

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 528**

51 Int. Cl.:

A61Q 13/00 (2006.01)
A61Q 15/00 (2006.01)
A61L 9/04 (2006.01)
C07C 69/608 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2014** **E 14188994 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** **EP 2862599**

54 Título: **3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos y su uso en composiciones de perfume**

30 Prioridad:

18.10.2013 US 201314057147

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

30.12.2016

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES
INC. (100.0%)
521 West 57th Street
New York, NY 10019, US**

72 Inventor/es:

**LEVORSE JR., ANTHONY T. y
GIFFIN, NICOLE L.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 595 528 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

3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos y su uso en composiciones de perfume

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a formulaciones de fragancia, un procedimiento de usar ciertas entidades químicas como materiales de fragancia y un procedimiento de usar las mismas como materiales para contrarrestar los malos olores.

Antecedentes de la invención

10 En la industria de las fragancias existe una necesidad continua de proporcionar nuevos productos químicos para dar a los perfumistas y otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias y productos de cuidado personal. Los expertos en la técnica apreciarán cómo las pequeñas diferencias en las estructuras químicas pueden dar lugar a diferencias significativas e inesperadas en el olor, las notas y las características de las moléculas. Estas variaciones permiten a los perfumistas y a otras personas aplicar compuestos nuevos en la creación de fragancias nuevas. Por ejemplo, los compuestos de benceno que difieren ligeramente en los sustituyentes poseen perfiles de olor completamente diferentes [Ishikawa, *et al.*, International Journal of Quantum Chemistry 79: 101-108, 2000)]. En el caso de los terc-butil ciclohexanos, se dice que el olor depende de la conformación de los compuestos y, por lo tanto, los análogos que adoptan la misma conformación poseen un olor similar. En consecuencia, se demuestra que muchos compuestos trans comparten un olor de tipo sudoración-orina pronunciado, mientras que los correspondientes compuestos cis son inodoros o, como mucho, poseen un olor débil e indefinido a flores o madera. Sin embargo, se demuestra que otros terc-butil ciclohexanos trans y cis poseen actividades sensoriales opuestas [Ohloff, *et al.*, Helvetica Chimica Acta 66, Fasc. 5: 1343-1354, 1983)]. Por tanto, para los expertos en la técnica es difícil predecir que una estructura dada sería eficaz en actividades sensoriales. La identificación de productos químicos de fragancia deseables sigue planteando retos difíciles.

25 Otro esfuerzo en la industria de las fragancias se ha hecho para proporcionar nuevos productos químicos para el tratamiento y control de los malos olores. "El mal olor" es un término usado para describir un olor indeseable o desagradable. Las fuentes comunes de los malos olores incluyen la sudoración corporal, humo, olor ambiental tal como la formación de moho y hongos, cuarto de baño, y etc. Se desarrollan perfumes convencionales que incluyen una variedad de materiales de fragancia para enmascarar los malos olores, que en general funcionan a través de dos mecanismos: en primer lugar, los materiales de fragancia se mezclan con el compuesto de mal olor para proporcionar un aroma diferente y más deseable; y, en segundo lugar, se emplean los materiales de fragancia para destruir el compuesto de mal olor. Sin embargo, se requiere una gran cantidad de materiales de fragancia para los dos mecanismos, lo que en sí mismo es a menudo indeseable.

30 Un procedimiento para contrarrestar los malos olores se describe, por ejemplo, en el documento EP 1167507, que divulga el uso de 1-ciclohexil-etil-butarato, acetato de 1-(ciclohexil)-etil, 1-ciclohexil-etanol o (4-isopropil-ciclohexil)propionato para este propósito.

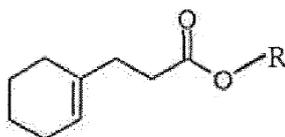
35 No obstante, sigue habiendo una necesidad de nuevos productos químicos que sean eficaces para contrarrestar los malos olores.

Los compuestos estructuralmente similares 3-(ciclohex-1-en-1-il) propionato de etilo y 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de 2-propilo se conocen en la técnica [Meyoung *et al.*, J. Org. Chem. 63: 2755-2757 (1997); Nakamura *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 109: 8056-8066, 1987)]. Sin embargo, no se sabe nada acerca de su perfil olfativo.

Sumario de la invención

40 La presente invención proporciona composiciones y su uso en la potenciación, mejora o modificación de la fragancia de perfumes, colonias, aguas de tocador, productos para el cuidado de tejidos, productos personales y similares, y el inesperado y ventajoso uso de las mismas para contrarrestar los malos olores.

Los 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos están representados por la fórmula I expuesta a continuación:



45

Fórmula I

en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo.

Un modo de realización de la invención se refiere a una formulación de fragancia de acuerdo con la reivindicación 1

en el presente documento.

Otro modo de realización de la invención se refiere a un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativamente aceptable de los novedosos 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos representados por la fórmula I proporcionada anteriormente de acuerdo con la reivindicación 4 en el presente documento.

Otro modo de realización de la invención se refiere a un producto de fragancia que comprende los novedosos 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos representados por la fórmula I proporcionada anteriormente de acuerdo con la reivindicación 6 en el presente documento.

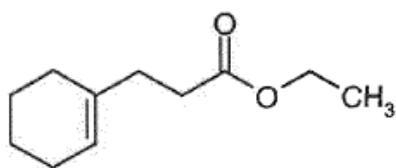
Otro modo de realización de la invención se refiere a un procedimiento para contrarrestar los malos olores que comprende la etapa de introducir una cantidad eficaz para contrarrestar los malos olores de los novedosos 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos representados por la fórmula I proporcionada anteriormente de acuerdo con la reivindicación 8 en el presente documento.

