

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. August 2015 (27.08.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/124671 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/37 (2006.01) A61Q 19/10 (2006.01)

A61Q 5/02 (2006.01) C07C 69/738 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/053502

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Februar 2015 (19.02.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 203 252.0

24. Februar 2014 (24.02.2014)

DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: KROPF, Christian; Zwimerweg 57, 40724
Hilden (DE). GERKE, Thomas; Am Schwalbenberg 55,
40627 Düsseldorf (DE). HUCHEL, Ursula; Holbeinstraße
26, 50733 Köln (DE). GRIESBECK, Axel; Ägidiusstr.
47, 50937 Köln (DE). LANDES GEB. BURCZYK,
Agnieszka; Ulmenring 24, 50129 Bergheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: PHOTOLABILE PRO-FRAGRANCES

(54) Bezeichnung : PHOTOLABILE DUFTSPEICHERSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to specific ketones of formula (I) which act as photolabile pro-fragrances. The invention further relates to detergents or cleaning agents, cosmetic agents and air freshening products containing ketones of said type. The invention also relates to a method for lastingly scenting surfaces and a method for lastingly fragrancing rooms using said ketones.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft spezielle Ketone der Formel (I), die als photolabile Duftspeicherstoffe fungieren. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetische Mittel sowie Luftpflegemittel, welche solche Ketone enthalten. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur lang anhaltenden Beduftung von Oberflächen und ebenso ein Verfahren zur lang anhaltenden Raumbeduftung unter Verwendung der genannten Ketone.



WO 2015/124671 A1

„Photolabile Duftspeicherstoffe“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Duftspeicherstoffe, wie sie zum Beispiel auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetischen Mittel sowie Luftpfleagemittel Einsatz finden. Die Erfindung betrifft insbesondere spezielle Ketone, die als photolabile Duftspeicherstoffe fungieren. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetische Mittel sowie Luftpfleagemittel, welche solche Ketone enthalten. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur lang anhaltenden Beduftung von Oberflächen und ebenso ein Verfahren zur lang anhaltenden Raumbeduftung.

Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. kosmetische Mittel enthalten zumeist Duftstoffe, die den Mitteln einen angenehmen Geruch verleihen. Die Duftstoffe maskieren dabei zumeist den Geruch der anderen Inhaltstoffe, so dass beim Verbraucher ein angenehmer Geruchseindruck entsteht.

Insbesondere im Bereich Waschmittel sind Duftstoffe wichtige Bestandteile der Zusammensetzung, da die Wäsche sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustand einen angenehmen und möglichst auch frischen Duft aufweisen soll. Man steht beim Einsatz von Duftstoffen grundsätzlich vor dem Problem, dass es sich bei diesen um mehr oder minder leicht flüchtige Verbindungen handelt, aber dennoch ein lange anhaltender Dufteffekt angestrebt wird. Insbesondere bei denjenigen Riechstoffen, die die frischen und leichten Noten des Parfüms darstellen und infolge ihres hohen Dampfdruck besonders schnell abdampfen, ist die gewünschte Langlebigkeit des Dufteindrucks kaum erreichbar.

Eine verzögerte Duftfreisetzung kann z.B. durch Träger-gebundenen Einsatz von Duftstoffen erfolgen. Eine Träger-gebundene Vorform eines Duftstoffes wird auch als „Pro-Fragrance“ oder Duftspeicherstoff bezeichnet. In diesem Zusammenhang offenbart das US-Patent 6,949,680 die Verwendung bestimmter Phenyl- oder Pyridylketone als photoaktivierbare Substanzen, die in Gegenwart von Licht in einer photochemischen Fragmentierung ein terminales Alken als Aktivstoff freisetzen. Der genannte Aktivstoff besitzt beispielsweise eine duftgebende oder antimikrobielle Aktivität, die durch den photochemisch induzierten Zerfall erst verzögert und über einen längeren Zeitraum hinweg auf einer bestimmten Oberfläche freigesetzt wird.

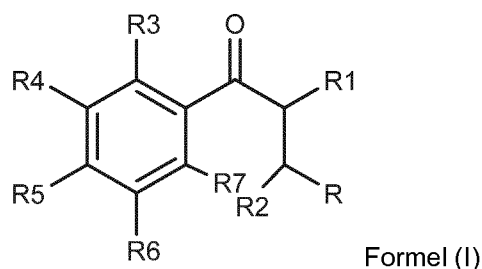
WO 2009/118219 A1 offenbart photoaktivierbare Substanzen, welche eine Freisetzung von cyclischen Terpenen oder cyclischen Terpenoiden ermöglichen.

WO 2011/101180 offenbart die Verwendung bestimmter Ketone als photoaktivierbare Substanzen, die in Gegenwart von Licht in einer photochemischen Fragmentierung einen Aktivstoff freisetzen. Der genannte Aktivstoff besitzt beispielsweise eine duftgebende Aktivität, die durch den

photochemisch induzierten Zerfall erst verzögert und über einen längeren Zeitraum hinweg auf einer bestimmten Oberfläche freigesetzt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung photoaktivierbarer Substanzen als Duftspeicherstoffe, welche die verzögerte Freisetzung von Riechstoffketonen, insbesondere von Damascone erlauben.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch eine Verbindung der allgemeinen Formel (I),

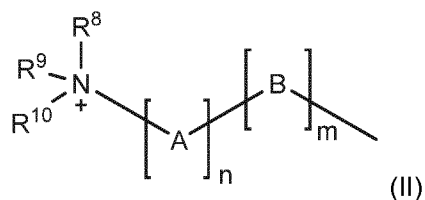


wobei in dieser Formel (I)

R für einen substituierten Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt mit 2 bis 20 C-Atomen, steht, der mindestens eine C=O-Gruppe oder eine Ester-Gruppe, bevorzugt eine C=O-Gruppe, aufweist;
R1 für -COX steht;

R2 für Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Arylrest, -NO₂, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte oder substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen steht;

R3, R4, R5, R6 und R7 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Aminogruppe, -NO₂, -NH-Alkyl, -N(Alkyl)₂, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen, einen Cycloalkylrest, einen Acylrest, einen Arylrest, -OH, -COY Gruppe oder einen quaternären Ammoniumrest der Formel (II)



stehen;

X für H, -R11, -OR11, -NR11R12, -SR11 oder Halogen, vorzugsweise -OR11 steht;

Y für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Acyl, -OH, -OAlkyl, -NH₂, -NH-Alkyl, -N(Alkyl)₂ oder Halogen steht,

A für eine CH₂- oder eine CH₂CH₂O-Gruppe mit n = 1 bis 20 steht;

B für Sauerstoff steht mit m = 0 oder 1, wobei m = 0 ist, wenn A eine CH₂CH₂O-Gruppe ist;

R₈, R₉, R₁₀ jeweils unabhängig voneinander für H oder einen substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Acylgruppen-haltigen Rest stehen und wobei jeweils zwei der Reste R₈, R₉, R₁₀ durch Ringschluss miteinander verbunden sein können; und

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Alkenylgruppe stehen, die alle optional Heteroatome, vorzugsweise 1-6 Heteroatome ausgewählt aus N, O und S, enthalten können und bevorzugt für eine (CH(R₁₃)CH(R₁₄)O)_p-R₁₅ Gruppe stehen mit p = 1-20 und wobei R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe stehen.

