

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 207**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/00** (2006.01)  
**C11D 3/16** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)  
**A61K 8/49** (2006.01)  
**A61K 8/58** (2006.01)  
**A61Q 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/EP2012/075717**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13113443**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12809738 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2809761**

54 Título: **Combinaciones de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano y ésteres de ácido silícico y su uso como precursores de fragancia**

30 Prioridad:

**01.02.2012 DE 102012201424**

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

**13.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAUER, ANDREAS;  
HUCHEL, URSULA;  
GERIGK, ANDREAS;  
WEYHE, MARC;  
GERKE, THOMAS y  
SMYREK, HUBERT**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 624 207 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

Combinaciones de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano y ésteres de ácido silícico y su uso como precursores de fragancia

La invención se refiere a combinaciones de compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano con ésteres de ácido silícico, su uso como precursores de fragancia y agentes de lavado y de limpieza, suavizantes y cosméticos que los contienen así como al procedimiento para prolongar la sensación de fragancia de los agentes de este tipo y para luchar contra los malos olores.

Además de la adición directa de sustancias aromáticas a agentes de lavado y de limpieza, suavizantes y cosméticos, también se ha propuesto la adición de los denominados precursores de fragancia. Por analogía con los profármacos, los precursores de fragancia representan un derivado químico de una sustancia aromática que, por ejemplo, reduce la volatilidad de la sustancia aromática y permite una liberación retardada de la sustancia aromática en condiciones ambientales. Por una derivatización de sustancias aromáticas como aldehídos aromáticos, cetonas aromáticas o alcoholes de sustancia aromática, puede disminuirse la presión de vapor de estos compuestos. Puesto que la reacción de derivatización es reversible, el aldehído de sustancia aromática, la cetona de sustancia aromática o el alcohol de sustancia aromática unidos químicamente, en condiciones determinadas, por ejemplo, condiciones ambientales, puede escindirse en el sitio de unión. Con ello se vuelve a liberar el aldehído de sustancia aromática o cetona de sustancia aromática, lo cual puede dar como resultado una impresión de fragancia prolongada.

Además, aparte de prolongar la impresión de fragancia, la lucha contra malos olores desempeña un papel importante.

En el documento US 6.861.402 se describen precursores de fragancia que contienen unido un aldehído de sustancia aromática o una cetona de sustancia aromática en forma de una oxazolidina. A este respecto, por ejemplo, se hace reaccionar N-bencenoetanolamina con una sustancia aromática, de manera que se produce una oxazolidina monocíclica.

El documento WO 2004/009564 A2 se refiere a cotensioactivos cíclicos que se producen por reacción de condensación de aldehídos C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> con polialcoholes, aminas, tioles o ácidos carboxílicos. Los cotensioactivos son apropiados para la utilización en agentes de lavado domésticos, limpiadores domésticos, agentes de limpieza corporales y productos para la higiene corporal.

El documento WO 2000/14091 A1 se refiere a ésteres de ácido silícico oligoméricos que contienen restos de alcoholes de sustancia aromática y son apropiados, por ejemplo, para aromatizar agentes de lavado y de limpieza, puesto que liberan alcoholes de sustancia aromática durante la hidrólisis.

El documento DE 10 2006 003 092 A1 se refiere a compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano, procedimientos para su preparación, su uso como precursores de fragancia y agentes de lavado y de limpieza, suavizantes y cosméticos que los contienen así como a un procedimiento para prolongar la sensación de fragancia de los agentes de este tipo.

El documento DE 10 2006 060 943 A1 se refiere a ésteres de ácido silícico a los que están unidas sustancias aromáticas, preferentemente como compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano o como oxazolidinas monocíclicas, y son apropiados, por ejemplo, para aromatizar agentes de lavado y de limpieza, puesto que vuelven a liberar la sustancia aromática unida durante la hidrólisis.

El objetivo de la presente invención ahora es poner a disposición preformas aromáticas mejoradas, denominadas precursores de fragancia, que pueden cubrir permanentemente malos olores, incluso durante un período de tiempo de varios días.

En general, el experto conoce el término «mal olor». En el sentido de esta solicitud, por mal olor se incluyen todos los olores que, en un grupo de diez personas, se clasifican como desagradable/malo por al menos 7 de estas personas. Ejemplos de tales malos olores son el olor a sudor, olor fecal, olor a humedad, mal olor generado por bacterias, olor a pescado, el olor de ácidos grasos C<sub>1</sub> a C<sub>15</sub> o el olor de ropa mojada durante horas.

Además, el objetivo de la presente invención es poner a disposición precursores de fragancia que permitan una impresión de fragancia prolongada con aldehídos de sustancia aromática, cetonas aromáticas y alcoholes de sustancia aromática que presentan en sí una alta presión de vapor. Además, los sustratos tratados con los compuestos de acuerdo con la invención deberían obtener una fragancia agradable y duradera.

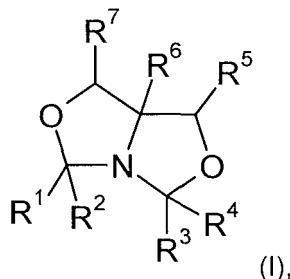
Especialmente, el objetivo consistió en poner a disposición precursores de fragancia hidrolíticamente estables que se puedan incorporar en composiciones acuosas, por ejemplo, en agentes de lavado y de limpieza acuosos, e incluso varios días tras la aplicación y en presencia de malos olores, por ejemplo, de ropa lavada y húmeda que se deja durante varios días en la lavadora y en la cesta de la ropa, dan como resultado una impresión de fragancia

positiva para el usuario.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que combinaciones de aldehídos de sustancia aromática y/o cetonas aromáticas que están presentes de manera derivada como compuestos 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano (derivados de oxazolidina bicíclica) con alcoholes de sustancia aromática que están presentes de manera derivada como ésteres de ácido silícico presentan propiedades sinérgicas en la lucha y cobertura de malos olores, especialmente durante un período de tiempo de varios días.

Por eso, el objetivo se resuelve por una combinación de

(a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I),

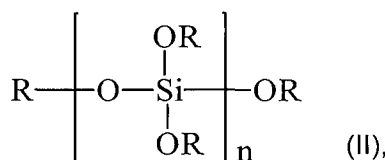


en la que

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono o una cetona de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono,

$R^5, R^6, R^7$ , independientemente entre sí, representan H o un resto de hidrocarburo que puede ser acíclico o cíclico, estar sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado así como saturado o insaturado, o mezclas de estos compuestos y

(b) un éster de ácido silícico de la fórmula general (II)



en la que

$n$  adopta valores en el intervalo de 2 a 100 y todos los R, independientemente entre sí, están seleccionados del grupo de hidrógeno, restos alcohol de sustancia aromática y restos hidrocarburo C1-6 de cadena lineal o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que al menos un R represente un resto alcohol de sustancia aromática, o mezclas de estos compuestos.