Otro modo de realización de la invención se refiere a una composición para contrarrestar los malos olores que comprende los novedosos 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos representados por la fórmula I proporcionada anteriormente de acuerdo con la reivindicación 9 en el presente documento.

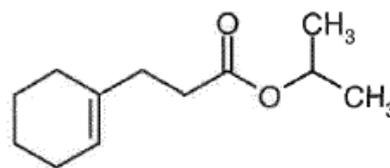
Estos y otros modos de realización de la presente invención resultarán evidentes al leer la siguiente memoria descriptiva.

Descripción detallada de la invención

En un modo de realización de la presente invención, los compuestos usados en la presente invención están representados por las siguientes estructuras:



Estructura I



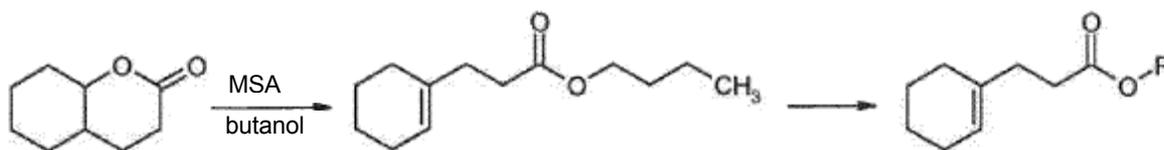
Estructura II

Los expertos en la técnica reconocerán que

la estructura I es 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo; y

la estructura II es 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de 2-propilo.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar a partir de biclononalactona (comercialmente disponible de International Flavors & Fragrances Inc.). Las etapas de reacción se pueden representar mediante un esquema mostrado como sigue:



biclononalactona 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de butilo 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato

en la que MSA representa ácido metanosulfónico; y

en la que R es tal como se define anteriormente.

La preparación anterior se detalla en los ejemplos. Los materiales se adquirieron de Aldrich Chemical Company a menos que se indique lo contrario.

Sorprendentemente, se descubre que los compuestos usados en la presente invención poseen un potente y complejo efecto de fragancia tal como, por ejemplo, notas afrutadas y de madera soportadas por un aspecto picante.

El uso de los compuestos de la presente invención es ampliamente aplicable en productos de perfumería actuales, que incluyen las preparaciones de perfumes y colonias, el perfumado de productos de cuidado personal tales como

jabones, geles de ducha y productos para el cuidado del cabello, productos de cuidado de tejidos, ambientadores y preparaciones cosméticas. La presente invención también se puede usar para perfumar agentes de limpieza, tales como, pero sin limitarse a, detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones para fregar, limpiacristales y similares. En estas preparaciones, los compuestos de la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otras composiciones perfumantes, disolventes, adyuvantes y similares. La naturaleza y variedad de los otros ingredientes que también se pueden emplear son bien conocidas por los expertos en la técnica. En la presente invención se pueden emplear muchos tipos de fragancias, siendo la única limitación la compatibilidad con los demás componentes que se empleen. Las fragancias adecuadas incluyen, pero no se limitan a, frutos tales como almendra, manzana, cereza, uva, pera, piña, naranja, fresa, frambuesa; almizcle, esencias florales tales como de tipo lavanda, de tipo rosa, de tipo flor de lis, de tipo clavel. Otras esencias agradables incluyen esencias de hierbas aromáticas y bosques derivadas de pino, picea y otros olores forestales. Las fragancias también se pueden derivar de diversos aceites, tales como aceites esenciales, o de materiales vegetales tales como menta, hierbabuena y similares.

Una enumeración de fragancias adecuadas se proporciona en la patente de EE. UU. n.º 4.534.891. Otra fuente de fragancias adecuadas se encuentra en *Perfumes, Cosmetics and Soaps*, segunda edición, editado por W. A. Poucher, 1959. Entre las fragancias proporcionadas en este tratado se encuentran goma arábiga, casia, sándalo, ciclamen, helecho, gardenia, espino, heliotropo, madreselva, jacinto, jazmín, lila, lirio, magnolia, mimosa, narciso, heno recién cortado, flor de azahar, orquídea, reseda, guisante dulce, trébol, nardo índico, vainilla, violeta, alhelí y similares.