Als Gruppen -COX und -COY sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung Carbonylverbindungen der allgemeinen Formeln -(C=O)-X und -(C=O)-Y zu verstehen, wobei die Reste -X und -Y wie oben beschrieben definiert sind.

Es konnte überraschend gefunden werden, dass die erfindungsgemäßen Ketone besonders wirksame Duftspeicherstoffe sind, welche die verzögerte Freisetzung von Riechstoffketonen, insbesondere von Damascone erlauben. Die Anwendung der erfindungsgemäßen Ketone in Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemitteln führte bei deren Anwendung zu einer verbesserten Langzeitduftwirkung, insbesondere im Zusammenhang mit der Textilbehandlung. Zum Beispiel konnte bei der Anwendung erfindungsgemäßer Ketone in einem Wäschebehandlungsmittels, wie z.B. Waschmittel sowie Weichspüler, eine verbesserte Langzeitduftwirkung der behandelten Wäsche gefunden werden. Ferner weisen entsprechende Produkte eine besonders gute Lagerstabilität auf. Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen es zudem, die Gesamtmenge an Parfüm, welches im Mittel enthalten ist, zu reduzieren, und dennoch Geruchsvorteile auf den gewaschenen Textilien zu erzielen, insbesondere mit Blick auf das Frischeempfinden.

Das erfindungsgemäße Keton gemäß der allgemeinen Formel (I) ist als Duftspeicherstoff für alle üblichen Duftketone geeignet, insbesondere ausgewählt aus Buccoxim; iso-Jasmon; Methyl-beta-naphthylketon; Moschusindanon; Tonalid/Musk plus; alpha-Damascon, beta-Damascon, delta-Damascon, gamma-Damascon, Damascenon, Damarose, Methyl-dihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Fenchon, alpha-Ionon, beta-Ionon, gamma-Methylionon genannt Ionon, Fleuramon, Dihydrojasmon, cis-Jasmon, iso-E-Super, Methylcedrenylketon oder Methylcedrylon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methyl-beta-naphthylketon, Benzylacetone, Benzophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie-Keton oder Livescone, 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyloctenon, Frescomenthe, 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-

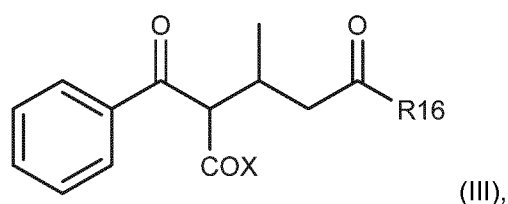
tetramethylcyclohexanon, Methylheptanon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon, 4-Damascol, Dulcinyll oder Cassion, Gelson, Hexalon, Isocyclemon E, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon, para-tertiärem Butylcyclohexanon, Verdon, Delphon, Muscon, Neobutenon, Plicaton, Velouton, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran oder Mischungen davon. Bevorzugt können die Ketone ausgewählt sein aus den Damasconen, Carvon, Gamma-Methylionon, Iso-E-Super, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Benzylacetone, Damascenon, Methyl-dihydrojasmonat, Methylcedrylon, Hedion und Gemischen davon. Am meisten bevorzugt sind alle Damascone sowie Damascenone. Durch Einwirkung von Licht umfassend die Wellenlängen von 200 bis 600 nm können die gespeicherten Ketone freigesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht der Substituent R₂ in der Formel (I) für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 3 C-Atomen, insbesondere handelt es sich um einen Methylrest.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen die Substituenten R₃, R₄, R₅, R₆ und R₇ in der Formel (I) unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit bis zu 6 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen.

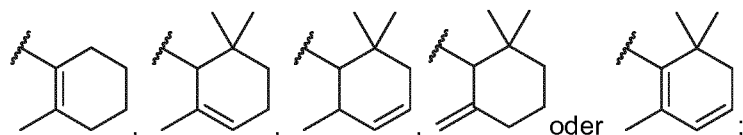
In verschiedenen Ausführungsformen steht Alkyl in der Definition von Y sowie in den Gruppen -OAlkyl, -NH-Alkyl und -N(Alkyl)₂ für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, bevorzugt mit bis zu 15 C-Atomen. Cycloalkyl steht für entsprechende cyclische Alkylreste, bevorzugt mit 3 bis 15 C-Atomen. Aryl steht vorzugsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest, vorzugsweise C₆-C₁₄ Aryl, wobei optional eines oder mehrere der Ring C-Atome durch Heteroatome, wie O, S oder N ersetzt sein können und so einen Heteroarylrest bilden. Acyl steht vorzugsweise für -C(O)Alkyl, wobei Alkyl wie oben definiert ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind Ketone entsprechend der nachfolgenden Formel (III) besonders bevorzugt:



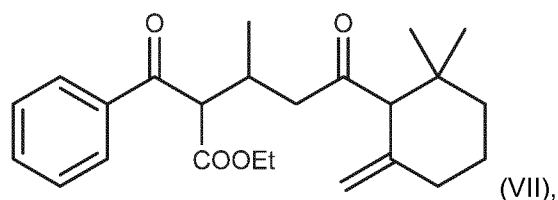
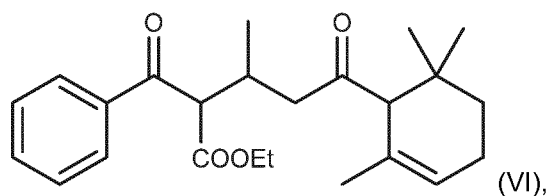
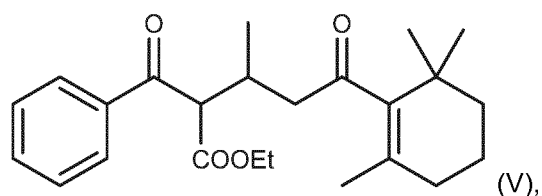
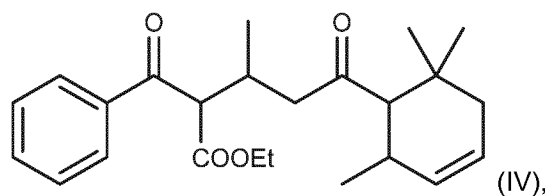
wobei

