del producto de reacción de amina se seleccionan de modo que se obtenga un grado de olor sobre el tejido seco de al menos 20. Después de un mezclado cuidadoso, mediante agitación del recipiente en el caso de un líquido, o con una espátula en el caso de un polvo, se deja en reposo el producto durante 24 h.

Proceso de lavado:

- 10 El producto resultante se añade a la lavadora en la dosis y en el dispensador apropiado a su categoría. La cantidad corresponde a dosificaciones recomendadas hechas para los productos comerciales correspondientes: de forma típica, entre 70 g y 150 g para un detergente en polvo o líquido mediante un dispositivo de dosificación de uso en la actualidad como granulita, o arielita, y 25 ml y 40 ml para un suavizante de tejidos líquido. La carga está compuesta de cuatro toallas de baño (170 g) y se utiliza una lavadora Miele W830 a 40 °C ciclo corto, agua de entrada: 15° de dureza a una temperatura de 10 °C - 18 °C y centrifugado completo de 1200 rpm.
- 15

Se ejecuta el mismo proceso con el correspondiente ingrediente libre de perfume y se usa como referencia. Las dosificaciones, cargas de tejido y ciclos de lavado para la referencia y la muestra son idénticas.

Proceso de secado:

- 20 Dos horas después de haber finalizado el ciclo de lavado se evalúan los tejidos centrifugados, pero todavía húmedos, en cuanto a su olor utilizando la escala mencionada más adelante. Posteriormente se tiende la mitad de las prendas en un tendedero de cuerdas para que se sequen durante 24 horas apartadas de cualquier posible contaminación. A menos que se especifique lo contrario, este secado se realiza en recinto cerrado. Las condiciones ambientales representan una temperatura entre 18 °C - 25 °C y una humedad del aire entre 50% - 80%. La otra mitad de la colada se introduce en una secadora de tambor y se somete a un ciclo "muy seco" completo, a saber, en una Miele, Novotronic T430 ajustada al programa blanco-extra seco (ciclo completo). Los tejidos secados en tambor se evalúan también al día siguiente. Después se almacena el tejido en sacos de aluminio abiertos en una estancia inodora y se vuelven a evaluar después de 7 días.
- 25

Evaluaciones de olor:

- 30 El olor es valorado por panelistas expertos mediante olfateo meticuloso del tejido. Se usa una escala de 0 -100 para todos los niveles de olor del tejido. La escala de calificación es como sigue:

100 = olor extremadamente intenso a perfume

75 = olor muy intenso a perfume

50 = olor intenso a perfume

40 = olor moderado a perfume

- 35 30 = olor ligero a perfume

20 = olor débil a perfume

10 = olor muy débil a perfume

0 = sin olor

Una diferencia de más de 5 puntos después de 1 día y/o de 7 días entre el producto de reacción de amina y la materia prima de perfume es estadísticamente significativa. Una diferencia de 10 puntos o más después de un día y/o de 7 días representa un cambio de nivel. En otras palabras, cuando se observa una diferencia de puntuación superior a 5, preferiblemente de al menos 10, entre el producto de reacción de amina y la materia prima de perfume después de 1 día o después de 7 días o después de ambos días, puede considerarse que el producto de reacción de amina es adecuado para su uso en la presente invención siempre y cuando el compuesto de tipo amina cumpla el Índice de intensidad de olor.

## 10 Ejemplos

Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará evidente para el experto en la técnica que es posible realizar otros cambios y modificaciones sin por ello abandonar el ámbito de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de la presente invención.

### 15 Ejemplo 1: (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona

#### a) 1-isobutilciclohexanol

A -60 °C, una solución de *terc*-butil litio 1,7 M en pentano (1000 ml, 1,7 mol, 2,1 eq.) en dietil éter (800 ml) se trató gota a gota durante 1 h con yoduro de isobutilo (157 g, 0,81 mol, 1,0 eq.). La solución resultante se agitó a -70 °C durante 45 min, se calentó a 10 °C, se enfrió a -70 °C, y se trató a esta temperatura durante 4 horas con ciclohexanona (100,7 ml, 0,971 mol, 1,2 eq.). Al final de la adición, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente antes de verterse sobre hielo /H<sub>2</sub>O (500 ml) y se acidificó con HCl concentrado. La fase acuosa se extrajo con dietil éter (300 ml) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (400 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (500 ml), se secaron (50 g de MgSO<sub>4</sub>) y el disolvente se evaporó para dar el 1-isobutilciclohexanol bruto (148 g).