Los compuestos usados en la presente invención se pueden usar en combinación con un compuesto de fragancia complementario. El término "compuesto de fragancia complementario" tal como se usa en el presente documento se define como un compuesto de fragancia seleccionado del grupo que consiste en 2-[(4-metilfenil) metileno] -heptanal (Acalea), éster alílico de ácido iso-amil-oxiacético (glicolato de alilamilo), etilpropano-1,3-dioato de (3,3-dimetilciclohexil)etilo (Appelide), (E/Z)-1-etoxi-1-deceno (Arctical), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclo-penten-1-il)-2-buten-1-ol (Bacdanol), 2-metil-3-[(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]hept-2-il)oxi]exo-1-propanol (Bornafix), 1,2,3,5,6,7-hexahidro-1,1,2,3,3-pentametil-4H-inden-4-ona (Cashmeran), trimetilciclopentilmetiloxabiciclooctano (Cassifix), 1,1-dimetoxi-3,7-dimetil-2,6-octadieno (Citral DMA), 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (Citronelol), acetato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclacet), propionato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1H-inden-5/6-ilo (Cyclaprop), butirato de 3A,4,5,6,7,7A-hexahidro-4,7-metano-1G-inden-5/6-ilo (ciclobutanato), 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (Delta damascona), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanonitrilo (Fleuraniil), 3-(O/P-etilfenil)2,2-dimethylpropionaldehído (Floralozona), tetrahidro-4-metil-2-(2-metilpropil)-2H-piran-4-ol (Florifol), 1,3,4,6,7,8-hexahidro-4,6,6,7,8,8-hexametilciclopenta-gamma-2-benzopirano (Galaxolide), 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)pent-4-en-1-ona (Galbascone), acetato de E/Z-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de geraniol), α -metil-1,3-benzodioxol-5-propanal (Helional), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1,6-heptadien-3-ona (Hexalon), (Z)-3-hexenil-2-hidroxibenzoato (salicilato de hexenilo, CIS-3), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (ionona α), 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-etan-1-ona (Iso E Super), 3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo (Kharismal), 2,2,4-trimetil-4-fenil-butanonitrilo (Khusinil), 3,4,5,6,6-pentametilhept-3-en-2-ona (Koavone), 3/4-(4-hidroxi-4-metil-pentil)ciclohexen-1-carboxaldehído (Lyril), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (metil ionona γ), 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)pent-1-en-3-ona (a-metil ionona extra, N-metil ionona), 3-metil-4-fenilbutan-2-ol (Muguesia), ciclopentadec-4-en-1-ona (almizcle Z4), 3,3,4,5,5-pentametil-11,13-dioxatriciclo [7.4.0.0 <2,6>]tridec-2(6)-eno (Nebulona), acetato de 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ilo (acetato de nerilo), 3,7-dimetil-1,3,6-octatrieno (ocimeno), orto-toliletanol (Peomosa), 3-metil-5-fenilpentanol (fenoxanol), 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)ciclohex-3-en-1-carboxaldehído (preciclemona B), 4-metil-8-metilen-2-adamantanol (prismantol), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sanjinol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Santaliff), terpineol, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído (Triplal), decahidro-2,6,6,7,8,8-hexametil-2H-indeno[4,5-B]furano (trisamber), acetato de 2-terc-butilciclohexilo (verdox), acetato de 4-terc-butilciclohexilo (vertenex), acetilcedreno (vertofix), 3,6/4,6-dimetilciclohex-3-en-1-carboxaldehído (vertoliff) y (3Z)-1- [(2-metil-2-propenil)oxi]-3-hexeno (vivaldie).

Los términos "formulación de fragancia", "composición de fragancia", y "composición de perfume" significan lo mismo y se refieren a una composición de consumo que es una mezcla de compuestos que incluyen, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, lactonas, nitrilos, aceites naturales, aceites sintéticos y mercaptanos, que se mezclan de manera que los olores combinados de los componentes individuales producen una fragancia agradable o deseada. La formulación de fragancia de la presente invención es una composición de consumo que comprende un compuesto de la presente invención. La formulación de fragancia de la presente invención puede comprender un compuesto de la presente invención y, además, un compuesto de fragancia complementario como se ha definido anteriormente.

El término "producto de fragancia" significa un producto de consumo que contiene un ingrediente de fragancia que añade fragancia o enmascara el mal olor. Los productos de fragancia pueden incluir, por ejemplo, perfumes, colonias, jabones en barra, jabones líquidos, geles de ducha, baños de espuma, cosméticos, productos para el cuidado de la

piel, tales como cremas, lociones y productos para el afeitado, productos para el cuidado del cabello de champú, enjuague, acondicionamiento, blanqueo, coloración, teñido y peinado, desodorantes y antitranspirantes, productos de higiene femenina tales como tampones y compresas femeninas, productos para el cuidado del bebé, como pañales, baberos y toallitas, productos para el cuidado de la familia, tales como tejidos de baño, toallitas faciales, pañuelos de papel o toallas de papel, productos para tejidos tales como suavizantes y ambientadores productos para el cuidado del aire tales como ambientadores y sistemas de suministro de fragancias, productos cosméticos, productos de limpieza y desinfectantes tales como detergentes, materiales de lavavajillas, composiciones de lavado, productos de limpieza de vidrio y metal tales como productos de limpieza ventanas, encimera, limpiadores de suelo y moquetas, limpiadores de baño y aditivos de blanqueamiento, agentes de lavado como para todo uso, de alta resistencia, y agentes de lavado de las manos o de lavado de tejidos finos, incluyendo detergentes para ropa y aditivos de enjuague, productos de higiene dental y oral, tales como pastas de dientes, geles dentales, hilos dentales, limpiadores de dentaduras postizas, adhesivos para dentaduras postizas, dentífricos, blanqueadores de dientes y colorantes, productos nutricionales y para el cuidado de la salud y productos alimenticios tales como productos de aperitivos y bebidas. La formulación de fragancia de la presente invención es un producto de consumo que contiene un compuesto de la presente invención. El producto de fragancia de la presente invención puede contener un compuesto de la presente invención y, además, un compuesto de fragancia complementario como se ha definido anteriormente.

El término "mejorar" en la expresión "mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia" quiere decir elevar la formulación de fragancia a un carácter más deseable. El término "potenciar" quiere decir hacer que la formulación de fragancia sea de mayor eficacia o proporcionar a la formulación de fragancia una mejora en el carácter. El término "modificar" quiere decir proporcionar a la formulación de fragancia un cambio en el carácter.

Se entiende que "cantidad olfativamente aceptable" significa la cantidad de un compuesto en una formulación de fragancia, en la que el compuesto aportará sus características olfativas individuales. Sin embargo, el efecto olfativo de la formulación de fragancia será la suma del efecto de cada uno de los ingredientes de la fragancia. Por tanto, los compuestos de la presente invención se pueden usar para mejorar o potenciar las características de aroma de la formulación de fragancia, modificando la reacción olfativa a la que contribuyen otros ingredientes de la formulación. La cantidad olfativamente aceptable puede variar en función de muchos factores, incluidos otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto olfativo que se desea.