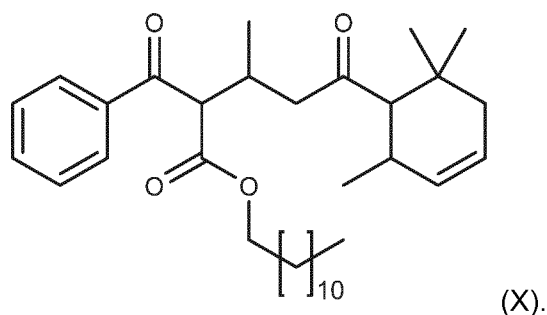
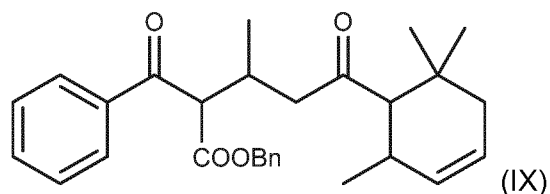
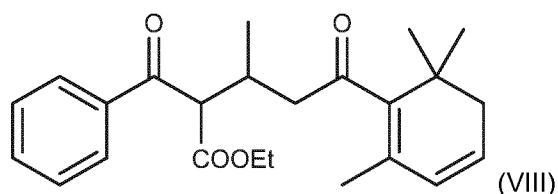
R16 für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 5 C-Atomen steht, der insbesondere einen cyclischen, optional substituierten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen cyclischen, substituierten Alkenyl-Rest umfasst, insbesondere



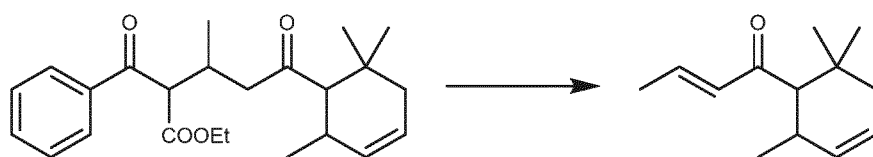
X für H, -R11, -OR11, -NR11R12, -SR11 oder Halogen, vorzugsweise -OR11 steht; und R11 und R12 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe, wobei Alkyl und Aryl wie vorstehend definiert sind, stehen, vorzugsweise für eine lineare oder verzweigte, unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 16 C-Atomen, oder für eine $(\text{CH}(\text{R}13)\text{CH}(\text{R}14)\text{O})_p\text{-R}15$ Gruppe stehen mit $p = 1-20$ und R13, R14 und R15 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, vorzugsweise für eine $(\text{CH}(\text{R}13)\text{CH}(\text{R}14)\text{O})_p\text{-R}15$ Gruppe stehen mit $p = 1-10$ und R13, R14 und R15 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind Ketone entsprechend den nachfolgenden Formeln (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) und (X) besonders bevorzugt





Die erfindungsgemäßen Ketone lassen sich stabil in die üblichen Wasch- oder Reinigungsmittelmatrices, in Kosmetika und bestehende Riechstoffkompositionen einarbeiten. Sie ermöglichen eine verzögerte Freisetzung der gespeicherten Duftstoffe, nämlich von Damascone in der alpha-, beta-, gamma- oder delta-Form sowie von Damascenone, insbesondere delta-Damascenone. Diese Ketone verleihen üblichen Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie Kosmetika einen besonders lange anhaltenden Frischeeindruck. Insbesondere das getrocknete, gewaschene Textil profitiert von der guten Langzeitfrischeduftwirkung. Die langsame Freisetzung des gespeicherten Riechstoffes erfolgt nach Einwirkung von Licht (elektromagnetische Strahlung) umfassend die Wellenlängen von 200 bis 600 nm, wie in der nachfolgender Reaktionsgleichung vereinfacht veranschaulicht:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, vorzugsweise ein Waschmittel, Weichspüler oder Waschhilfsmittel, enthaltend mindestens ein Keton gemäß der Erfindung, wobei das genannte Keton vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Geeignete Reinigungsmittel sind z.B. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie

vorzugsweise Geschirrspülmittel. Ebenso kann es sich um Reinigungsmittel wie z.B. Haushaltsreiniger, Allzweckreiniger, Fensterreiniger, Fußbodenreiniger usw. handeln. Vorzugsweise kann es sich um ein Produkt zur Reinigung von WC-Becken und Urinalen handeln, vorteilhafterweise um einen Spülreiniger zum Einhängen in das WC-Becken.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens ein Tensid, ausgewählt aus anionischen, kationischen, nichtionischen, zwitterionischen, amphoteren Tensiden oder Mischungen daraus.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das erfindungsgemäße Mittel in fester oder flüssiger Form vor.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches Mittel, enthaltend mindestens ein Keton gemäß der allgemeinen Formel (I), welches das genannte Keton vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Luftpflegemittel (z.B. Raumluftfrischer, Raumdeodorant, Raumspray usw.), enthaltend mindestens ein Keton gemäß der allgemeinen Formel (I), wobei das genannte Keton vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 50 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in einem erfindungsgemäßen Mittel (d.h. Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetisches Mittel, oder Luftpflegemittel) zusätzliche Duftstoffe enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Duftstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs, bevorzugt leichter flüchtige Duftstoffe, höhersiedende Duftstoffe, feste Duftstoffe und/oder haftfeste Duftstoffe.

Haftfeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit Vorteil einsetzbar sind, sind beispielsweise ätherische Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennandelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl,

Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

Aber auch höhersiedende bzw. feste Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, alpha-Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylacetone, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, alpha-Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylantranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl-beta-naphthylketon, Methyl-n-nonylactaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, beta-Naphtholethylether, beta-Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylakohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, beta-Phenylethylalkohol, Phenylactaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, gamma-Undecalacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester. Zu den leichter flüchtigen Duftstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Duftstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linylacetat und -Propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylactaldehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Mittel (d.h. Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetisches Mittel, oder Luftpflegemittel), wenigstens eine, vorzugsweise mehrere, aktive Komponenten, insbesondere wasch-, pflege-, reinigungsaktive und/oder kosmetische Komponenten auf, vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside, nichtionische Tenside, Acidifizierungsmittel, Alkalisierungsmittel, Anti-Knitter-Verbindungen, antibakterielle Stoffe, Antioxidantien, Antiredepositionsmittel, Antistatika, Buildersubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Bügelhilfsmittel, Cobuilder, Einlaufverhinderer, Elektrolyte, Enzyme, Farbschutzstoffe, Färbemittel, Farbstoffe,

Farbübertragungsinhibitoren, Fluoreszenzmittel, Fungizide, Germizide, geruchskomplexierende Substanzen, Hilfsmittel, Hydrotrope, Klarspüler, Komplexbildner, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, optische Aufheller, Parfümträger, Perlglanzgeber, pH-Stellmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Polymere, Quell- und Schiebefestmittel, Schauminhibitoren, Schichtsilikate, schmutzabweisende Stoffe, Silberschutzmittel, Silikonöle, soil-release-Wirkstoffe, UV-Schutz-Substanzen, Viskositätsregulatoren, Verdickungsmittel, Verfärbungsinhibitoren, Vergraugungsinhibitoren, Vitamine und/oder Weichspüler. Im Sinne dieser Erfindung beziehen sich Angaben für das erfindungsgemäße Mittel in Gew.-%, wenn nicht anders angegeben, auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels.