#### 25 b) 1-isobutilciclohex-1-eno

En un matraz equipado con un equipo de destilación *Vigreux*-, el 1-isobutilciclohexanol bruto (200 g, 1,28 mol) se trató con ácido fosfórico (100 g) y se calentó a 145 °C al vacío (17 kPa (170 mbar)). Mientras destilaban el 1-isobutilciclohex-1-eno y el agua (punto de ebullición 60 °C), se agregó gota a gota una segunda fracción de 1-isobutilciclohexanol (492 g, 3,15 mol) al matraz de reacción. Al final de la adición, la mezcla de reacción densa se diluyó con aceite de parafina (100 ml) y se agregó una cantidad adicional de ácido fosfórico (50 g) y se calentó adicionalmente a vacío de 17 kPa a 4 kPa (170 mbar a 40 mbar). El destilado se decantó, y la fase acuosa se extrajo con pentano (100 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y el disolvente se evaporó para dar 1-isobutilciclohex-1-eno (448 g, 78%).

#### 30 c) (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona

A -70 °C, una solución de tetracloruro de estaño (533 ml, 4,54 mol, 1,4 eq.) en diclorometano (2,5 l) se trató con cloruro de crotonilo (350 ml, 90%, 3,24 mol, 1,0 eq.). La solución resultante se agitó durante 30 min y se trató durante 1,5 h con una solución de 1-isobutilciclohex-1-eno (448 g, 3,24 mol) en diclorometano (400 ml). La mezcla resultante se agitó durante 1 h a -70 °C y se vertió sobre hielo/H<sub>2</sub>O. La fase orgánica se lavó en primer lugar con NaOH concentrado y después con H<sub>2</sub>O, se secó (MgSO<sub>4</sub>), y se evaporó el disolvente. Una destilación tipo *Vigreux* de paso corto (15 Pa (0,15 mbar), temperatura del baño: 160 °C) del producto bruto (592 g) proporcionó una fracción (495 g, intervalo de ebullición: 90 °C - 130 °C) que se volvió a destilar usando de nuevo una columna de destilación *Vigreux* corta (11 Pa (0,11 mbar), temperatura del baño: 160 °C) para dar (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (202 g, 30%). Punto de ebullición: 120 °C (11 Pa (0,11 mbar)).

### Ejemplo 2: (E)-1-(2-isobutilciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona / (E)- y 1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (60:40)

Una solución de (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (202 g, 0,979 mol) en tolueno (3 l) se trató con ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (3,7 g, 19,5 mmol), se mantuvo a reflujo durante 18 h y se vertió sobre agua. La fase orgánica se secó (MgSO<sub>4</sub>) y se concentró. Una destilación *Vigreux* de paso corto (11 Pa (0,11 mbar), temperatura del baño: 140 °C - 160 °C) del producto bruto (181 g, mezcla 68:32 de (E)-1-(2-isobutilciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona / (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona) proporcionó una mezcla de butenonas (181 g, 90%, intervalo de ebullición 90 °C - 110 °C) que se volvió a destilar (8 Pa (0,08 mbar), temperatura del baño: 150 °C) con una columna *Sulzer* dio como resultado una mezcla 60:40 de (E)-1-(2-isobutilciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona / (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (145,6 g, 72%).