Preferentemente, se utilizan aquellos compuestos de la fórmula general (I) en las en las combinaciones de acuerdo con la invención en las que  $R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono.

En una forma de realización especial de la presente invención, se utilizan aquellos compuestos de la fórmula general (I) en las en las combinaciones de acuerdo con la invención en las que como máximo en uno de los elementos estructurales  $CR^1R^2$  o  $CR^3R^4$  están presentes restos  $R^1$  y  $R^2$  o  $R^3$  y  $R^4$  que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado una cetona de sustancia aromática.

Restos  $R^6$  preferentes son restos metilo, etilo e hidroximetilo.  $R^5$  y  $R^7$  son preferentemente hidrógeno o un resto alquilo C<sub>1-6</sub>, preferentemente un resto alquilo C<sub>1-3</sub>. Más preferentemente,  $R^5$  y  $R^7$  son hidrógeno o un resto metilo o etilo, especialmente hidrógeno.

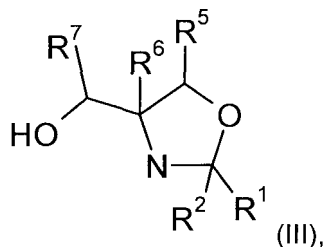
En compuestos especialmente preferentes de la fórmula general (I),  $R^2, R^4, R^5, R^6, R^7$  significan hidrógeno y  $R^1$  y  $R^3$  significan respectivamente un resto hidrocarburo C<sub>5-24</sub>.

Preferentemente, se utilizan aquellos compuestos de la fórmula general (I) en las en las combinaciones de acuerdo con la invención en las que los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática o una cetona de sustancia aromática que está seleccionado de la lista de las jasmonas; iononas, damasconas y damascenonas, mentona, carvona, Iso E Super, metil-heptenona, melonal, cimal, etil vainillina, helional, hidroxicitronelal, coavona, metil-nonil-acetaldehído, fenilacetaldehído, aldehído undecilénico, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amil cinámico, benzaldehído, 3-(4-terc-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenilpropanal), 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, aldehído decílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, aldehído alfa-n-hexil cinámico, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetilciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), 2-metil undecanal, 2-metil decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-terc-butil)propanal, aldehído dihidrocinámico, 3,7-dimetil octan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolilacetaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, 2-metiloctanal, alfa-metil-4-(1-metiletil)benceno acetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonil acetaldehído, citral, 1-decanal, florhidral, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído y/o heliotropina. Estos aldehídos de sustancia aromática y/o cetonas aromáticas muestran resultados especialmente buenos en la lucha y cobertura de malos olores.

Preferentemente, se utilizan aquellos ésteres de ácido silícico de la fórmula general (II) en las en las combinaciones de acuerdo con la invención en las que al menos el 10 % en moles, preferentemente al menos el 20 % en moles y más preferentemente incluso más del 40 % en moles de los restos R son restos de alcohol de sustancia aromática. Resulta especialmente preferente si estos restos de alcohol de sustancia aromática están seleccionados del grupo de los restos de los siguientes alcoholes de sustancia aromática: 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metilbutanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilproanol, 2-terc-butilciclohexanol, 3,5,5-trimetilciclohexanol, 3-hexanol, 3-metil-5-fenil-pentanol, 3-octanol, 3-fenil-propenol, 4-heptenol, 4-isopropilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, 6,8-dimetil-2-nonanol, 6-nonen-1-ol, 9-decen-1-ol, alcohol  $\alpha$ -metilbencílico,  $\alpha$ -terpineol, amilsalicilato, alcohol bencílico, bencilsalicilato,  $\beta$ -terpineol, butilsalicilato, citronelol, ciclohexilsalicilato, decanol, dihidromircenol, dimetilbencilcarbinol, dimetilheptanol, dimetiloctanol, etilsalicilato, etil vainillina, eugenol, farnesol, geraniol, heptanol, hexilsalicilato, isoborneol, isoeugenol, isopulegol, linalol, mentol, mirtenol, n-hexanol, nerol, nonanol, octanol, p-mentan-7-ol, alcohol feniletílico, fenol, fenilsalicilato, tetrahydrogeraniol, tetrahidrolinalool, tímol, trans-2-cis-6-nonadienol, trans-2-nonen-1-ol, trans-2-octenol, undecanol, vainilina, champiniol, hexenol y/o alcohol cinámico. Estos alcoholes de sustancia aromática muestran resultados especialmente buenos en la lucha y cobertura de malos olores.

Podrían obtenerse resultados especialmente excelentes en la lucha y cobertura de malos olores con la utilización de compuestos de la fórmula general (I) con restos que dan como resultado uno de los aldehídos de sustancia aromática y/o cetonas aromáticas preferentes anteriormente mencionados en combinación con un éster de ácido silícico de la fórmula general (II) con restos que dan como resultado uno de los alcoholes de sustancia aromática preferentes anteriormente mencionados.

Además, las combinaciones de acuerdo con la invención de compuestos de la fórmula general (I) y (II) pueden contener mezclas de compuestos de la fórmula general (III)



en la que

$R^1$ ,  $R^2$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono o una cetona de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono,  
 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , independientemente entre sí, representan H o un resto de hidrocarburo que puede ser acíclico o cíclico, estar sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado así como saturado o insaturado,

o mezclas de estos compuestos.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las combinaciones de acuerdo con la invención del compuesto de la fórmula general (I) y (II) o mezclas de los mismos con compuesto de la fórmula general (III) como precursor de fragancia. A este respecto, preferentemente, los precursores de fragancia de acuerdo con la invención vuelven a liberar progresivamente por hidrólisis las sustancias aromáticas derivatizadas de ello.

Los compuestos y agentes de acuerdo con la invención muestran una buena escisión hidrolítica en condiciones ambientales. Además, presentan una alta estabilidad de almacenamiento en entorno alcalino, como puede encontrarse, por ejemplo, en agentes de lavado y agentes de limpieza para lavavajillas.

A causa de la idoneidad excelente de los compuestos de acuerdo con la invención para su utilización en agentes de lavado y de limpieza, el uso de los precursores de fragancia en agentes de lavado y de limpieza líquidos o sólidos, más preferentemente como sustancia aromática, es otro objeto de la presente invención.

Del mismo modo, los precursores de fragancia de acuerdo con la invención son apropiados de manera excelente para su utilización en cosméticos (agentes cosméticos); por eso, otro objeto de la presente invención es el uso de los precursores de fragancia de acuerdo con la invención en cosméticos (agentes cosméticos) para el tratamiento de la piel y del cabello, más preferentemente como sustancia aromática.

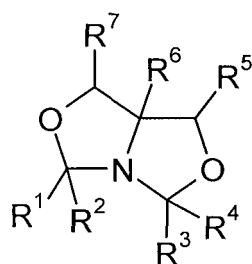
En una forma de realización especial, las combinaciones reclamadas liberan aldehídos de sustancia aromática y alcoholes de sustancia aromática como sustancias aromáticas. En otra forma de realización especial, las combinaciones reclamadas liberan aldehídos de sustancia aromática, cetonas aromáticas y alcoholes de sustancia aromática como sustancias aromáticas. Preferentemente, las combinaciones de acuerdo con la invención se usan junto con otras sustancias aromáticas.