La cantidad de los compuestos de la presente invención empleados en una formulación de fragancia varía desde el 0,005 hasta el 70 por ciento en peso, preferentemente desde el 0,05 hasta el 50 por ciento en peso, más preferentemente desde el 0,5 hasta el 25 por ciento en peso y aún más preferentemente, desde el 1 hasta el 10 por ciento en peso. Los expertos en la técnica podrán emplear la cantidad deseada para proporcionar el efecto y la intensidad de fragancia deseados. Además de los compuestos de la presente invención, también se pueden usar otros materiales junto con la formulación de fragancia para encapsular y/o liberar la fragancia. Algunos materiales conocidos son, por ejemplo, pero no se limitan a, polímeros, oligómeros, otros no polímeros tales como tensioactivos, emulsionantes, lípidos, incluyendo grasas, ceras y fosfolípidos, aceites orgánicos, aceites minerales, vaselina, aceites naturales, fijadores de perfume, fibras, almidones, azúcares y materiales de superficie sólida tales como zeolita y sílice.

Cuando se usa en una formulación de fragancia estos ingredientes proporcionan notas adicionales para hacer una formulación de fragancia más deseable y notable, y añadir la percepción de valor. Las cualidades de olor encontradas en estos materiales ayudan a embellecer y potenciar el acorde terminado y mejorar el comportamiento de otros materiales en la fragancia.

Además, los compuestos usados en la presente invención también proporcionan sorprendentemente un rendimiento del ingrediente superior y poseen ventajas inesperadas en aplicaciones para contrarrestar los malos olores, tales como sudoración corporal, olor ambiental tal como la formación de moho y hongos, cuarto de baño, y etc. Los compuestos usados en la presente invención eliminan sustancialmente la percepción de malos olores y/o previenen la formación de dichos malos olores, por lo tanto, se pueden utilizar con un gran número de productos funcionales.

Los ejemplos de productos funcionales se proporcionan en el presente documento para ilustrar los diversos aspectos de la presente invención.

Los productos funcionales pueden incluir, por ejemplo, una composición de ambientador de interiores convencional (o desodorante), tal como pulverizadores ambientadores de interiores, un aerosol u otro pulverizador, difusores de fragancias, una mecha u otro sistema de líquido, o un sólido, por ejemplo velas o una cera base como en pomas y plásticos, polvos como en sobres o aerosoles o geles secos, como en barras de gel sólido, desodorantes de ropa tal como se aplican por las aplicaciones de la lavadora, tal como en detergentes, polvos, líquidos, blanqueadores o suavizantes de tejidos, desodorizadores de tejidos, pulverizador de ropas, bloques de armario, pulverizadores de aerosoles de armarios o áreas de almacenamiento de ropa o la limpieza en seco para superar las notas de disolvente residual en la ropa, accesorios de baño como toallas de papel, tejidos de baño, toallas sanitarias, toallitas, paños de limpieza desechables, pañales desechables, y desodorantes de cubos de pañales, productos de limpieza, tales como desinfectantes y limpiadores del inodoro, productos cosméticos, tales como antitranspirantes y desodorantes, desodorantes corporales generales en forma de polvos, aerosoles, líquidos o sólidos, o productos para el cuidado del

5
10
15
20
25
30
35
40

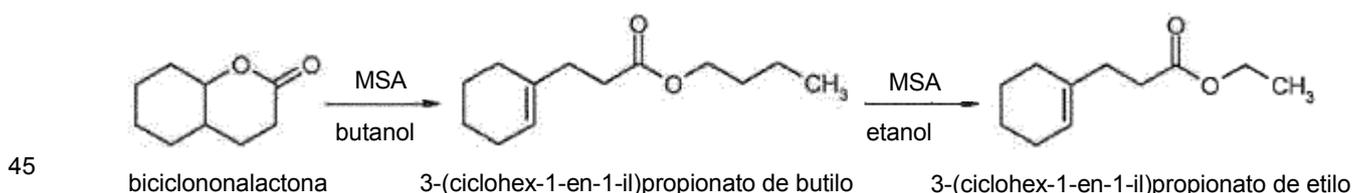
cabello tales como aerosoles para el cabello, acondicionadores, enjuagues, colorantes y tintes de pelo, ondas permanentes, depilatorios, alisadores del pelo, aplicaciones para el cepillado del cabello, tales como pomadas, cremas y lociones, productos medicinales para el cuidado del cabello que contienen ingredientes tales como sulfuro de selenio, alquitrán de hulla o salicilatos, o champús, o productos para el cuidado de los pies tales como polvos para los pies, líquidos o colonias, lociones para después del afeitado y para el cuerpo, o jabones y detergentes sintéticos, tales como barras, líquidos, espumas o polvos, control del olor tal como durante los procesos de fabricación, tales como en la industria del acabado textil y la industria de la impresión (tintas y papel), control de efluentes tal como en los procesos que intervienen en la fabricación de pasta, procesamientos de stock de patio y de carne, tratamiento de aguas residuales, bolsas de basura o la eliminación de basura, o en el control del olor del producto como en mercancías textiles acabadas, productos de caucho acabados o ambientadores de coche, productos agrícolas y para el cuidado de mascotas, tales como perros y los efluentes de gallineros y productos para el cuidado de animales domésticos y mascotas, tales como desodorantes, champú o agentes de limpieza o material de cama para animales y en sistemas de aire cerrados a gran escala, tales como auditorios, y pasos subterráneos y sistemas de transporte.