Ejemplo 3: (E)-1-(2-isobutilciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona / (E)- y 1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (91:9)

Una solución de (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (2,7 g, 13,1 mmol) en tolueno (28 ml) se trató con ácido *p*-toluenosulfónico monohidratado (70 mg, 0,37 mmol), se mantuvo a reflujo durante 18 h y se vertió sobre agua. La fase acuosa se extrajo tres veces con dietil éter y las fases orgánicas combinadas se lavaron con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se concentraron. Una FC (400 g SiO<sub>2</sub>, hexano/dietil éter 90:0,5) del producto bruto (3,2 g, 64:36 mezcla de (E)-1-(2-isobutilciclohex-1-enil)but-2-en-1-ona (B) / (E)-1-(2-isobutilciclohex-2-enil)but-2-en-1-ona (A)) dio una primera fracción (0,31 g, 11%, 10:90 B/A), una segunda fracción (0,52 g, 19%, 71:29 B/A), y una tercera fracción (0,39 g, 14%, 91:9 B/A).

Ejemplo 4: (4'Z)-2,2-Dimetil-5-(2'-metiloct-4'-enil)-2,5-dihidrofurano

Bajo una atmósfera de nitrógeno, una solución de 46,3 g (413 mmol) de terc-butóxido de potasio en 250 ml de THF seco se agregó a entre -15 °C y -10 °C a una mezcla agitada de 150 g (376 mmol) bromuro de butilo trifenilfosfonio en 500 ml de THF seco. Tras completar la adición, se continuó la agitación a -10 °C durante 30 min, antes de la adición gota a gota de 65,3 g (413 mmol) de acetato de 3-metil-5-oxopentilo en 250 ml de THF seco durante un período de 30 min. La agitación continuó durante 15 min más a -10 °C, antes se retiró el baño de refrigeración y se dejó que la mezcla de reacción se calentara hasta temperatura ambiente. Tras tres horas de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en 1 l de agua, se separó la capa orgánica, y la acuosa se extrajo dos veces con 1 l de éter cada vez. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua y salmuera, se secaron con sulfato de sodio, y se concentraron a presión reducida. El material bruto (191 g) se purificó mediante cromatografía instantánea (1,00 kg de gel de sílice, pentano/éter, 19:1, R<sub>f</sub> = 0,40) para dar 57,9 g (78%) de acetato de (5Z)-3-metilnon-5-enilo como un líquido incoloro.

En la siguiente etapa, 55,0 g (278 mmol) de este acetato de (5Z)-3-metilnon-5-enilo se disolvieron en 600 ml de una mezcla 1:1 de etanol y agua. Con agitación vigorosa, se agregaron 55,5 g (1,39 mol) de hidróxido sódico, y la mezcla de reacción se calentó posteriormente a reflujo durante 3 h. Una vez la mezcla de reacción se hubo enfriado hasta temperatura ambiente, se eliminó el etanol en un evaporador rotatorio a presión reducida, y el residuo resultante se diluyó con 300 ml de agua. El producto bruto se extrajo dos veces con 500 ml de éter cada vez, y los extractos orgánicos combinados se lavaron dos veces con 300 ml de salmuera. Tras secar con sulfato de sodio y eliminación del disolvente a presión reducida, el residuo resultante (51,2 g) se purificó mediante cromatografía súbita (1,00 kg de gel de sílice, pentano/éter, 9:1, R<sub>f</sub> = 0,11) para dar 39,9 g (92%) de (5Z)-3-metilnon-5-en-1-ol como un líquido incoloro.

Una solución de 10,4 g (95,6 mmol) de bromuro de etilo en 40 ml de tetrahidrofurano seco se agregó gota a gota durante un período de 30 min a una suspensión vigorosamente agitada de 2,32 g (95,6 mmol) de granalla de magnesio en 15 ml de tetrahidrofurano seco, iniciándose la reacción mediante calentamiento ocasional con una pistola térmica. Tras agitar la mezcla de reacción durante 90 min a reflujo, esta se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y se agregó gota a gota con agitación una solución de 3,54 g (42,2 mmol) de 2-metilbut-3-in-2-ol en 40 ml de tetrahidrofurano seco. La mezcla de reacción se sometió a reflujo de nuevo durante 3 h, se retiró el baño de calentamiento y se agregó una solución de 6,50 g (42,2 mmol) de (5Z)-3-metilnon-5-en-1-ol en 40 ml de tetrahidrofurano seco a temperatura ambiente, con agitación durante un periodo de 30 min. La mezcla de reacción se sometió a reflujo con agitación durante la noche, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y se inactivó vertiendo en 100 ml de una solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl. La capa orgánica se separó, y la acuosa se extrajo tres veces con 500 ml de éter cada una. Los extractos orgánicos combinados se secaron con sulfato de sodio, y se concentraron hasta sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo resultante (10,8 g) se purificó mediante cromatografía instantánea (200 g de gel de sílice, pentano/éter, 1:1, R<sub>f</sub> = 0,22) para dar 7,76 g (77%) de (9Z)-2,7-dimetiltridec-9-en-3-ino-2,5-diol como un aceite incoloro.