Preferentemente, las combinaciones de acuerdo con la invención del compuesto de la fórmula general (I) y (II) o mezclas de los mismos con compuestos de la fórmula general (III) están contenidas en cantidades de menos del 5 % en peso, preferentemente de menos del 2 % en peso, especialmente menos del 1 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los agentes, en los agentes, preferentemente agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para prolongar la sensación de fragancia de agentes, preferentemente agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos, o superficies sólidas tratadas con estos, en el que a los agentes, preferentemente agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos, se añaden combinaciones del compuesto de la fórmula general (I) y (II) o mezclas de los mismos con compuestos de la fórmula general (III). A este respecto, preferentemente, las sustancias aromáticas se siguen liberando por hidrólisis.

Procedimiento para degradar malos olores por la utilización de una combinación de

(a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I),

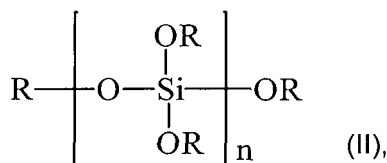


(I),

en la que

$R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono o una cetona de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono,  $R^5, R^6, R^7$ , independientemente entre sí, representan H o un resto de hidrocarburo que puede ser acíclico o cíclico, estar sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado así como saturado o insaturado, o mezclas de estos compuestos y

(b) un éster de ácido silícico de la fórmula general (II)



5

en la que

10 n adopta valores en el intervalo de 2 a 100 y todos los R, independientemente entre sí, están seleccionados del grupo de hidrógeno, restos alcohol de sustancia aromática y restos hidrocarburo C<sub>1-6</sub> de cadena lineal o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que al menos un R represente un resto alcohol de sustancia aromática, o mezclas de estos compuestos.

15 Las oxazolidinas mono y bicíclicas sustituidas solubles en aceite que pueden utilizarse como aditivos, por ejemplo, en fluidos de transmisión automática, se conocen por el documento US 4.277.353. A modo de ejemplo, se describen productos de reacción de 2-amino-1,3-propanodiolos sustituidos dado el caso con paraformaldehído y aldehído isobutírico. Sin embargo, no se menciona la derivatización de aldehídos de sustancia aromática o cetonas aromáticas. De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, se exceptúan los siguientes compuestos: 1-aza-3,7-dioxa-5-metil-biciclo[3.3.0]octano, 1-aza-3,7-dioxa-5-etil-biciclo[3.3.0]octano, 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano y 1-aza-3,7-dioxa-2,8-diisopropil-5-etil-biciclo[3.3.0]octano. Aparte de eso, de acuerdo con una forma de realización de la presente invención, R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> no significan restos hidrocarbilo C<sub>1-30</sub> siempre que R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> y R<sup>7</sup> signifiquen hidrógeno y R<sup>6</sup> signifique hidrógeno, metilo o etilo. Aparte de eso, de acuerdo con una forma de realización de la invención, se exceptúan compuestos en los que en el elemento estructural CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> el resto R<sup>1</sup> es un resto hidrocarbilo C<sub>1-30</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno, y en el elemento estructural CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> los restos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan respectivamente restos hidrocarbilo C<sub>1-7</sub>.

25

Como aldehídos de sustancia aromática, cetonas aromáticas o alcoholes de sustancia aromática en el sentido de esta solicitud se entienden todas las sustancias aromatizantes y aromáticas de las clases de sustancias químicas de los aldehídos, cetonas o alcoholes que se utilizan típicamente para provocar una sensación de fragancia agradable.

30

En los compuestos de la fórmula general (I) están presentes aldehídos de sustancia aromática y/o cetonas aromáticas que se hacen reaccionar con 2-amino-1,3-propanodiolos y sus derivados. Las cetonas aromáticas pueden comprender todas las cetonas que pueden otorgar una fragancia deseada o una sensación de frescor. También pueden usarse mezclas de distintas cetonas. Por ejemplo, la cetona puede estar seleccionada del grupo que consta de bucoxima, iso-jasmona, metil-beta-naftil-cetona, indanona de almizcle, tonalida/almizcle plus, alfa-damascona, beta-damascona, delta-damascona, iso-damascona, damascenona, damarosa, metildihidrojasmonato, mentona, carvona, alcanfor, fenchona, alfa-ionona, beta-ionona, dihidro-beta-ionona, gamma-metil denominada ionona, fleuramona, dihidrojasmona, cis-jasmona, Iso E Super, metil-cedrenil-cetona o metilcedrilona, acetofenona, metil-acetofenona, para-metoxi-acetofenona, metil-beta-naftilcetona, bencilacetona, benzofenona, para-hidroxifenilbutanona, cetona de apio o livescona, 6-isopropildecahidro-2-naftona, dimetil-octenona, frescomenta, 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona, metil-heptenona, 2-(2-(4-metil-3-ciclohexen-1-il)propil)-ciclopentanona, 1(p-menten-6(2)-il)-1-propanona, 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona, 2-acetil-3,3-dimetil-norbornano, 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona, 4-damascol, dulcinil o casiona, gelsona, hexalona, isociclemon E, metilciclocitrona, metil-cetona de lavanda, orivon, para-terc-butilciclohexanona, verdonna, delfona, muscona, neobutenona, plicatona, velutona, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, tetramerano hendiona y mezclas de los mismos. Preferentemente, las cetonas pueden estar seleccionadas de alfa-damascona, delta-damascona, iso-damascona, carvona, gamma-metil-ionona, Iso E Super, 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona, bencilacetona, beta-damascona, damascenona, metildihidrojasmonato, metilcedrilona hendiona y mezclas de los mismos.