Por lo tanto, se verá que la composición de la invención es por lo general una en la que hay un agente para contrarrestar los malos olores presente junto con un vehículo por medio de la cual o desde el cual el agente para contrarrestar los malos olores puede ser introducido en el espacio aéreo en el que el mal olor está presente, o un sustrato sobre el que se ha depositado el mal olor. Por ejemplo, el vehículo puede ser un propelente de aerosol, tal como un clorofluoro-metano, o un sólido tal como una cera, material plástico, caucho, polvo inerte o gel. En un ambientador de tipo mecha, el vehículo es un líquido sustancialmente inodoro de baja volatilidad. En varias aplicaciones, una composición de la invención contiene un agente activo de superficie o un desinfectante, mientras que en otros, el agente para contrarrestar los malos olores está presente en un sustrato fibroso. En muchas composiciones de la invención también hay presente un componente de fragancia que imparte una fragancia a la composición. Se pueden emplear todas las fragancias indicadas anteriormente.

Se entiende que cantidad eficaz para contrarrestar los malos olores significa la cantidad del agente para contrarrestar los malos olores de la invención empleada en un producto funcional que es organolépticamente eficaz en la reducción de un malos olor dado al tiempo que reduce la intensidad combinada del nivel de olor, en el que el mal olor dado está presente en el espacio de aire está depositado sobre un sustrato. La cantidad exacta de agente para contrarrestar los malos olores empleado puede variar dependiendo del tipo de agente para contrarrestar los malos olores, el tipo de vehículo empleado y el nivel de contrarresto de malos olores deseado. En general, la cantidad de agente para contrarrestar los malos olores presente es la dosificación normal requerida para obtener el resultado deseado. Tal dosificación es conocida para el experto en la técnica. En un modo de realización preferido, cuando se usa en conjunción con productos funcionales sólidos o líquidos de mal olor, por ejemplo, jabón y detergente, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y más preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 por ciento en peso, y cuando se usa en conjunción con productos funcionales gaseosos de mal olor, los compuestos de la presente invención pueden estar presentes en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a 10 mg por metro cúbico de aire.

Los siguientes se proporcionan como modos de realización específicos de la presente invención. Como se usa en el presente documento, todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique de otro modo, ppm se entiende que quiere decir partes por millón, l se entiende que es litro, ml se entiende que es mililitro, g se entiende que es gramo, kg se entiende que es kilogramo, mol se entiende que es mol, mmHg se entiende que son milímetros (mm) de mercurio (Hg). Como se usa en los ejemplos, se entiende que IFF significa International Flavors & Fragrances Inc., Nueva York, NY, EE. UU.

Ejemplo I



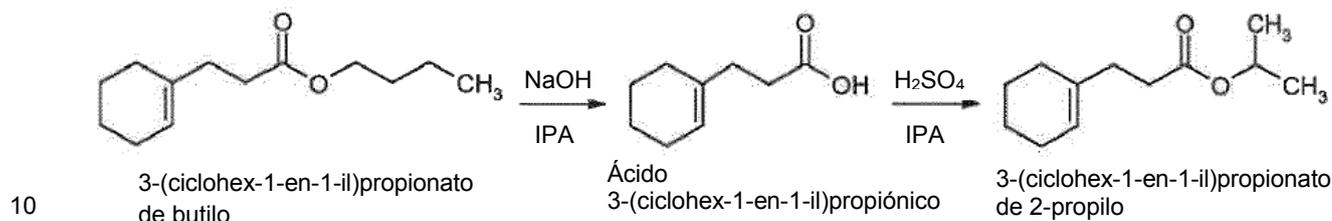
50

Preparación de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo (estructura I): Se cargó un matraz de reacción de 2 l equipado con un condensador de reflujo y una trampa Dean Stark con biclcononalactona (comercialmente disponible de IFF) (600 g, 3,89 mol), butanol (432 g, 5,8 mol) y ácido metanosulfónico (MSA) (18,7 g, 0,19 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 110-120 °C durante 4-6 horas. El agua (~ 50 ml) se recogió en la trampa Dean Stark. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó con carbonato de sodio acuoso (Na₂CO₃) (10 %, 100 ml) y se lavó con salmuera (1 l). La destilación instantánea de vacío en un punto de ebullición de 160 a 175 °C y una presión de 3 mmHg dio 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de butilo bruto. Posteriormente, se cargó un matraz de reacción de 3 l equipado con un condensador de reflujo con el 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de

butilo bruto (700 g) de la etapa anterior, etanol (1 l) y MSA (10 g, 0,1 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 80-100 °C durante 8 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó con solución acuosa de Na₂CO₃ (10 %, 2 L) y se lavó con salmuera (1 l). La capa orgánica se separó de la capa acuosa en un embudo de separación y además se destiló de forma fraccionada para dar el producto 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo (379 g) con un punto de ebullición de 127 a 131 °C y una presión de 3 mmHg.

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): 5,41 ppm (m, 1H), 4,12 ppm (q, 2H, J = 7,15 Hz), 2,40 ppm (t, 2H, J = 7,00 Hz), 2,25 ppm (t, 2H, J = 7,00 Hz), 1,90- 2,00 ppm (m, 4H), 1,50-1,64 ppm (m, 4H), 1,25 ppm (t, 3H, J = 7,15 Hz).