A temperatura ambiente, se agregaron 520 mg (0,488 mmol) de paladio al 10% sobre sulfato de bario y 190 mg (1,47 mmol) de quinolina a una solución agitada de 7,70 g (32,3 mmol) de este (9Z)-2,7-dimetiltridec-9-en-3-ino-2,5-diol en 170 ml de etanol. El matraz se evacuó y aireó con nitrógeno tres veces, y tres veces se evacuó y aireó con hidrógeno. La mezcla de reacción resultante se agitó a continuación durante 1,5 h bajo atmósfera de hidrógeno a presión y temperatura ambiente, antes de evacuar y ventilar con nitrógeno. El matraz de reacción se abrió al aire, y el catalizador se eliminó por succión sobre una almohadilla de celita. Tras eliminar el disolvente en un evaporador rotatorio bajo presión reducida, el producto bruto resultante (8,07 g) se purificó mediante cromatografía instantánea (100 g de gel de sílice, pentano/éter, 1:1, R<sub>f</sub> = 0,28) para dar 4,28 g (55%) de (3Z,9Z)-2,7-dimetiltrideca-3,9-dieno-2,5-diol como un aceite incoloro.

En un aparato de destilación Kugelrohr 4,20 g (17,5 mmol) de (3Z,9Z)-2,7-dimetiltrideca-3,9-dieno-2,5-diol y 300 mg (2,21 mmol) de KHSO<sub>4</sub> se calentaron a 150 °C a 12 kPa (120 mbar), con una trampa para recoger el producto de reacción en un bulbo a -78 °C. La temperatura aumentó gradualmente hasta 180 °C hasta que no condensó más material en la trampa fría. El destilado resultante (2,27 g) se purificó mediante cromatografía instantánea (200 g de gel de sílice, pentano/éter, 99:1, R<sub>f</sub> = 0,66 para pentano/éter, 19:1) para dar 2,14 g (55%) del compuesto del título. Una purificación adicional mediante destilación Kugelrohr proporcionó a 70 °C - 80 °C / 5 Pa (0,05 mbar) 1,14 g (29%) de (4'Z)-2,2-dimetil-5-(2'-metiloct-4'-enil)-2,5-dihidrofurano como una mezcla líquida diastereomérica incolora.