Die Mengen der einzelnen Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln (d.h. Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetisches Mittel oder Luftpflegemittel) orientieren sich jeweils am Einsatzzweck der betreffenden Mittel und der Fachmann ist mit den Größenordnungen der einzusetzenden Mengen der Inhaltsstoffe grundsätzlich vertraut oder kann diese der zugehörigen Fachliteratur entnehmen. Je nach Einsatzzweck der erfindungsgemäßen Mittel wird man beispielsweise den Tensidgehalt höher oder niedriger wählen. Üblicherweise kann z.B. der Tensidgehalt beispielsweise von Waschmitteln zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 12,5 und 30 Gew.-% und insbesondere zwischen 15 und 25 Gew.-% betragen, während z.B. Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen z.B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% Tenside enthalten können.

Die erfindungsgemäßen Mittel (d.h. Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetisches Mittel oder Luftpflegemittel) können Tenside enthalten, wobei bevorzugt anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische Tenside in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden und/oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von

Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Kationische Tenside werden vorzugsweise unter den Esterquats und/oder den quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$ ausgewählt, in der R^I bis R^{IV} für gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Arylalkylreste oder heterozyklische Reste stehen, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, und X^- für Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen steht. QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden z.B. mit Dimethylsulfat quaterniert. In Frage kommende QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N Alkyl-N,N dimethyl-benzylammoniumchlorid), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid), Benzetoniumchlorid (N,N Dimethyl-N [2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-ethoxy]-ethyl]-benzyl-ammoniumchlorid), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumbromid, Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid und Thiazolinjodid sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{22} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid.

Bevorzugte Esterquats sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyl-oxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyl-oxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat. Handelsübliche Beispiele sind die von der Firma Stepan unter dem Warenzeichen Stepantex vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate oder die unter dem Handelsnamen Dehyquart bekannten Produkte der Firma BASF SE beziehungsweise die unter der Bezeichnung Rewoquat bekannten Produkte des Herstellers Evonik.

Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln (d.h. Wasch- oder Reinigungsmittel, kosmetisches Mittel, oder Luftpflegemittel) in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. Insbesondere in Wäsche-Nachbehandlungsmitteln werden vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Tenside, unter diesen bevorzugt wenigstens anteilsweise Kationtenside, eingesetzt.

Ein erfindungsgemäßes Mittel, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Organische Buildersubstanzen können, falls gewünscht, in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt. Erfindungsgemäße Wäschennachbehandlungsmittel, wie z.B. Weichspüler, können gegebenenfalls auch frei von organischem Builder sein.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien können insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, falls gewünscht, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolithe A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete

Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl beta- als auch delta-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Buildersubstanzen sind, falls gewünscht, in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

Erfindungsgemäße Wäschenachbehandlungsmittel, wie z.B. Weichspüler, sind vorzugsweise frei von anorganischem Builder.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Anwendungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat,

Alkaliperborat-Monohydrat oder insbesondere in flüssigen Mitteln Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, ggf. eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Bleichmittel, wie vorzugsweise Persauerstoffverbindungen, enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder

in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind, falls gewünscht, in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Die Mittel können ggf. als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäure-alkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinwachsen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soil release-Wirkstoffe. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Mittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

Die Mittel können auch Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet,

beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt können Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt werden.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind optional in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung fester erfindungsgemäßer Mittel (d.h. insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel) bereitet keine Schwierigkeiten und kann im Prinzip in bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei optionale Persauerstoffverbindung und optionaler Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Die Herstellung flüssiger erfindungsgemäßer Mittel bereitet ebenfalls keine Schwierigkeiten und kann ebenfalls in bekannter Weise erfolgen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Ketone wird im Beispielteil exemplarisch anhand der Herstellung eines delta-Damascone-enthaltenden Duftspeicherstoffes beschrieben. Über diese prinzipielle Syntheseroute sind auch die anderen Ketone der allgemeinen Formel (I) darstellbar.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Lehre dazu eingesetzt werden, den Parfümanteil in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln signifikant herabzusetzen. Dadurch ist es möglich, parfümierte Produkte auch für solche besonders empfindlichen Konsumenten anzubieten, die normal parfümierte Produkte aufgrund spezieller Unverträglichkeiten und Irritationen nur eingeschränkt oder gar nicht verwenden können.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes festes, insbesondere pulverförmiges Waschmittel kann neben dem erfindungsgemäßen Keton insbesondere noch Komponenten enthalten, die z.B. ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5-30 Gew.-%
- Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalkoholpolyglycolether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5–15 Gew.-%
- Gerüststoffe, wie z.B. Zeolith, Polycarboxylat, Natriumcitrat, in Mengen von z.B. 0-70 Gew.-%, vorteilhafterweise 5-60 Gew.-%, vorzugsweise 10–55 Gew.-%, insbesondere 15–40 Gew.-%,
- Alkalien, wie z.B. Natriumcarbonat, in Mengen von z.B. 0-35 Gew.-% vorteilhafterweise 1–30 Gew.-%, vorzugsweise 2–25 Gew.-%, insbesondere 5–20 Gew.-%,
- Bleichmittel, wie z.B. Natriumperborat, Natriumpercarbonat, in Mengen von z.B. 0–30 Gew.-% vorteilhafterweise 5–25 Gew.-%, vorzugsweise 10–20 Gew.-%,
- Korrosionsinhibitoren, z.B. Natriumsilicat, in Mengen von z.B. 0-10 Gew.-%, vorteilhafterweise 1–6 Gew.-%, vorzugsweise 2–5 Gew.-%, insbesondere 3–4 Gew.-%,
- Stabilisatoren, z.B. Phosphonate, vorteilhafterweise 0–1 Gew.-%,
- Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine vorteilhafterweise 0–4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–3 Gew.-%, insbesondere 0,2–1 Gew.-%,
- Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen, vorteilhafterweise 0–2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–1 Gew.-%, insbesondere 0,3–0,8 Gew.-%,
- Vergrauungsinhibitor, z.B. Carboxymethylcellulose, vorteilhafterweise 0–1 Gew.-%,
- Verfärbungsinhibitor, z.B. Polyvinylpyrrolidon-Derivate, vorzugsweise 0–2 Gew.-%,
- Stellmittel, z.B. Natriumsulfat, vorteilhafterweise 0–20 Gew.-%,
- Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, vorteilhafterweise 0–0,4 Gew.-%, insbesondere 0,1–0,3 Gew.-%,
- ggf. weitere Duftstoffe
- ggf. Wasser
- ggf. Seife
- ggf. Bleichaktivatoren
- ggf. Cellulosederivate
- ggf. Schmutzabweiser,

Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das Mittel in flüssiger Form vor, vorzugsweise in Gelform. Bevorzugte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel sowie Kosmetika haben Wassergehalte von z.B. 10–95 Gew.-%, vorzugsweise 20–80 Gew.-% und insbesondere 30–70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Im Falle von flüssigen Konzentraten kann der Wassergehalt auch besonders gering sein, z.B. < 30 Gew.-%, vorzugsweise < 20 Gew.-%, insbesondere < 15 Gew.-% betragen, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Die flüssigen Mittel können auch nichtwässrige Lösungsmittel enthalten.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes flüssiges, insbesondere gelförmiges Waschmittel kann neben dem erfindungsgemäßen Keton insbesondere noch Komponenten enthalten, die z.B. ausgewählt sind aus den folgenden:

- Aniontenside, wie vorzugsweise Alkylbenzolsulfonat, Alkylsulfat, z.B. in Mengen von vorzugsweise 5–40 Gew.-%
- Nichtionische Tenside, wie vorzugsweise Fettalkoholpolyglycolether, Alkylpolyglucosid, Fettsäureglucamid z.B. in Mengen von vorzugsweise 0,5–25 Gew.-%
- Gerüststoffe, wie z.B. Zeolith, Polycarboxylat, Natriumcitrat, vorteilhafterweise 0–15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01–10 Gew.-%, insbesondere 0,1–5 Gew.-%,
- Schauminhibitor, z.B. Seife, Siliconöle, Paraffine, in Mengen von z.B. 0–10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–2 Gew.-%, insbesondere 1–3 Gew.-%,
- Enzyme, z.B. Proteasen, Amylasen, Cellulasen, Lipasen, in Mengen von z.B. 0–3 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2–1 Gew.-%, insbesondere 0,3–0,8 Gew.-%,
- Optische Aufheller, z.B. Stilben-Derivat, Biphenyl-Derivat, in Mengen von z.B. 0–1 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,1–0,3 Gew.-%, insbesondere 0,1–0,4 Gew.-%,
- ggf. weitere Duftstoffe
- ggf. Stabilisatoren,
- Wasser
- ggf. Seife, in Mengen von z.B. 0–25 Gew.-%, vorteilhafterweise 1–20 Gew.-%, vorzugsweise 2–15 Gew.-%, insbesondere 5–10 Gew.-%,
- ggf. Lösungsmittel (vorzugsweise Alkohole), vorteilhafterweise 0–25 Gew.-%, vorzugsweise 1–20 Gew.-%, insbesondere 2–15 Gew.-%, Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Ein bevorzugter erfindungsgemäßer flüssiger Weichspüler kann neben dem erfindungsgemäßen Keton insbesondere noch Komponenten enthalten, die ausgewählt sind aus den folgenden:

- Kationische Tenside, wie insbesondere Esterquats, z.B. in Mengen von 5–30 Gew.-%,
- Cotenside, wie z.B. Glycerolmonostearat, Stearinsäure, Fettalkohole, Fettalkoholethoxylate, z.B. in Mengen von 0–5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–4 Gew.-%,
- Emulgatoren, wie z.B. Fettaminethoxylate, z.B. in Mengen von 0–4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–3 Gew.-%,

- ggf. weitere Duftstoffe
- Farbstoffe, vorzugsweise im ppm-Bereich
- Stabilisatoren, vorzugsweise im ppm-Bereich
- Lösemittel, wie z.B. Wasser, in Mengen von vorzugsweise 60–90 Gew.-%,
- Gew.-% jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

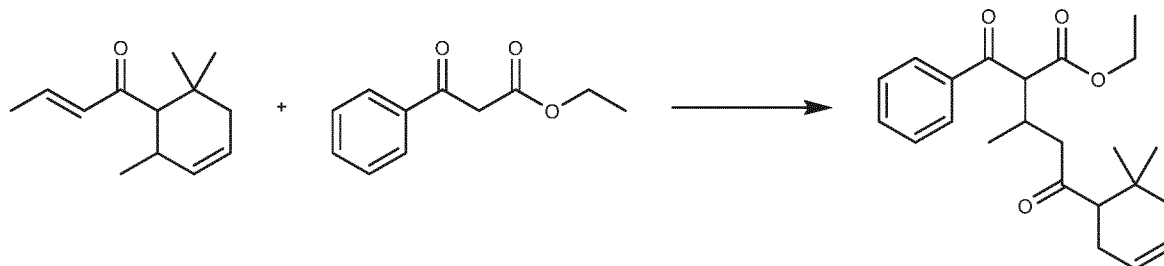
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein kosmetisches Mittel, wobei das kosmetische Mittel ein erfindungsgemäßes Keton der allgemeinen Formel (I) enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur lang anhaltenden Beduftung von Oberflächen, wobei ein erfindungsgemäßes Keton der allgemeinen Formel (I) oder ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel auf die zu beduftende Oberfläche (z.B. Textil, Geschirr, Fußboden) aufgebracht wird und die genannte Oberfläche anschließend einer elektromagnetischen Strahlung umfassend die Wellenlängen von 200 bis 600 nm ausgesetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur lang anhaltenden Raumbeduftung, wobei ein erfindungsgemäßes Luftpflegemittel einer elektromagnetischen Strahlung umfassend die Wellenlängen von 200 bis 600 nm ausgesetzt wird.

Beispiel 1: Synthese des Benzoylessigsäureethylesters

Darstellung eines Ketons der allgemeinen Formel (I):



Jeweils 17,3 g (90 mmol) Benzoylessigsäureethylester (CAS Nr.: 94-92-0) und delta-Damascone (90 mmol, CAS Nr.: 57378-68-4) wurden in 15 ml Chloroform unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Anschließend wurden 0,24 g Eisen(III)chlorid • 6 H₂O (0,9 mmol) hinzugefügt, wodurch sich die Lösung sofort braun färbte.

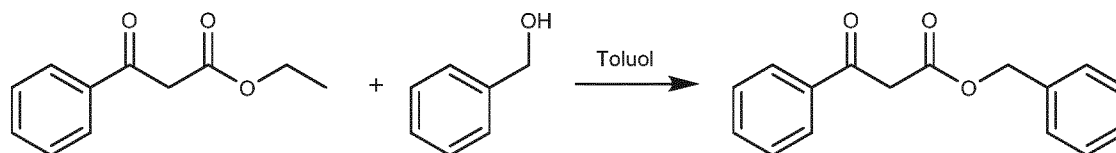
Es wurde 24 h gerührt, anschließend wurde die Lösung filtriert. Das rotbraune Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule erneut filtriert.

Erhalten wurden 28,2 g orangefarbenes, klares, viskoses Produkt.

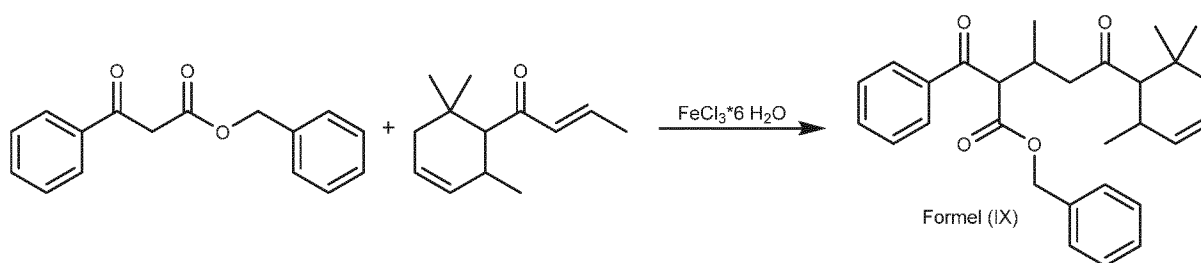
¹H-NMR (CDCl₃): m 8,0 (2H); m 7,6 (1H); m 7,5 (2H); m 5,5 (1H); dbr 5,4 (1H); m 4,6 (1H); m 4,1 (2H); 2,9 (2H); m 2,6-2,5 (2H); m 2,2 (1H); m 1,9 (1H); m 1,7 (1H); m 1,1-0,9 (12H), dd (3H).