45

Aldehídos de sustancia aromática adecuados pueden ser cualquier aldehído que, correspondientemente a las cetonas aromáticas, proporcione una fragancia deseada o una sensación de frescor. Puede tratarse, a su vez, de aldehídos individuales o mezclas de aldehído. Aldehídos adecuados son, por ejemplo, melonal, triplal, ligustral, adoxal, anisaldehído, cimal, etil vainillina, florhidral, helional, heliotropina, hidroxicitronelal, coavona, lauralaldehído, liral, metil-nonil-acetaldehído, p,t-bucinal, fenilacetaldehído, aldehído undecilénico, vainilina, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amil cinámico, 4-metoxibenzaldehído, benzaldehído, 3-(4-terc-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenilpropanal), 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, aldehído decílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, 4-(tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decilideno-8)-butanal, octahidro-4,7-metano-1H-indenocarboxaldehído, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, para-etil-alfa,

60

alfa-dimetilhidrocinaldehído, alfa-metil-3,4-(metilendioxi)-hidrocinaldehído, 3,4-metilendioxi-benzaldehído, aldehído alfa-n-amil cinámico, m-cimeno-7-carboxaldehído, alfa-metilfenilacetaldéhído, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 4-(3)(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-carboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído), 7-metoxi-3,7-dimetil-octan-1-al, 2-metil undecanal, 2-metil decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-terc-butyl)propanal, aldehído dihidrocínámico, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 5 o 6 metoxihexahidro-4,7-metanoindan-1 o 2-carboxaldehído, 3,7-dimetil-octan-1-al, 1, undecanal, 1-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 1-metil-3-(4-metilpentil)-3-ciclohexenocarboxaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolilacetaldéhído, 4-metilfenilacetaldéhído, 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal, orto-metoxicinamaldehído, 3,5,6-trimetil-3-ciclohexenocarboxaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, fenoxiacetaldéhído, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, aldehído de peonía (6,10-dimetil-3-oxa-5,9-undecadien-1-al) hexahidro-4,7-metanoindano-1-carboxaldehído, 2-metil octanal, alfa-metil-4-(1-metiletil)benceno acetaldéhído, 6,6-dimetil-2-norpineno-2-propionaldehído, para metil fenoxi acetaldéhído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, hexahidro-8,8-dimetil-2-naftaldehído, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, acetaldéhído de metilnonilo, 1-p-menteno-q-carboxaldehído, citral o mezclas de los mismos, lilial citral, 1-decanal, florhidral, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, aldehídos preferentes pueden estar seleccionados de cis/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, heliotropina, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2,6-nonadienal, aldehído alfa-n-amil cinámico, aldehído alfa-n-hexil cinámico, p-terc-bucinal, liral, cimal, metilnonil acetaldéhído, trans-2-nonenal, lilial, trans-2-nonenal y mezclas de los mismos.

Como se ha explicado anteriormente a modo de ejemplo, los aldehídos de sustancia aromática y cetonas aromáticas pueden presentar una estructura alifática, cicloalifática, aromática, etilénicamente insaturada o una combinación de estas estructuras. Aparte de esto, pueden estar presentes otros heteroátomos o estructuras policíclicas. Las estructuras pueden presentar sustituyentes adecuados como grupos hidroxilo o amino.

Aparte de eso, la combinación contiene por los compuestos de la fórmula general (I) un aldehído de sustancia aromática y/o una cetona de sustancia aromática. Esto significa que la combinación puede contener solo un tipo de aldehído de sustancia aromática o solo un tipo de cetona de sustancia aromática. Sin embargo, en esto también está comprendido que la combinación puede contener un tipo de aldehído de sustancia aromática y un tipo de cetona de sustancia aromática. Aparte de esto, está comprendido que las combinaciones pueden contener varios tipos de aldehído de sustancia aromática o varios tipos de cetona de sustancia aromática. Del mismo modo, es posible que la combinación pueda contener varios tipos de aldehído de sustancia aromática y un tipo de cetona de sustancia aromática o varios tipos de aldehído de sustancia aromática y varios tipos de cetona de sustancia aromática. En otra forma de realización, la combinación contiene varios tipos de cetonas aromáticas y un tipo de aldehído de sustancia aromática o varios tipos de cetonas aromáticas y varios tipos de aldehídos de sustancia aromática.

En los compuestos de la fórmula general (II) están presentes alcoholes de sustancia aromática que se hacen reaccionar con ésteres de ácido silícico y sus derivados.

Pueden obtenerse comercialmente de ésteres ácido oligosilícico de alcoholes inferiores, utilizándose habitualmente metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol y terc-butanol para la esterificación. La preparación de ésteres de ácido oligosilícico no completamente transesterificados con alcoholes de sustancia aromática da como resultado mezclas de ésteres ácido silícico en los cuales una parte de los restos R está seleccionado del grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc.-butilo. Tales compuestos son preferentes en el contexto de la presente invención.

De acuerdo con la invención, son aquellos ésteres de ácido oligosilícico que contienen al menos un resto R del grupo de los restos de alcohol de sustancia aromática.

La preparación de los compuestos mencionados se logra por la transesterificación sencilla de ésteres de ácido oligosilícico de alcoholes inferiores con alcoholes de sustancia aromática, pudiendo utilizarse tanto alcoholes de sustancia aromática individuales como mezclas de alcoholes de sustancia aromática. Según el tiempo y las condiciones de reacción, se disocian los alcoholes de sustancia aromática y se unen los alcoholes de sustancia aromática o de biocidas, intercambiándose los alcoholes a lo largo de cadenas o anillos Si-O-Si de manera más sencilla que los alcoholes terminales. Habitualmente, se utilizan como eductos ésteres de ácido silícico de uso comercial. En este caso, cabe mencionar especialmente el éster de etanol. A este respecto, la transesterificación puede controlarse exclusivamente por el aumento de temperatura y la separación por destilación de los subproductos volátiles. Sin embargo, resulta preferente si se utilizan catalizadores para la transesterificación. A este respecto, se trata habitualmente de ácidos de Lewis, preferentemente de tetraisopropilato de aluminio, tetraisopropilato de titanio, tetracloruro de silicio o catalizadores básicos o incluso de preparaciones como, por ejemplo, de óxido de aluminio con fluoruro de potasio. Los ésteres de ácido silícico oligoméricos así formados presentan entonces al menos parcialmente restos de alcohol de sustancia aromática. Sin embargo, habitualmente, los ésteres resultantes también contienen aún restos de alcoholes inferiores. Siempre que durante la preparación de los ésteres de ácido silícico estén presentes pequeñas cantidades de agua u otros compuestos de hidrógeno ácido, también tiene lugar el intercambio de restos de alcohol frente a grupos OH. Correspondientemente, las mezclas de ésteres de ácido silícico de acuerdo con la invención también contienen habitualmente como resto R parcialmente

agua.

Los ésteres de ácido oligosilícico transesterificados completamente son especialmente preferentes en el contexto de la presente invención. A este respecto, resulta especialmente preferente si estos ésteres solo contienen un único resto R, es decir, solo contienen un único alcohol de sustancia aromática.

El grado de oligomerización «n» de los ésteres de ácido silícico de acuerdo con la invención se encuentra entre 2 y 100, preferentemente entre 2 y 20. En los compuestos preferentes, n adopta valores entre 2 y 15, preferentemente entre 2 y 12 y especialmente entre 3 y 10; con mayor preferencia, los valores 4, 5, 6, 7 y 8.