Ejemplo 5: (2E)-1-(*rel*-(1R,2S,6S)-6-etil-2-metilciclohex-3-enil)but-2-en-1-ona

- 5 A) A -15 °C, una solución de BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (54 g, 0,38 mol) en diclorometano (680 ml) se trató durante 10 min con 3-hexen-2-ona (220,1 g, pureza del 89%, 2 moles). A continuación, se agregó 1,3-pentadieno (490 g, 7,2 mol, enfriado previamente a 0 °C) y la solución resultante se agitó durante 30 min a 0 °C a continuación 1 h a 20 °C antes de enfriarse a 0 °C y se trató con una solución acuosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (250 ml) al 20%. La mezcla resultante se agitó 40 min y se concentró (43 °C a 30 kPa (300 mbar)). La fase acuosa se lavó con hexano (500 ml) y las fases orgánicas combinadas con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso (100 ml) al 20%, tres veces con solución acuosa saturada de NaCl, se secó (MgSO<sub>4</sub>) y se concentró. La destilación tipo *Sulzer* (40 Pa - 10 Pa (0,4 mbar - 0,1 mbar)) del producto bruto (400 g) dio 1-(*rel*-(1R,2S,6S)-6-etil-2-metilciclohex-3-enil)etan-1-ona (326 g, rendimiento del 98%).
- 10 B) A -78 °C, una solución de diisopropilamina (6,6 g, 34 mmol) en tetrahidrofurano (23 ml) se trató con *n*-butil litio (21 ml, 1,6M en hexano, 34 mmol). La solución resultante se calentó hasta 0 °C, se enfrió hasta -78 °C, y se trató con una solución de 1-(*rel*-(1R,2S,6S)-6-etil-2-metilciclohex-3-enil)etan-1-ona (4,5 g, 27 mmol) en tetrahidrofurano (23 ml). La solución resultante se agitó 20 min a -20 °C, se enfrió a -78 °C y se trató con una solución de acetaldehído de (1,8 g, 41 mmol) en tetrahidrofurano (23 ml). Tras agitar 1 h, se agregó HCl acuoso 1 N (50 ml) y la mezcla de reacción se calentó hasta 20 °C. La fase acuosa se extrajo con dietil éter y las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>), y se concentraron. Una solución del residuo (4,9 g) en tolueno (4,9 ml) se trató con ácido *para*-toluensulfónico monohidratado (20 mg) y se mantuvo a reflujo durante la noche. La mezcla de reacción se enfrió, se trató con una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y la fase acuosa se extrajo con dietil éter. Las fases orgánicas combinadas se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y se concentraron. La CF (550 g SiO<sub>2</sub>, hexano/dietil éter 9:1) del producto bruto dio (2E)-1-(*rel*-(1R,2S,6S)-6-etil-2-metilciclohex-3-enil)but-2-en-1-ona (2,9 g, 56%).

Ejemplo 6 Producto de reacción de amina preformada

Se pesaron los siguientes ingredientes en un vial de vidrio:

- 25 50% del material de perfume

50% de Lupasol WF (N.º CAS 09002-98-6) de BASF, se colocó a 60 °C en un baño de agua caliente durante 1 hora antes de usarla. El mezclado de los dos ingredientes se llevó a cabo mediante un equipo Ultra-Turrax T25 Basic (de IKA) durante 5 minutos. Cuando la mezcla ha finalizado, la mezcla se coloca en un baño de agua caliente a 60 °C durante ± 12 horas. Se obtuvo un material viscoso y homogéneo.

- 30 De la misma forma que se ha descrito anteriormente, se pueden utilizar diferentes relaciones entre componentes.

Peso (%)					
Material de perfume	40	50	60	70	80
Lupasol WF	60	50	40	30	20

Ejemplo 7

Los ejemplos no limitativos de formulaciones de producto que contienen perfume y aminas se resumen en la siguiente tabla.

- 35

Peso (%)	EJEMPLOS									
	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
FSA <sup>a</sup>	14	16,47	14	12	12	16,47	---	---	5	5
FSA <sup>b</sup>					---		3,00	---	---	---
FSA <sup>c</sup>					---		---	6,5	---	---
Etanol	2,18	2,57	2,18	1,95	1,95	2,57	---	---	0,81	0,81
Alcohol isopropílico	---	---	---	---	---	---	0,33	1,22	---	---
Almidón <sup>d</sup>	1,25	1,47	2,00	1,25	---	2,30	0,5	0,70	0,71	0,42