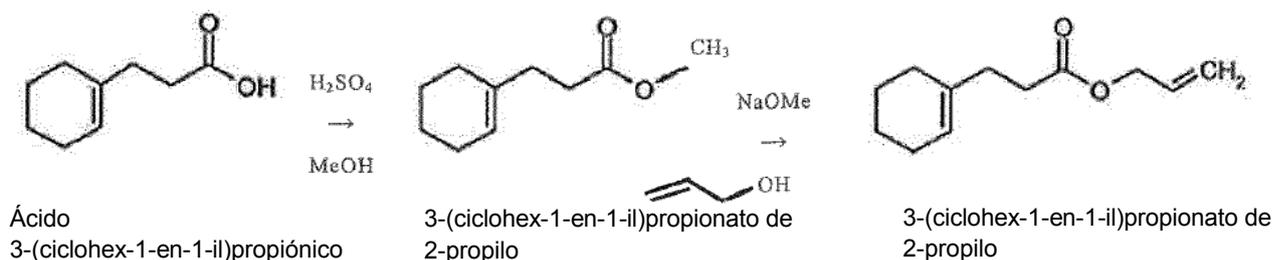
Ejemplo II



15 **Preparación de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de 2-propilo (estructura II):** Se cargó un matraz de reacción de 3 l equipado con un condensador de reflujo con 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de butilo bruto (421 g, 2 mol) (preparado como anteriormente en el Ejemplo I), 2-propanol (IPA) (2 l) y solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) (50 % en peso) (240 g, 3 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 80-85 °C durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y se acidificó con ácido clorhídrico (HCl) (37 %, 400 ml). Se añadió tolueno (500 ml) y la mezcla de reacción se lavó con salmuera (2 l). La capa orgánica se eliminó a través de un embudo de separación. El tolueno se recuperó usando un evaporador rotatorio Buchi para dar ácido 3-(ciclohex-1-en-1-il)propiónico en bruto libre de disolvente. Posteriormente, se cargó un matraz de reacción de 2 l equipado con un condensador de reflujo con el ácido 3-(ciclohex-1-en-1-il)propiónico bruto de la etapa anterior, IPA (1,5 l) y ácido sulfúrico bruto (H₂SO₄) (98 %, 10 g). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 80-85 °C durante 4 horas. A continuación, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se neutralizó con solución acuosa de Na₂CO₃ (10 %, 2 l) y se lavó con salmuera (1 l). La capa orgánica se separó de la capa acuosa en un embudo de separación y además se destiló de forma fraccionada para dar el producto 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de 2-propilo (20 g) con un punto de ebullición de 124 - 128 °C y una presión de 3 mmHg.

25 RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): 5,41 ppm (m, 1H), 5,00 ppm (hep, 1H, J = 6,25 Hz), 2,37 ppm (t, 2H, J = 7,60 Hz), 2,24 ppm (t, 2H, J = 7,60 Hz), 1,90- 2,00 ppm (m, 4H), 1,50-1,64 ppm (m, 4H), 1,22 ppm (d, 6H, J = 6,25 Hz).

Ejemplo comparativo III



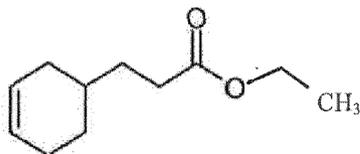
35 **Preparación de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de alilo (estructura III):** Se cargó un matraz de reacción de 3 l equipado con un condensador de reflujo, con ácido 3-(ciclohex-1-en-1-il)propiónico bruto (400 g, 2,5 mol) (preparado como anteriormente en el Ejemplo II), metanol (MeOH) (2 l) y H₂SO₄ (98 %, 18 g). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 65-75 °C durante 8 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (500 ml). La mezcla de reacción se neutralizó con solución acuosa de Na₂CO₃ (1%, 2 l) y se lavó con salmuera (1 l) para obtener 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de metilo bruto. Posteriormente, se cargó un matraz de reacción de 2 l equipado con un condensador de reflujo y una trampa Dean Stark con 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de metilo bruto de la etapa anterior, alcohol de alilo (CH₂=CHCH₂OH) (282 g, 4,8 mol) y metóxido sódico (NaOMe) (11 g, 0,2 mol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo a 65-85 °C durante 8 horas. Se eliminó el metanol. Después, la reacción se enfrió a una temperatura ambiente, se neutralizó con ácido acético acuoso (10 %, 2 l) y se lavó con salmuera (1 l). La capa orgánica se separó de la capa acuosa en un embudo de separación y además se destiló de forma fraccionada para dar el producto 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de alilo (20 g) con un punto de ebullición de 140-146 °C y una presión de 3 mmHg.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,86-5,95 ppm (m, 1H), 5,42 ppm (m, 1H), 5,20-5,34 ppm (m, 2H), 4,57 ppm (d, 2H, $J = 5,65$ Hz), 2,44 ppm (t, 2H, $J = 7,75$ Hz), 2,26 ppm (t, 2H, $J = 7,75$ Hz), 1,90-2,00 ppm (m, 4H), 1,50-1,64 ppm (m, 4H)

Ejemplos Comparativos IV-VII

Se prepararon 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionatos adicionales (estructuras IV-VII) de manera similar.

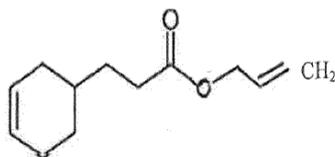
5 **3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de etilo (estructura IV):**



Estructura IV

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,57-5,49 ppm (s ancho, 2H), 4,10 ppm (t, 2H, $J = 7,15$ Hz), 2,63-2,55 ppm (m, 2H), 2,32 ppm (t, 2H, $J = 7,00$ Hz), 2,20- 1,40 ppm (m, 7H), 1,18 ppm (t, 3H, $J = 7,15$ Hz)

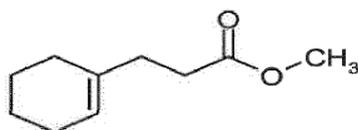
10 **3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de alilo (estructura V):**



Estructura V

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,57-5,49 ppm (s ancho, 2H), 5,42 ppm (m, 1H), 5,20-5,34 ppm (m, 2H), 4,57 ppm (d, 2H, $J = 5,65$ Hz), 2,44 ppm (t, 2H, $J = 7,75$ Hz), 2,26 ppm (t, 2H, $J = 7,75$ Hz), 2,20-1,40 ppm (m, 7H)