En el contexto de la presente invención, por el término «alcoholes de sustancia aromática» se entienden sustancias aromáticas que disponen de grupos hidroxilo libres, que pueden esterificarse independientemente de cómo esté compuesta adicionalmente la molécula. Así, también se pueden utilizar ésteres de ácido salicílico como alcoholes de sustancia aromática. Se pueden mencionar representantes preferentes del gran grupo de los alcoholes de sustancia aromática, de manera que, en el contexto de la presente invención, son preferentes ésteres de ácido silícico en los que cada R, independientemente entre sí, está seleccionada del grupo de los restos de los siguientes alcoholes de sustancia aromática: 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metilbutanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilpropenol, 2-terc-butilciclohexanol, 3,5,5-trimetilciclohexanol, 3-hexanol, 3-metil-5-fenilproanol, 3-octanol, 3-fenilproanol, 4-heptanol, 4-isopropilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, 6,8-dimetil-2-nonanol, 6-nonen-1-ol, 9-decen-1-ol, alcohol  $\alpha$ -metilbencílico,  $\alpha$ -terpineol, amilsalicilato, alcohol bencílico, bencilsalicilato,  $\beta$ -terpineol, butilsalicilato, citronelol, ciclohexilsalicilato, decanol, dihidromircenol, dimetilbencilcarbinol, dimetilheptanol, dimetiloctanol, etilsalicilato, etil vainillina, eugenol, farnesol, geraniol, heptanol, hexilsalicilato, isoborneol, isoeugenol, isopulegol, linalol, mentol, mirtenol, n-hexanol, nerol, nonanol, octanol, para-mentan-7-ol, alcohol feniletílico, fenol, fenilsalicilato, tetrahydrogeraniol, tetrahidrolinalool, timol, trans-2-cis-6-nonadienol, trans-2-nonen-1-ol, trans-2-octenol, undecanol, vainilina, alcohol cinámico, citronelol, eugenol, farnesol, timol y geraniol. Otros alcoholes de biocida son fenoxietanol, 1,2-propilenglicol, glicerina, ácido cítrico y sus ésteres, ácido láctico y sus ésteres, ácido silícico y sus ésteres, 2-bencil-4-clorofenol y 2,2'-metilen-bis-(6-bromo-4-clorofenol).

Resultan preferentes ésteres de ácido feniletilsilícico, ésteres de ácido geranilsilícico, ésteres de ácido citronellsilícico, ésteres de ácido cinamilsilícico, ésteres de ácido hexanilsilícico, ésteres de ácido nonadienilsilícico, ésteres de ácido octenilsilícico o mezclas de dos o más de estos ésteres de ácido silícico.

Las combinaciones de acuerdo con la invención de las fórmulas generales (I) y (II) se utilizan de acuerdo con la invención como precursores de fragancia. A este respecto, el término «precursor de fragancia» describe derivados de aldehídos de sustancia aromática, alcoholes de sustancia aromática y cetonas aromáticas que liberan los aldehídos de sustancia aromática, alcoholes de sustancia aromática y cetonas aromáticas originales en condiciones ambientales. A este respecto, condiciones ambientales son las condiciones ambientales típicas en el hábitat humano o las condiciones que van a encontrarse en la piel humana. En condiciones ambientales, los compuestos de la fórmula general (I) se descomponen lentamente en oposición al procedimiento de preparación, liberando los aldehídos de sustancia aromática y/o cetonas aromáticas originales. Los aldehídos de sustancia aromática y cetonas aromáticas unidos químicamente se disocian en el sitio de unión, mediante lo cual se vuelven a liberar las sustancias aromáticas.

Los precursores de fragancia de acuerdo con la invención pueden utilizarse como sustancia aromática única, pero también es posible utilizar mezclas de sustancias aromáticas que constan únicamente de una parte del precursor de fragancia de acuerdo con la invención. Así, pueden utilizarse especialmente mezclas de sustancias aromáticas que contienen del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso y especialmente como máximo el 30 % en peso, con respecto a la cantidad total de sustancias aromáticas utilizadas de sustancias aromáticas y precursores de fragancia libres, de precursores de fragancia de acuerdo con la invención. En otras formas de realización en las que debería aprovecharse especialmente el efecto de fragancia retardado de la forma unida al portador, se introduce, en el caso del uso de acuerdo con la invención, ventajosamente al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso y especialmente al menos el 50 % en peso del perfume contenido en conjunto en un agente a través del precursor de fragancia de acuerdo con la invención en el agente mientras que el restante 70 % en peso, preferentemente el 60 % en peso y especialmente el 50 % en peso del perfume contenido en conjunto en el agente se introduce pulverizado o de otra forma de manera habitual en el agente. El uso de acuerdo con la invención puede estar caracterizado ventajosamente por que los precursores de fragancia de acuerdo con la invención se utilizan junto con otras sustancias aromáticas.

Las sustancias aromáticas que pueden incorporarse de manera convencional en el agente no están sometidas a ninguna limitación. Pueden usarse como esencias de perfume o sustancias aromáticas de compuestos de sustancia aromática individuales de origen natural o sintético, por ejemplo, del tipo de los ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Compuestos de sustancia aromática del tipo de los ésteres son, por ejemplo, acetato de bencilo, fenoxietilisobutato, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de linalilo, dimetilbencilcarbinilacetato (DMBCA), feniletilacetato, acetato de bencilo, etilmetilfenilglicinato, alilciclohexilpropionato, propionato de estiralilo, bencilsalicilato, ciclohexilsalicilato, floramato, melusato y jasmacilato. Entre los éteres se incluyen, por ejemplo, éter de benciletilo y ambroxan; entre los aldehídos se incluyen, por ejemplo, los alcanales linales con 8 a 18 átomos



de C, citral, citronelal, citroneliloxiacetaldehído, ciclamenaldehído, lialil y bourgeonal; entre las cetonas se incluye, por ejemplo, las iononas,  $\alpha$ -isometilionona y metilcedrilcetona; entre los alcoholes se incluyen anetol, citronelol, eugenol, geraniol, linalol, feniletalcohol y terpineol; a los hidrocarburos pertenecen principalmente terpenos como limoneno y pineno. Sin embargo, preferentemente, se usan mezclas de distintas sustancias aromáticas que generan en conjunto una nota aromática agradable.

Tales esencias de perfume también pueden contener mezclas de sustancias aromáticas naturales, como las que son accesibles de fuentes naturales, por ejemplo, esencia de pino, limón, jazmín, pachulí, rosa o ylang-ylang. Asimismo, son adecuadas esencia de esclárea, esencia de camomila, esencia de clavo, esencia de melisa, esencia de menta, esencia de hoja de canela, esencia de flores del tilo, esencia de bayas de enebro, esencia de vetiver, esencia de olíbano, esencia de gálbano y esencia de ládano así como esencia de flor de azahar, esencia de flores de naranjo, esencia de piel de naranja y esencia de madera de sándalo.