ES 2 399 942 T3

	EJEMPLOS									
Peso (%)	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
Amina*	0,6	0,75	0,6	0,75	0,37	0,60	0,37	0,6	0,37	0,37
Perfume X <sup>e</sup>	0,40	0,13	0,065	0,25	0,03	0,030	0,030	0,065	0,03	0,03
Polímero estabilizante de fase <sup>f</sup>	0,21	0,25	0,21	0,21	0,14	---	---	0,14	---	---
Supresor de las jabonaduras <sup>g</sup>	---	---	---	---	---	---	---	0,1	---	---
Cloruro cálcico	0,15	0,176	0,15	0,15	0,30	0,176	---	0,1-0,15	---	---
DTPA <sup>h</sup>	0,017	0,017	0,017	0,017	0,007	0,007	0,20	---	0,002	0,002
Conservante (ppm) <sup>i, j</sup>	5	5	5	5	5	5	---	250 <sup>l</sup>	5	5
Antiespumante <sup>k</sup>	0,015	0,018	0,015	0,015	0,015	0,015	---	---	0,015	0,015
Tinte (ppm)	40	40	40	40	40	40	11	30-300	30	30
Cloruro de amonio	0,100	0,118	0,100	0,100	0,115	0,115	---	---	---	---
HCl	0,012	0,014	0,012	0,012	0,028	0,028	0,016	0,025	0,011	0,011
Estructurante <sup>l</sup>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Perfume bruto	0,8	0,7	0,9	0,5	1,2	0,5	1,1	0,6	1,0	0,9
Agua desionizada	†	†	†	†	†	†	†	†	†	†

a Cloruro de N,N-di(sebooiloxietil)-N,N-dimetilamonio.

b Metilsulfato de metil bis(sebo amidoetil)2-hidroxietil amonio.

5 c Producto de reacción de ácido graso con Metildietanolamina en una relación molar 1.5:1, cuaternizado con clorometilato, que da como resultado una mezcla molar de 1:1 de N,N-bis(esteroil-oxi-etil) N,N-cloruro de dimetil amonio y N-(esteroil-oxi-etil) N,-hidroxietil N,N cloruro de dimetil amonio.

d Almidón de maíz alto en amilosa catiónico comercializado por National Starch bajo el nombre comercial CATO®.

e Combinaciones adecuadas de moléculas proporcionadas en los fragancia proporcionadas en los Ejemplos 1 a 5.

10 f Copolímero de óxido de etileno y tereftalato que tiene la fórmula descrita en US-5.574.179, en la columna 15, líneas 1-5, en donde cada X es metilo, cada n es 40, u es 4, cada R1 es, esencialmente, restos 1,4-fenileno, cada R2 es, esencialmente etileno, restos 1,2-propileno, o mezclas de los mismos.

g SE39 de Wacker

h Ácido dietilentriaminopentaacético.

i KATHON® CG comercializado por Rohm & Haas Co. "PPM" es "partes por millón."

j Glutraldehido

15 k Agente antiespumante de silicona comercializado por Dow Corning Corp. con el nombre comercial DC2310.

l Uretano etoxilado modificado hidrofóticamente comercializado por Rohm & Haas bajo el nombre comercial Aculan 44.

\* Uno o más materiales que comprenden un resto amina según se describe en la presente memoria descriptiva.

## ES 2 399 942 T3

† Resto

### Ejemplo 8 Formulaciones para lavado de ropa en seco

Componente	% p/p de composición detergente granulada para lavado de ropa						
	A	B	C	D	E	F	G
Abrillantador	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
Jabón	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Ácido etilendiamino disuccínico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Copolímero de acrilato/maleato	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ácido hidroxietano di(metilenfosfónico)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Cloruro de mono-C <sub>12-14</sub> alquil, di-metil, mono-hidroxietil amonio cuaternario	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Alquilbenceno lineal	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
Alquilbencenosulfonato lineal	10,3	10,1	19,9	14,7	10,3	17	10,5
Sulfato de magnesio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Carbonato sódico	19,5	19,2	10,1	18,5	29,9	10,1	16,8
Sulfato sódico	29,6	29,8	38,8	15,1	24,4	19,7	19,1
Cloruro sódico	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zeolita	9,6	9,4	8,1	18	10	13,2	17,3
Partícula de fotoblanqueante	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Partículas de carbonato coloreadas en azul y rojo	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Alcohol etoxilado AE7	1	1	1	1	1	1	1
Aglomerado de tetraacetiletilendiamina (92% en peso de sustancia activa)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Ácido cítrico	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Aglomerados PDMS/arcilla (9,5% de % en peso de sustancia activa de PDMS)	10,5	10,3	5	15	5,1	7,3	10,2
Poli(óxido de etileno)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Enzimas p. ej. proteasa (84 mg/g sustancia activa), amilasa (22/g sustancia activa)	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Aglomerado supresor de las jabonaduras (12,4% en peso de sustancia activa)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Percarbonato sódico (que tiene de 12% a 15% de AvOx activo)	7,2	7,1	4,9	5,4	6,9	19,3	13,1
Aceite perfumado	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Partículas de perfume sólidas	0,4	0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6