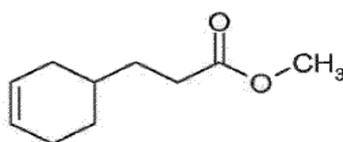
15 **3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de metilo (estructura VI):**



Estructura VI

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,41 ppm (m, 1H), 3,60 ppm (s, 3H), 2,40 ppm (t, 2H, $J = 7,00$ Hz), 2,25 ppm (t, 2H, $J = 7,00$ Hz), 1,90-2,00 ppm (m, 4H), 1,50-1,64 ppm (m, 4H)

20 **3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de metilo (estructura VII):**



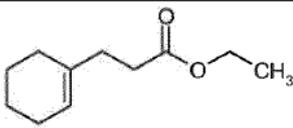
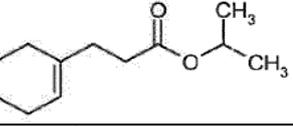
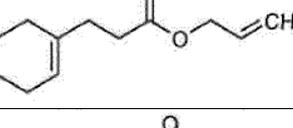
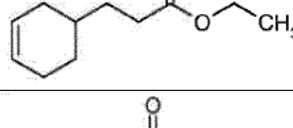
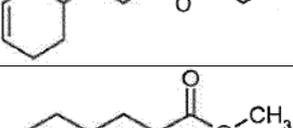
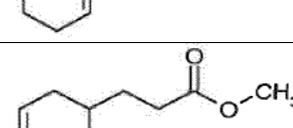
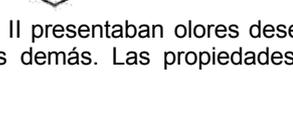
Estructura VII

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3): 5,57-5,49 ppm (s ancho, 2H), 3,66 ppm (s, 3H), 2,63-2,55 ppm (m, 2H), 2,32 ppm (t, 2H, $J = 7,00$ Hz), 2,20-1,40 ppm (m, 7H)

25 **Ejemplo V**

Los compuestos anteriores (es decir, estructuras I-VII) se evaluaron según las propiedades del olor.

Nombre químico	Compuesto	Perfil de olor
----------------	-----------	----------------

3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo (Estructura I)		Potente y complejo, con combinación afrutada y amaderada única. El aspecto leñoso, soportado por el carácter picante, proporcionó dimensión adicional.
3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de 2-propilo (Estructura II)		Afrutado y dulce, pero menos potente y complejo que la estructura I.
3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de alilo (Estructura III)		Afrutado y verde, pero desagradable. Químico, sucio y artificial.
3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de etilo (Estructura IV)		Afrutado, pero sucio y desagradable. A medida que se seca, se disipó rápidamente el carácter afrutado y un carácter sudoroso y similar al comino se hizo predominante.
3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de alilo (Estructura V)		Afrutado pero con carácter de metal sucio y de piel de patata.
3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de metilo (Estructura VI)		Menos atractivo más débil y menos complejo que la estructura I.
3-(ciclohex-3-en-1-il)propionato de metilo (Estructura VII)		Menos atractivo, más débil y menos complejo que la estructura I y ligeramente metálico.

Entre las estructuras I-VII, las estructuras I y II presentaban olores deseables. En particular, la estructura I poseía olores fuertes y complejos, superiores a los demás. Las propiedades ventajosas de las estructuras I y II son inesperadas.

Ejemplo VI

- 5 **Establecimiento de modelos de mal olor:** Se ha identificado un número de productos químicos de mal olor, los cuales están asociados con diferentes tipos de malos olores. Las muestras comerciales de estos productos químicos (disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich Inc.) se usaron, por lo tanto, en la presente invención como compuestos modelo de mal olor para evaluar la eficacia de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo para contrarrestar los malos olores.
- 10 Un modelo de mal olor de baño se estableció usando una solución de ácido isovalérico ("IVA"). Un modelo de mal olor de sudor se estableció usando una solución de ácido 3-metil-2-hexanoico. Un modelo de malos olores de mohos/hongos se estableció usando una solución de 2-etil-1-hexanol. Un modelo de mal olor de humo se estableció mediante la aplicación de una solución de 3-acetil piridina.
- 15 **Preparación de muestras de prueba:** Se preparó 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo en una serie de concentraciones, que van desde 0,1 % a 10 % en ftalato de dietilo ("DEP").

Un material de mal olor como se ha establecido anteriormente (1 g) y una solución de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato de etilo en DEP (1 g) (1 %) se pipeteó en placas de aluminio de pesaje separadas situadas en la parte inferior de un tarro de 32 onzas (1 l). Para las muestras de control negativo (mal olor solo), el material de mal olor (0,5 g) se pipeteó en cada una de las dos placas situadas en la parte inferior del tarro. Después, los tarros se taparon y se dejó que las muestras se equilibraran durante 24 horas antes de la prueba.

20 **Procedimiento de prueba:** Las muestras de prueba se presentaron en un orden ciego y pseudoaleatorio a un grupo de especialistas entrenados (que consistían en 20 mujeres con una edad media de 45 años). Se instruyó a los especialistas para tomar los siguientes pasos: i) olfatear los tarros de mal olor de referencia para familiarizarse antes de cada sesión de prueba; ii) destapar un tarro; iii) colocar la nariz a una distancia de aproximadamente 3-4 pulgadas por encima de la abertura; iv) tomar inhalaciones cortas durante aproximadamente 2-3 segundos; y v) introducir una calificación de intensidad global y la intensidad del mal olor en un ordenador portátil.