IR: 3500, 3000, 1739, 1705, 1687, 1598, 1580.

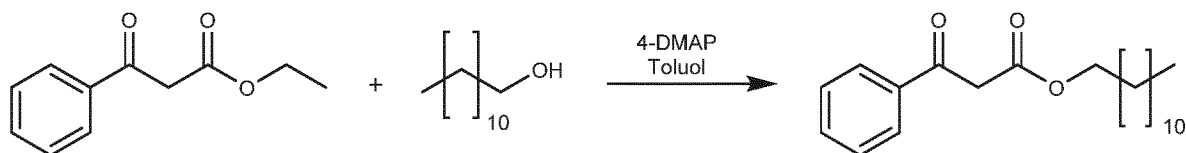
Das auf diese Weise hergestellte Keton zeigte bei der Anwendung in Waschmitteln und Weichspülern bei der Textilbehandlung eine sehr gute Duftwirkung. Insbesondere wurde eine bessere Dauerhaftigkeit des Dufteindrucks auf der damit gewaschenen und danach getrockneten Wäsche gefunden, verglichen mit Waschmitteln und Weichspülern die eine äquivalente Menge delta-Damascone enthielten, ansonsten aber gleichgestaltet waren. Der frische Dufteindruck der Textilien hielt deutlich länger vor, sowohl nach Leinentrocknung wie insbesondere nach Trocknung im Maschinentrockner.

Beispiel 2: Benzyl-2-benzoyl-3-methyl-5-oxo-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-3-enyl)-pentanoat**1. Stufe Benzoylessigsäurebenzylester**

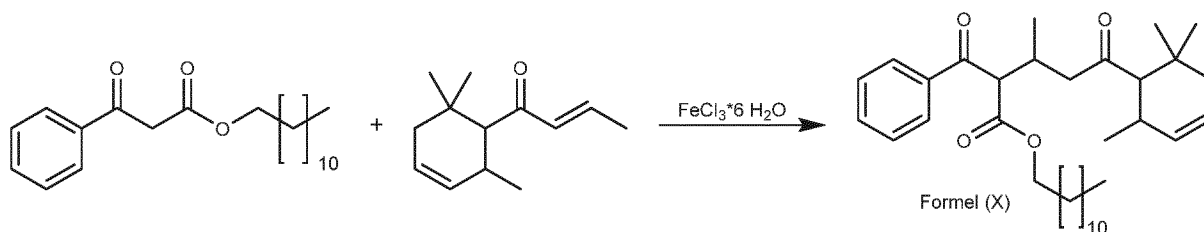
In einem 100 ml Rundkolben wurde 7,45 mmol Benzoylessigsäureethylester und 8,90 mmol Benzylalkohol in 50 ml Toluol gelöst und 24 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

2. Stufe:

In einem 25 ml Rundkolben wurde ein Gemisch aus 12 mmol Benzoylessigsäurebenzylester, 12 mmol δ -Damascon und 2.4 mmol Eisen(III)-chlorid Hexahydrat für 24 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Methyl-tert.butylether : Cyclohexan, 1:4 R_f = 0,41). Die Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Rohprodukt betrug 80 %.

Beispiel 3: Dodecyl-2-benzoyl-3-methyl-5-oxo-5-(2,6,6-trimethylcyclohex-3-enyl)-pentanoat**1. Stufe Benzoylessigsäuredodecylester**

In einem 100 ml Rundkolben wurden 10 mmol Benzoylessigsäureethylester, 11,9 mmol 1-Dodecanol und 1 mmol 4-Dimethylaminoryridin in 50 ml Toluol vorgelegt. Das entstehende Ethanol wurde mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Das entstandene Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Acetessigester : Cyclohexan: 1:10, $R_f = 0,52$), wobei die Ausbeute 76 % betrug.

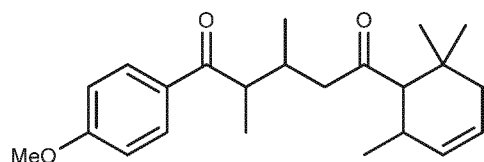
2. Stufe

In einem 25 ml Rundkolben wurde ein Gemisch aus 10 mmol Benzoylessigsäurebenzylester, 10 mmol δ -Damascon und 1 mmol Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat für 24 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Methyl-tert.butylether : Cyclohexan, 1:4 $R_f = 0,43$). Die Ausbeute betrug 72 %.

Beispiel 4: Freisetungsverhalten

Die Testsubstanzen wurden mol-gleich in Bezug auf den darin enthaltenen Riechstoff in einen Weichspüler einformuliert, dieser wurde im Spülgang eines Waschprozesses verwendet. Die so behandelte Wäsche wurde nach dem Trocknen für 1 bis 7 h dem Sonnenlicht ausgesetzt und anschließend von zehn geruchlich geschulten Personen abgerochen, wobei jede Probe in zwei voneinander unabhängigen Durchgängen bewertet wurde. Die Duftintensität wird durch eine Skala von 1 bis 10 (10: sehr stark, 1: sehr schwach) wiedergegeben.

Untersucht wurden der reine Riechstoff delta-Damascone (Referenz) und die aus dem Stand der Technik bekannte Verbindung mit der Formel (XI)



Formel XI

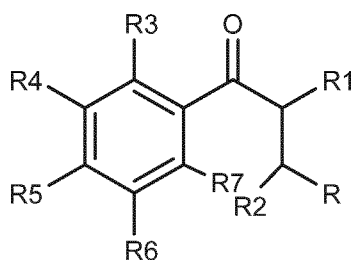
und die erfindungsgemäßen Ketone der Formeln (IV) und (X):

Probe	Dosierung [Gew.-%]	Duftintensität nach 1 h Sonne	Duftintensität nach 3 h Sonne	Duftintensität nach 5 h Sonne	Duftintensität nach 7 h Sonne
Referenz	0,4	3	2	1	2
Keton XI	0,74	3	3	3	3
Keton IV	0,80	6	6	6	7
Keton X	1,65	7	6	7	7

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Verbindung den bekannten Substanzen im Hinblick auf die Duftintensität überlegen ist.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I),



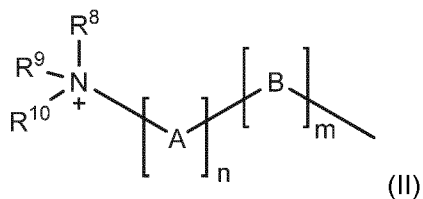
Formel (I)

wobei

R für einen substituierten Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt mit 2 bis 20 C-Atomen, steht, der mindestens eine C=O-Gruppe oder eine Ester-Gruppe, bevorzugt eine C=O-Gruppe, aufweist;
R1 für -COX steht;