Otras sustancias aromáticas convencionales que pueden utilizarse en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, los aceites esenciales como esencia de raíz de angélica, esencia de anís, esencia de flores de árnica, esencia de albahaca, esencia de pimenta racemosa, esencia de flores de champaca, esencia de abeto noble, esencia de piñas de abeto noble, esencia de elemí, esencia de eucaliptus, esencia de hinojo, esencia de agujas de coníferas, esencia de gálbano, esencia de geranio, esencia de gingergrass, esencia de guayaco, esencia de bálsamo de Gurjun, esencia de helicriso, esencia de Ho, aceite de jengibre, esencia de iris, esencia de kajeput, esencia de cálamo, esencia de camomila, esencia de alcanfor, esencia de canaga, esencia de cardamomo, esencia de casia, esencia de agujas de pino silvestre, esencia de bálsamo de copaíva, esencia de cilantro, esencia de menta rizada, esencia de comino, esencia de cumino, esencia de lavanda, esencia de cedrón, esencia de limette, esencia de mandarina, esencia de melisa, esencia de grano de almizcle, esencia de mirra, esencia de clavo, esencia de flores de naranjo, esencia de niaouli, esencia de olíbano, esencia de orégano, esencia de palmarosa, esencia de pachulí, esencia de bálsamo del Perú, esencia de petitgrain, esencia de pimienta, aceite de menta piperita, esencia de pimienta de Jamaica, esencia de pino, esencia de rosas, esencia de romero, esencia de madera de sándalo, esencia de apio, esencia de spik, esencia de anís estrellado, esencia de terpentina, esencia de tuya, esencia de timian, esencia de verbena, esencia de vetiver, esencia de bayas de enebro, esencia de wermut, esencia de hierba luisa, esencia de ylang-ylang, esencia de hisopo, esencia de canela, esencia de hoja de canela, esencia de citronela, esencia de limón así como esencia de ciprés así como ambretolida, ambroxan, aldehído  $\alpha$ -amilcinámico, anetol, anisalaldehído, alcohol anísico, anisol, éster metílico de ácido de antranilo, acetofenona, bencilacetona, benzaldehído, éster etílico de ácido benzoico, benzofenona, alcohol bencilico, acetato de bencilo, benzoato de bencilo, formiato de bencilo, valeraniato de bencilo, borneol, acetato de bornilo, boisambreno forte,  $\alpha$ -bromoestireno, aldehído n-decílico, aldehído n-dodecílico, eugenol, éter metílico de eugenol, eucaliptol, farnesol, fenchona, acetato de fenquilo, acetato de geraniol, formiato de geraniol, heliotropina, éster metílico de ácido heptinocarboxílico, heptaldehído, éter dimetílico de hidroquinona, aldehído hidroxicinámico, alcohol hidroxicinámico, indol, irona, isoeugenol, eter metílico de isoeugenol, isosafrol, jasmona, alcanfor, carvacrol, carvona, eter metílico de p-cresol, cumarina, p-metoxiacetofenona, metil-n-amilcetona, éster metílico de ácido metilantranílico, p-metilacetofenona, metilchavicol, p-metilquinolina, metil- $\beta$ -naftilcetona, metil-n-nonilacetaldehído, metil-n-nonilcetona, muscona, éter etílico de  $\beta$ -naftol, éter metílico de  $\beta$ -naftol, nerol, aldehído n-nonílico, alcohol nonílico, aldehído n-octílico, p-oxi-acetofenona, pentadecanolida, alcohol  $\beta$ -feniletílico, dimetilacetal de fenilacetaldehído, ácido fenilacético, pulegon, safrol, éster isoamilico de ácido salicílico, éster metílico de ácido salicílico, éster hexílico de ácido salicílico, éster ciclohexílico de ácido salicílico, santalol, sandelice, escatol, terpineol, timeno, timol, troenano,  $\gamma$ -undelactona, vanilina, aldehído verátrico, aldehído cinámico, alcohol cinámico, ácido cinámico, éster etílico de ácido cinámico, éster bencilico de ácido cinámico, óxido de difenilo, limoneno, linalol, acetato y propionato de linalilo, melusato, mentol, mentona, metil-n-heptenona, pineno, fenilacetaldehído, acetato de terpinilo, citral, citronelal y mezclas de los mismos.

Los precursores de fragancia de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente en agentes de lavado y de limpieza, suavizantes y cosméticos. A este respecto, puede tratarse de formulaciones sólidas, en forma de gel o líquidas, pudiendo estar presentes formulaciones sólidas en forma de polvo, de granulado, de comprimido o de tableta. En el caso de formulaciones líquidas, puede tratarse de soluciones, emulsiones o dispersiones.

A este respecto, los agentes de lavado pueden servir para el lavado manual o a máquina de especialmente productos textiles. Puede tratarse de agentes de lavado o de limpieza para el ámbito industrial o para el ámbito doméstico. Los agentes de limpieza pueden utilizarse, por ejemplo, para la limpieza de superficies duras. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de agentes de limpieza para lavavajillas que se utilizan para la limpieza manual o a máquina de platos. También puede tratarse de limpiadores industriales o domésticos habituales con los que se limpian superficies duras como superficies de muebles, baldosas, azulejos, revestimientos de paredes y de suelos. En el caso de los suavizantes, se trata especialmente de suavizantes que se utilizan para el tratamiento de productos textiles durante o después del lavado. En el caso de los cosméticos, puede tratarse de pastas, pomadas, cremas, emulsiones, lociones así como también soluciones, especialmente soluciones alcohólicas que se conocen, por ejemplo, en el sector de la perfumería fina. Los agentes utilizados pueden aplicarse en cualquier forma adecuada. Puede tratarse, por ejemplo, de agentes que se van a aplicar por pulverización. Aparte de eso, los precursores de fragancia de acuerdo con la invención pueden utilizarse para cubrir malos olores que presentan, por ejemplo, en combinación con otros agentes de absorción, una buena adhesión a las superficies sólidas.

La invención también se refiere a agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos, que contienen compuestos o mezclas de acuerdo con la invención. A este respecto, los compuestos o mezclas se utilizan en cantidad suficiente para el efecto. Típicamente, en formulaciones finales, es decir, agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos listos para usar, se utilizan compuestos de la fórmula general (I) o mezclas que contienen estos en cantidades de menos del 5 % en peso, preferentemente de menos del 2 % en peso, especialmente de menos del 1 % en peso. Las cantidades de contenido típicas se encuentran en el intervalo del 0,05 al 0,5 % en peso, especialmente del 0,1 al 0,2 % en peso. En el sector de la perfumería fina también puede trabajarse con altas concentraciones de principio activo de hasta el 40 % en peso de sustancias aromáticas.

El experto conoce composiciones habituales de agentes de lavado o de limpieza, suavizantes y cosméticos. Así, agentes de lavado o de limpieza y suavizantes pueden contener, además de las combinaciones de acuerdo con la invención del compuesto de la fórmula general (I) y (II) o mezclas de los mismos con compuestos de la fórmula general (III), otros ingredientes habituales de agentes de lavado o de limpieza y suavizantes como, por ejemplo, tensioactivos, adyuvantes, agentes blanqueantes, otras sustancias aromáticas, enzimas y otras sustancias activas, pero también agentes auxiliares de desintegración, denominados agentes disgregantes de comprimido, para facilitar la descomposición de comprimidos o tabletas muy comprimidos o acortar los tiempos de descomposición.