## ES 2 399 942 T3

Componente	% p/p de composición detergente granulada para lavado de ropa						
	A	B	C	D	E	F	G
Amina*	0,1	0,5	0,0	0,01	0,02	0,00	0,07
Producto de reacción de perfume según se describe en el Ejemplo 6	0,05	0,0	0,1	0,0	0,2	0,4	0,0
Perfumes de los Ejemplos 1 a 5	0,3	0,4	0,01	0,02	0,04	0,1	0,1
Agua	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Otros	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Partes totales	100	100	100	100	100	100	100

\* Uno o más materiales que comprenden un resto amina según se describe en la presente memoria descriptiva.

### Ejemplo 9 Formulaciones líquidas para lavado de ropa (HDL)

Ingrediente	HDL 1	HDL 2	HDL 3	HDL 4	HDL 5	HDL 6
Alquil éter sulfato	0,00	0,50	12,0	12,0	6,0	7,0
Ácido dodecibenceno sulfónico	8,0	8,0	1,0	1,0	2,0	3,0
Alcohol etoxilado	8,0	6,0	5,0	7,0	5,0	3,0
Ácido cítrico	5,0	3,0	3,0	5,0	2,0	3,0
Ácido graso	3,0	5,0	5,0	3,0	6,0	5,0
Etoxisulfato hexametildiamina diamina cuaternizado	1,9	1,2	1,5	2,0	1,0	1,0
Ácido dietilentriamino-pentametilfosfónico	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,2
Enzimas	1,0	0,80	0	1,2	0	0,8
Abrillantador (FWA basado en estilbena disulfonado diaminado)	0,14	0,09	0	0,14	0,01	0,09
Hidroxietilcelulosa catiónica	0	0	0,10	0	0,200	0,30
Policloruro de (acrilamida-co-dialildimetilamonio)	0	0	0	0,50	0,10	0
Aceite de ricino hidrogenado estructurante	0,50	0,44	0,2	0,2	0,3	0,3
Ácido bórico	2,4	1,5	1,0	2,4	1,0	1,5
Etanol	0,50	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0
1,2-propanodiol	2,0	3,0	1,0	1,0	0,01	0,01
Glutaraldehído	0	0	19 ppm	0	13 ppm	0
Dietilenglicol (DEG)	1,6	0	0	0	0	0
2,3-Metil 1,3-propanodiol (M pdiol)	1,0	1,0	0	0	0	0



## ES 2 399 942 T3

Ingrediente	HDL 1	HDL 2	HDL 3	HDL 4	HDL 5	HDL 6
Monoetanolamina	1,0	0,5	0	0	0	0
NaOH suficiente para proporcionar a la formulación un pH de:	pH 8	pH 8	pH 8	pH 8	pH 8	pH 8
Cumensulfonato sódico (NaCS)	2,00	0	0	0	0	0
Emulsión (de) silicona PDMS	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Perfume	0,7	0,5	0,8	0,8	0,6	0,6
Amina*	0,01	0,10	0,0	0,10	0,20	0,05
Perfume de los Ejemplos 1-5	0,02	0,15	0,0	0,2	0,3	0,1
Producto de reacción de perfume según se describe en el Ejemplo 6	0,2	0,02	0,4	0,0	0,0	0,0
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto

\* Uno o más materiales que comprenden un resto amina según se describe en la presente memoria descriptiva.

5 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En su lugar, a menos que se indique lo contrario, cada magnitud expresa tanto el valor mencionado, como un intervalo funcionalmente equivalente aproximado a ese valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como "40 mm" significa "aproximadamente 40 mm".