5 La intensidad total y la del mal olor se evaluó usando la Escala de Magnitud Etiquetada (LMS) [Green, et al, Chemical Senses, 21(3): 323-334, 1996]. La media ("intensidad del mal olor") y el error estándar de la media ("SE", \pm) se obtuvieron, donde 0 representa "ninguna sensación" y 100 representa "la sensación de mal olor más fuerte imaginable". El porcentaje de reducción del mal olor ("% MOR") representa la reducción percibida en la intensidad media del mal olor de la muestra que contiene el mal olor en presencia de 3-metilciclohexano carboxilato de metilo en relación con el control negativo (mal olor solo).

Resultados de la prueba: Los resultados de la prueba de mal olor son los siguientes:

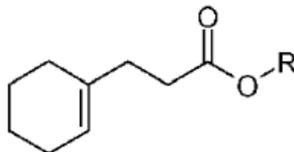
N.º	Grupo	% MOR
1	Mal olor de sudor	86
2	Mal olor de baño	79
3	Mal olor de moho/hongos	78
4	Mal olor de humo	88

La prueba anterior ha demostrado la eficacia de 3-(ciclohex-1-en-1-il)propionato para contrarrestar diversos tipos de mal olor, incluyendo sudor, baño, moho/hongos y humo.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de fragancia que contiene

(i) una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula:



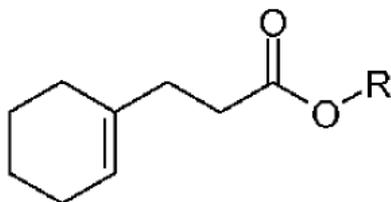
5 en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo y la cantidad olfativamente aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia; y

(ii) un no polímero seleccionado del grupo que consiste en un oligómero, un tensioactivo, un emulsionante, una grasa, una cera, un fosfolípido, un aceite orgánico, un aceite mineral, una vaselina, un aceite natural, un fijador de perfume, una fibra, un almidón, un azúcar y un material de superficie sólida.

10 2. La formulación de fragancia de la reivindicación 1, en la que el material de superficie sólida se selecciona del grupo que consiste en zeolita y sílice.

3. La formulación de fragancia de la reivindicación 1, en la que la cantidad olfativamente aceptable es (i) de 0,5 a 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia o (ii) de 1 a 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

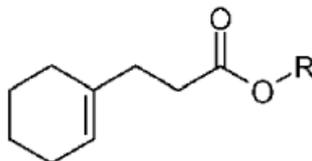
15 4. Un procedimiento para mejorar, potenciar o modificar una formulación de fragancia a través de la adición de una cantidad olfativamente aceptable de un compuesto de fórmula:



en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo y la cantidad olfativamente aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

20 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la cantidad olfativamente aceptable es (i) de 0,5 a 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia o (ii) de 1 a 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.

6. Un producto de fragancia que contiene una cantidad olfativamente aceptable del compuesto de fórmula:



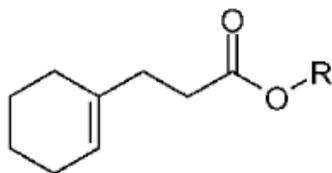
25 en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo y la cantidad olfativamente aceptable es de 0,005 a 50 por ciento en peso de la formulación de fragancia, en el que el producto de fragancia se selecciona del grupo que consiste en un perfume, una colonia, agua de tocador, un producto cosmético, un producto de cuidado personal, un producto de cuidado de tejidos, un agente de limpieza y un ambientador, una barra de jabón, un jabón líquido, un gel de ducha, una espuma de baño, un cosmético, un producto de cuidado de la piel, un producto para el cuidado del cabello, un desodorante, un antitranspirante, un producto para el cuidado femenino, un producto para el cuidado del bebé, un producto para el cuidado de la familia, un producto para tejidos, un producto para el cuidado del aire, un sistema de suministro de fragancia, una preparación cosmética, un desinfectante, un agente de lavado, un producto para higiene dental y oral, un producto nutricional y para el cuidado de la salud y un producto alimenticio.

30

7. El producto de fragancia de la reivindicación 6, en el que (i) el agente de limpieza se selecciona del grupo que consiste en un detergente, un material de lavavajillas, una composición de lavado, un limpiacristales, un limpiador de

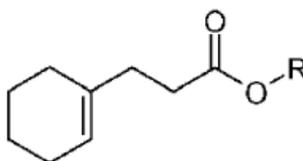
metales, un limpiador de encimera, un limpiador de suelos, un limpiador de moquetas, un limpiador de baño y un aditivo de blanqueamiento; o (ii) el agente de lavado se selecciona del grupo que consiste en un detergente para ropa y un aditivo de aclarado.

- 5 8. Un procedimiento para contrarrestar los malos olores que comprende la etapa de introducir una cantidad eficaz para contrarrestar los malos olores de un compuesto de fórmula:



en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo.

9. Una composición que contiene una cantidad eficaz para contrarrestar los malos olores de un compuesto de fórmula:



- 10 en la que R se selecciona del grupo que consiste en etilo y 2-propilo, en la que la composición se incorpora en un producto funcional seleccionado del grupo que consiste en un pulverizador ambientador de interiores, un difusor de fragancia, una vela, una bolsita, un desodorante de ropa, un detergente, un suavizante de tejidos, un desodorizador de tejidos, un pulverizador de ropas, un pañal desechable, un desodorante de cubo de pañales, un antitranspirante, un desodorante, una bolsa de basura, un ambientador de coche, un producto para el cuidado de mascotas, y un material de basura para animales.

10. El producto de fragancia de la reivindicación 6, en el que la cantidad olfativamente aceptable es (i) de 0,5 a 25 por ciento en peso de la formulación de fragancia o (ii) de 1 a 10 por ciento en peso de la formulación de fragancia.