Además de los componentes mencionados, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente una o varias sustancias del grupo de los agentes blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, agentes ajustadores del pH, agentes fluorescentes, colorantes, inhibidores de la espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores del agrisamiento, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores de la corrosión y agentes protectores de la plata.

De acuerdo con la invención, los agentes de lavado y de limpieza también son agentes de lavavajillas. En principio, los agentes pueden presentar distintos estados de agregación. En otra forma de realización preferente, en el caso de los suavizantes, agentes de lavado o de limpieza, se trata de agentes líquidos o en gel, especialmente de agentes de lavado líquidos o agentes de lavavajillas líquidos o geles de limpieza, pudiéndose tratar especialmente también de agentes de limpieza en gel para inodoros.

La invención se explica con más detalle por los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Para determinar la degradación de malos olores, se cargó una lavadora doméstica (Miele W1735) con 3 kg de ropa usada así como 75 ml de un detergente líquido que contenía el 0,45 % en peso de perfume (con respecto a todo el agente de lavado líquido). La ropa se lavó a 40 °C y luego se dejó a 20 °C en el tambor de la lavadora durante 4 días (V1).

Diez personas capacitadas olfativamente han oído la ropa reciente, tras 1 día y tras 4 días, y han determinado la intensidad del mal olor en una escala de 1 a 10 (de 1 = ya no perceptible a 10 = extremadamente fuerte). Se produce un mal olor por las bacterias presentes en la lavadora y en el agua de lavado y la entrada por la ropa usada.

En otro ensayo de lavado (V2), se dosificaron adicionalmente al detergente el 0,6 % en peso, con respecto al peso total del agente de lavado, de una mezcla de éster de ácido silícico de ésteres de ácido feniletilsilícico, ésteres de ácido geranilsilícico y ésteres de ácido citronelsilícico.

En otro ensayo de lavado (V3), se dosificaron adicionalmente al detergente el 0,6 % en peso, con respecto al peso total del agente de lavado, de un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I) con octanal como aldehído de sustancia aromática correspondiente.

En aún otro ensayo de lavado (E1), se dosificaron adicionalmente al detergente el 0,3 % en peso de una mezcla de éster de ácido silícico de ésteres de ácido feniletilsilícico, ésteres de ácido geranilsilícico y ésteres de ácido citronelsilícico y el 0,3 % en peso de un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I) con octanal como aldehído de sustancia aromática correspondiente.

Los resultados están mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1: Intensidad del mal olor

	V1	V2	V3	E1
Fresco	2	2,2	2,4	2,3
1 día	5,7	5,1	3,5	2,5
4 días	8,4	7,6	4,5	2,6

Los resultados muestran el rendimiento considerablemente mejorado de la combinación de acuerdo con la invención en la lucha y cobertura de malos olores por bacterias y la entrada por la ropa usada, especialmente durante un período de tiempo de varios días.

## 5 Ejemplo 2

Un producto textil de felpa de algodón se aplicó de manera forzada con 100 mg del mal olor «sudor» (20 % en peso de ácido octanoico, 20 % en peso de ácido nonanoico, 20 % en peso de ácido 3-metilbutanoico, 20 % en peso de ácido 2-etil-2-hexenoico y 20 % en peso de 3-mercapto-1-hexanol).

10 A continuación, se cargó una lavadora doméstica (Miele W1735) con 3,5 kg de lavado de acompañamiento así como los trapos aplicados de manera forzosa. Adicionalmente, se añadieron 75 ml de un detergente líquido, que contenía el 0,45 % en peso de perfume (con respecto a todo el agente de lavado líquido). La ropa se lavó a 40 °C y luego se dejó a 20 °C en el tambor de la lavadora durante 4 días (V1).

15 Además, se llevaron a cabo ensayos de lavado en los que a la lavadora, adicionalmente al detergente (V2), se dosificaron el 0,6 % en peso de una mezcla de éster de ácido silícico de ésteres de ácido feniletilsilícico, ésteres de ácido geranilsilícico y ésteres de ácido citronelilsilícico, (V3) el 0,6 % en peso de un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I) con octanal como aldehído de sustancia aromática correspondiente y (E1) el 0,3 % en peso de una mezcla de éster de ácido silícico de ésteres de ácido feniletilsilícico, ésteres de ácido geranilsilícico y ésteres de ácido citronelilsilícico y el 0,3 % en peso de un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I) con octanal como aldehído de sustancia aromática correspondiente. Todas las indicaciones en peso se refieren al peso total del agente de lavado.

25 Los resultados están mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2: Intensidad del mal olor

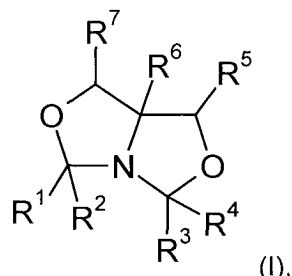
	V1	V2	V3	E1
Fresco	9,1	8,6	5,3	4,8
1 día	7,3	7,0	3,2	2,4
4 días	6,5	6,1	2,7	2,2

30 Los resultados muestran el rendimiento considerablemente mejorado de la combinación de acuerdo con la invención en la lucha y cobertura de malos olores, especialmente el olor a sudor, especialmente durante un período de tiempo de varios días.

## REIVINDICACIONES

1. Combinación de

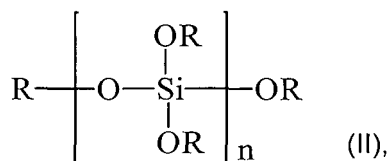
5 (a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I),



en la que

10  $R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono o una cetona de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono,  
 15  $R^5, R^6, R^7$ , independientemente entre sí, representan H o un resto de hidrocarburo que puede ser acíclico o cíclico, estar sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado así como saturado o insaturado, o mezclas de estos compuestos y

(b) un éster de ácido silícico de la fórmula general (II)



en la que

25  $n$  adopta valores en el intervalo de 2 a 100 y todos los R, independientemente entre sí, están seleccionados del grupo de hidrógeno, restos alcohol de sustancia aromática y restos hidrocarburo C1-6 de cadena lineal o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que al menos un R represente un resto alcohol de sustancia aromática,  
 30 o mezclas de estos compuestos.

2. Combinación según la reivindicación 1, en la que  $R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado en cada caso un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono.

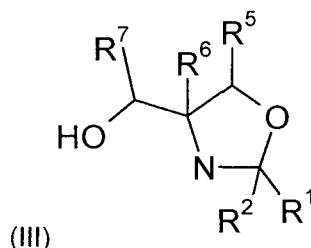
3. Combinación según la reivindicación 1, caracterizada por que como máximo en uno de los elementos estructurales  $CR^1R^2$  o  $CR^3R^4$  están presentes restos  $R^1$  y  $R^2$  o  $R^3$  y  $R^4$  que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado una cetona de sustancia aromática.