10 La mención de cualquier documento no debe ser considerada como una aceptación de que forma parte del estado de la técnica con respecto a la presente invención. Si cualquier significado o definición de un término en este documento entrara en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento, prevalecerá el significado o la definición asignado al término en este documento.

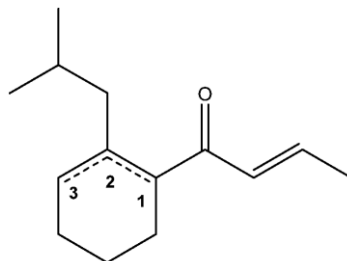
Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará evidente para el experto en la técnica que es posible realizar otros cambios y modificaciones sin por ello abandonar el ámbito de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de la presente invención.

15

REIVINDICACIONES

1. Un producto de reacción de perfume, teniendo dicho producto de reacción de perfume un Índice de olor para superficie seca superior a 5, comprendiendo dicho producto de reacción de perfume:

a.) el producto de reacción de uno o más perfumes seleccionados de perfumes de la Fórmula I,



I

en donde

el enlace entre C-1 y C-2 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-2 y C-3 representa un doble enlace; o

el enlace entre C-2 y C-3 es un enlace simple y la línea de puntos junto con el enlace entre C-1 y C-2 representa un doble enlace y

b.) un material que comprende uno o más heteroátomos, siendo seleccionados preferiblemente dichos uno o más heteroátomos de nitrógeno, azufre, fósforo y/o selenio, teniendo dicho material un Índice de intensidad del olor inferior al de una solución al 1% de metilantranilato en dipropilenglicol; preferiblemente dicho material que comprende uno o más heteroátomos comprende uno o más restos amino, restos tiol, restos fosfina y/o restos de selenol; más preferiblemente dicho material que comprende uno o más heteroátomos comprende uno o más restos de amina primaria, restos de amina secundaria y/o restos tiol.

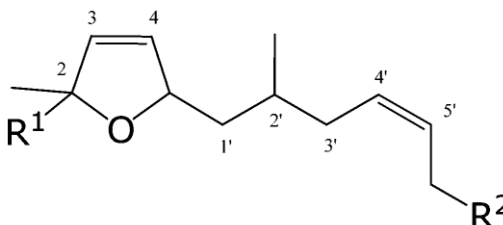
2. Un producto de consumo que comprende:

a.) un producto de reacción de perfume seleccionado del grupo que consiste en los productos de reacción de perfume de la reivindicación 1; y/o uno o más perfumes seleccionados de los perfumes de Fórmula I; y

b.) y un ingrediente adyuvante.

3. Un producto de consumo según la reivindicación 2, que comprende un producto de reacción de perfume seleccionado del grupo que consiste en los productos de reacción de perfume de la reivindicación 1.

4. Un producto de consumo según las reivindicaciones 2 ó 3, que comprende un perfume seleccionado de mezclas de perfumes que tienen las Fórmulas I, II, VI, un perfume seleccionado de mezclas de perfumes que tienen las Fórmulas I y II:



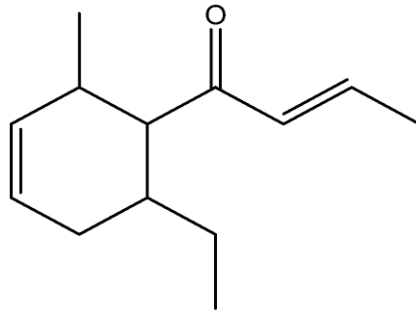
II

en donde

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; y

el doble enlace entre C-4' y C-5' está en cualquiera de las configuraciones (E) o (Z).



VI

5. Un método de tratar y/o limpiar un sitio, comprendiendo dicho método
  - a.) lavado y/o aclarado de forma opcional de dicho sitio;
- 5 b.) poner en contacto dicho sitio con un producto de reacción de perfume según la reivindicación 1 y/o un producto de consumo seleccionado de los productos de consumo de las reivindicaciones 2 a 4 y mezclas de las mismas; y
- c.) lavado y/o aclarado de forma opcional de dicho sitio.