4. Combinación según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en el compuesto de la fórmula general (I), los restos  $R^1, R^2, R^3$  y  $R^4$ , en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática o una cetona de sustancia aromática que está seleccionado de la lista de las jasmonas; iononas, damasconas y damascenonas, mentona, carvona, Iso E Super, metil-heptenona, melonal, cimal, etil vainillina, helional, hidroxicitronelal, coavona, metil-nonil-acetaldehído, fenilacetaldehído, aldehído undecilénico, 3-dodecen-1-al, aldehído alfa-n-amil cinámico, benzaldehído, 3-(4-terc-butilfenil)-propanal, 2-metil-3-(para-metoxifenilpropanal), 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-2(1)-ciclohexen-1-il)butanal, 3-fenil-2-propenal, cis/trans-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-6-octen-1-al, [(3,7-dimetil-6-octenil)oxi]acetaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil-3-(isopropilfenil)propanal, aldehído decílico, 2,6-dimetil-5-heptenal, aldehído alfa-n-hexil cinámico, 7-hidroxi-3,7-dimetil octanal, undecenal, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 1-dodecanal, 2,4-dimetilciclohexen-3-carboxaldehído, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, 2-metil undecanal, 2-metil decanal, 1-nonanal, 1-octanal, 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal, 2-metil-3-(4-terc-butil)propanal, aldehído dihidrocínámico, 3,7-dimetiloctan-1-al, 1-undecanal, 10-undecen-1-al, 4-hidroxi-3-

metoxibenzaldehído, trans-4-decenal, 2,6-nonadienal, para-tolilacetaldehído, 3,7-dimetil-2-metilen-6-octenal, 2-metiloctanal, alfa-metil-4-(1-metiletil)benceno acetaldehído, 2-metil-3-fenil-2-propen-1-al, 3,5,5-trimetilhexanal, 3-propil-biciclo[2.2.1]-hept-5-eno-2-carbaldehído, 9-decenal, 3-metil-5-fenil-1-pentanal, metilnonil acetaldehído, citral, 1-decanal, florhidral, 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carboxaldehído, heliotropina.

5  
 5. Combinación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que, en el caso del éster de ácido silícico de la fórmula general (II), al menos el 10 % moles, preferentemente al menos el 20 % en moles y más preferentemente incluso más del 40 % en moles de los restos R están seleccionados del grupo de los restos de los siguientes alcoholes de sustancia aromática: 10-undecen-1-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2-metilbutanol, 2-metilpentanol, 2-fenoxietanol, 2-fenilproanol, 2-terc-butilciclohexanol, 3,5,5-trimetilciclohexanol, 3-hexanol, 3-metil-5-fenil-pentanol, 3-octanol, 3-fenilproanol, 4-heptenol, 4-isopropilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, 6,8-dimetil-2-nonanol, 6-nonen-1-ol, 9-decen-1-ol, alcohol  $\alpha$ -metilbencílico,  $\alpha$ -terpineol, amilsalicilato, alcohol bencílico, bencilsalicilato,  $\beta$ -terpineol, butilsalicilato, citronelol, ciclohexilsalicilato, decanol, dihidromircenol, dimetilbencilcarbinol, dimetilheptanol, dimetiloctanol, etilsalicilato, etil vainillina, eugenol, farnesol, geraniol, heptanol, hexilsalicilato, isoborneol, isoeugenol, isopulegol, linalol, mentol, mirtenol, n-hexanol, nerol, nonanol, octanol, p-mentan-7-ol, alcohol feniletilico, fenol, fenilsalicilato, tetrahidrogeraniol, tetrahidrolinalool, timol, trans-2-cis-6-nonadienol, trans-2-nonen-1-ol, trans-2-octenol, undecanol, vainilina, champinoliol, hexenol y/o alcohol cinámico.

20  
 6. Mezclas de una combinación de compuestos de la fórmula general (I) y (II) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 y compuestos de la fórmula general (III)



25  
 con los significados indicados en la fórmula general (I) para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ .

7. Uso de combinaciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 o mezclas según la reivindicación 6 como precursor de fragancia.

30  
 8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que la combinación libera aldehídos de sustancia aromática y alcoholes de sustancia aromática como sustancias aromáticas.

9. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que la combinación libera cetonas de sustancia aromática y alcoholes de sustancia aromática como sustancias aromáticas.

35  
 10. Uso según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, caracterizado por que las combinaciones se utilizan junto con otras sustancias aromáticas.

40  
 11. Uso según una de las reivindicaciones anteriores 8 a 11 en agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos.

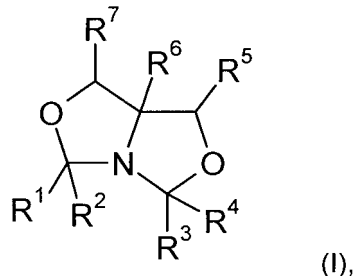
12. Agente de lavado o de limpieza, suavizante o cosmético que contiene combinaciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 o mezclas según la reivindicación 6.

45  
 13. Agente de lavado o de limpieza, suavizante o cosmético según la reivindicación 12, caracterizado por que las combinaciones del compuesto de la fórmula general (I) y (II) o mezclas de las mismas con compuestos de la fórmula general (III) están contenidas en el agente en cantidades de menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, especialmente menos del 1 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los agentes.

50  
 14. Procedimiento para prolongar la sensación de fragancia de agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos o superficies sólidas tratadas con estos, caracterizado por que a los agentes de lavado o de limpieza, suavizantes o cosméticos se les añaden combinaciones según una de las reivindicaciones 1 a 5 o mezclas según la reivindicación 6.

15. Procedimiento para degradar malos olores por la utilización de una combinación de

(a) un compuesto 1-aza-3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octano de la fórmula general (I),



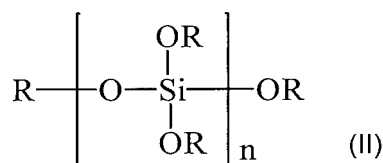
5

en la que

10  $R^1, R^2, R^3, R^4$ , independientemente entre sí, representan restos que, en un compuesto de la fórmula general  $R^1-C(=O)-R^2$  o  $R^3-C(=O)-R^4$ , dan como resultado un aldehído de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono o una cetona de sustancia aromática con al menos 6 átomos de carbono,  $R^5, R^6, R^7$ , independientemente entre sí, representan H o un resto de hidrocarburo que puede ser acíclico o cíclico, estar sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado así como saturado o insaturado, o mezclas de estos compuestos y

15

(b) un éster de ácido silícico de la fórmula general (II)



20

en la que

25  $n$  adopta valores en el intervalo de 2 a 100 y todos los R, independientemente entre sí, están seleccionados del grupo de hidrógeno, restos alcohol de sustancia aromática y restos hidrocarburo C1-6 de cadena lineal o ramificados, saturados o insaturados, sustituidos o no sustituidos, con la condición de que al menos un R represente un resto alcohol de sustancia aromática, o mezclas de estos compuestos.