R2 für Wasserstoff, ein Halogenatom, einen Arylrest, -NO₂, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte oder substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen steht;

R3, R4, R5, R6 und R7 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Aminogruppe, -NO₂, -NH-Alkyl, -N(Alkyl)₂, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit bis zu 15 C-Atomen oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 15 C-Atomen, einen Cycloalkylrest, einen Acylrest, einen Arylrest, -OH, -CO-Y Gruppe oder einen quaternären Ammoniumrest der Formel (II)



(II)

stehen;

X für H, -R₁₁, -OR₁₁, -NR₁₁R₁₂, -SR₁₁ oder Halogen, vorzugsweise -OR₁₁ steht;

Y für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Acyl, -OH, -OAlkyl, -NH₂, NH-Alkyl, -N(Alkyl)₂ oder Halogen steht,

A für eine CH₂- oder eine CH₂CH₂O-Gruppe mit n = 1 bis 20 steht;

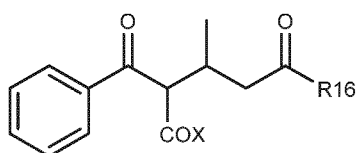
B für Sauerstoff steht mit m = 0 oder 1, wobei m = 0 ist, wenn A eine CH₂CH₂O-Gruppe ist;

R₈, R₉, R₁₀ jeweils unabhängig voneinander für H oder einen substituierten oder

unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Acylgruppen-haltigen Rest stehen und wobei jeweils zwei der Reste R8, R9, R10 durch Ringschluss miteinander verbunden sein können; und

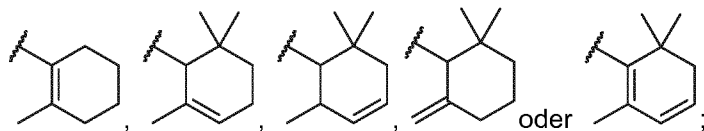
R11 und R12 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Alkenylgruppe stehen, die alle optional Heteroatome, vorzugsweise 1-3 Heteroatome ausgewählt aus N, O und S, enthalten können und bevorzugt für eine $(\text{CH}(\text{R}_{13})\text{CH}(\text{R}_{14})\text{O})_p$ -R15 Gruppe stehen mit $p = 1-20$ und wobei R13, R14 und R15 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe stehen.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R2 für eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 3 C-Atomen, noch bevorzugter für Methyl, steht.
3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R3, R4, R5, R6 und/oder R7, vorzugsweise R3, R4, R5, R6 und R7, für Wasserstoff stehen.
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, entsprechend der Formel (III)



Formel (III)

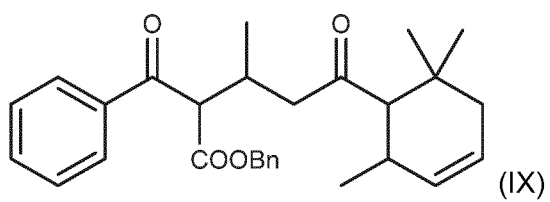
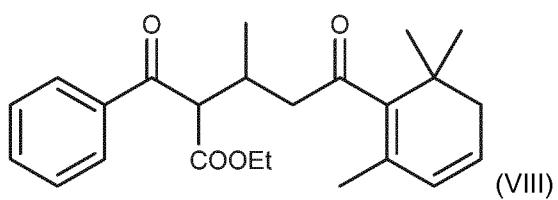
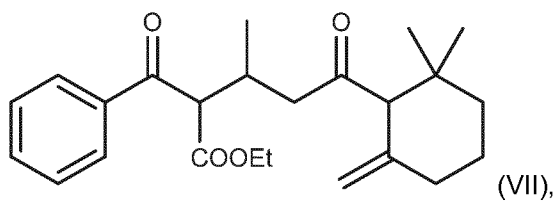
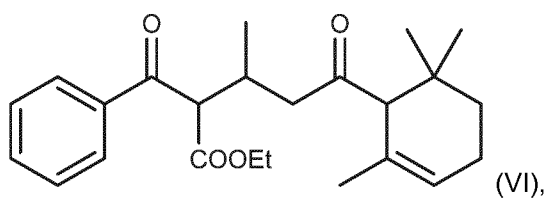
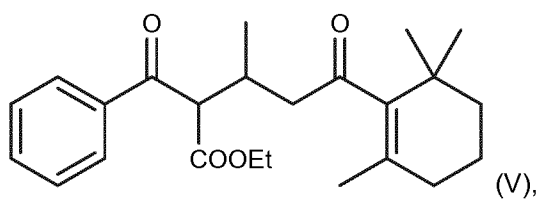
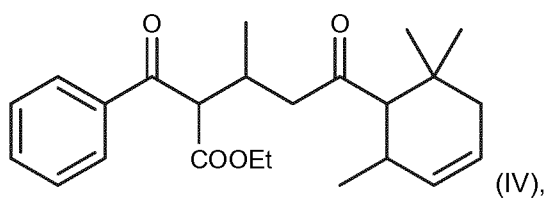
R16 für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 5 C-Atomen steht, der insbesondere einen cyclischen, optional substituierten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen cyclischen, substituierten Alkenyl-Rest umfasst, insbesondere

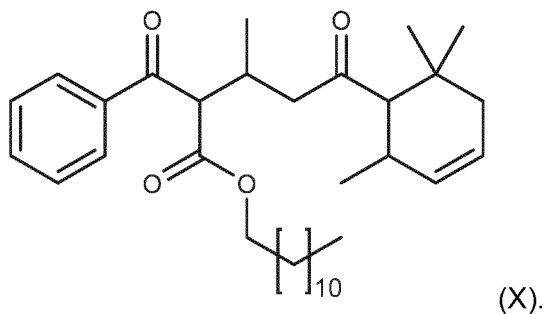


X für H, -R11, -OR11, -NR11R12, -SR11 oder Halogen, vorzugsweise -OR11 steht; und R11 und R12 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe, wobei Alkyl und Aryl wie vorstehend definiert sind, stehen, vorzugsweise für eine lineare oder verzweigte, unsubstituierte Alkylgruppe mit bis zu 16 C-Atomen, oder für eine $(\text{CH}(\text{R}_{13})\text{CH}(\text{R}_{14})\text{O})_p$ -R15 Gruppe stehen mit $p = 1-20$ und R13, R14 und R15 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, vorzugsweise für eine $(\text{CH}(\text{R}_{13})\text{CH}(\text{R}_{14})\text{O})_p$ -R15 Gruppe stehen mit $p = 1-10$ und R13, R14 und R15 unabhängig

voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

5. Verbindung nach Anspruch 4, entsprechend einer der folgenden Formeln (IV) bis (VIII):





(X).

6. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die genannte Verbindung vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (1) es mindestens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, kationischen, nichtionischen, zwitterionischen, amphoteren Tensiden oder Mischungen daraus enthält; und/oder
 - (2) es in fester oder flüssiger Form vorliegt.
8. Luftpflegemittel, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die genannte Verbindung vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 50 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 5 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
9. Kosmetisches Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die genannte Verbindung vorzugsweise in Mengen zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 0,001 und 4 Gew.-%, weiter vorteilhaft zwischen 0,01 und 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
10. Verfahren zur lang anhaltenden Beduftung von Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder ein Mittel nach Anspruch 8 auf die zu beduftende Oberfläche aufgebracht wird und die genannte Oberfläche anschließend einer elektromagnetischen Strahlung umfassend die Wellenlängen von 200 bis 600 nm ausgesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. A61K8/37 A61Q5/02 A61Q13/00 A61Q19/10 C07C69/738
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K A61Q C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/023864 A1 (WYETH CORP [US]; COMMONS THOMAS JOSEPH [US]; JENKINS DOUGLAS JOHN [US]) 2 March 2006 (2006-03-02) paragraph [0091] -----	1
X	WO 2008/069609 A1 (LEGOICHEM BIOSCIENCE LTD [KR]; SONG HO YOUNG [KR]; LIM YOUNG OCK [KR];) 12 June 2008 (2008-06-12) pages 22-24 -----	1
X	US 2011/257014 A1 (JAKOBI HARALD [DE] ET AL) 20 October 2011 (2011-10-20) paragraph [0616] ----- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2015

Date of mailing of the international search report

28/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/053502

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/055917 A1 (METHYLGENE INC [CA]; MALLAIS TAMMY [CA]; MORADEI OSCAR [CA]; AJAMIAN A) 7 May 2009 (2009-05-07) Verbindung 69; page 91	1
X	----- KRAUS G A ET AL: "Michael addition reactions of alpha-acyloxy nitrile anions", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, vol. 41, no. 1, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 21-24, XP004185407, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02017-1 Einträge 1,10 und 17; table 1	1-3
X	----- DUUS, F.: "The acid catalysed reaction of 1,4-diketones with hydrogen sulfide; A convenient route to substituted thiophens", TETRAHEDRON, vol. 32, 31 December 1976 (1976-12-31), pages 2817-2825, XP002738468, Einträge 10 und 12; table 1	1-3
X	----- LIU, W; LIU, J.; OGAWA, D.; NISHIHARA, Y.; GUO, X.; LI, Z.: "Iron-Catalyzed Oxidation of Tertiary Amines: Synthesis of beta-1,3-Dicarbonyl Aldehydes by Three-Component C-C Couplings", ORGANIC LETTERS, vol. 13, no. 23, 11 April 2011 (2011-04-11), pages 6272-6275, XP002738469, Verbindungen 3; tables 1,2	1-3
X	----- CHOW, Y.; WANG, S.; CHENG, X.: "The photocycloaddition of dibenzoylmethanatoboron difluoride (DBMBF2) with conjugated enones and en-esters", CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 71, 31 December 1993 (1993-12-31), pages 846-854, XP002738470, Verbindung 6e; page 847	1-3
X	----- US 4 325 962 A (RAINER GEORG) 20 April 1982 (1982-04-20) example 37 ----- -/-	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053502

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HOFFMAN, R.; KIM, H.: "A New Chiral Alkylation Methodology For The Synthesis of 2-Alkyl-4-Ketoacids In High Optical Purity Using 2-Triflyloxy Esters", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 34, no. 13, 31 December 1993 (1993-12-31), pages 2051-2054, XP002738471, Zwischenverbindung der Reaktion der Verbindungen 5e und 6a; page 2052; table 1 -----	1-3
A	WO 2009/118219 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; HUCHEL URSULA [DE]; KROPF CHRISTIAN [DE]; GR) 1 October 2009 (2009-10-01) cited in the application claims 1-15 example 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/053502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006023864 A1	02-03-2006	AU 2005277137 A1 BR PI0514549 A CA 2577782 A1 CN 101044136 A EP 1781641 A1 JP 2008510814 A US 2006052349 A1 US 2007123495 A1 WO 2006023864 A1	02-03-2006 17-06-2008 02-03-2006 26-09-2007 09-05-2007 10-04-2008 09-03-2006 31-05-2007 02-03-2006
WO 2008069609 A1	12-06-2008	KR 100811865 B1 WO 2008069609 A1	10-03-2008 12-06-2008
US 2011257014 A1	20-10-2011	AR 079444 A1 US 2011257014 A1 WO 2011073098 A1	25-01-2012 20-10-2011 23-06-2011
WO 2009055917 A1	07-05-2009	AU 2008318244 A1 CA 2703718 A1 CN 101918389 A EP 2217588 A1 JP 2011502133 A KR 20100095430 A RU 2010122304 A US 2011021771 A1 US 2014045850 A1 WO 2009055917 A1	07-05-2009 07-05-2009 15-12-2010 18-08-2010 20-01-2011 30-08-2010 10-12-2011 27-01-2011 13-02-2014 07-05-2009
US 4325962 A	20-04-1982	US 4146721 A US 4325962 A	27-03-1979 20-04-1982
WO 2009118219 A1	01-10-2009	DE 102008016327 A1 EP 2254856 A1 US 2011027208 A1 WO 2009118219 A1	01-10-2009 01-12-2010 03-02-2011 01-10-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A61K8/37 A61Q5/02 A61Q13/00 A61Q19/10 C07C69/738
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61K A61Q C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/023864 A1 (WYETH CORP [US]; COMMONS THOMAS JOSEPH [US]; JENKINS DOUGLAS JOHN [US]) 2. März 2006 (2006-03-02) Absatz [0091] -----	1
X	WO 2008/069609 A1 (LEGOICHEM BIOSCIENCE LTD [KR]; SONG HO YOUNG [KR]; LIM YOUNG OCK [KR];) 12. Juni 2008 (2008-06-12) Seiten 22-24 -----	1
X	US 2011/257014 A1 (JAKOBI HARALD [DE] ET AL) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) Absatz [0616] -----	1
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, Patrick

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/055917 A1 (METHYLGENE INC [CA]; MALLAIS TAMMY [CA]; MORADEI OSCAR [CA]; AJAMIAN A) 7. Mai 2009 (2009-05-07) Verbindung 69; Seite 91	1
X	----- KRAUS G A ET AL: "Michael addition reactions of alpha-acyloxy nitrile anions", TETRAHEDRON LETTERS, PERGAMON, GB, Bd. 41, Nr. 1, 1. Januar 2000 (2000-01-01) , Seiten 21-24, XP004185407, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02017-1 Einträge 1,10 und 17; Tabelle 1	1-3
X	----- DUUS, F.: "The acid catalysed reaction of 1,4-diketones with hydrogen sulfide; A convenient route to substituted thiophens", TETRAHEDRON, Bd. 32, 31. Dezember 1976 (1976-12-31), Seiten 2817-2825, XP002738468, Einträge 10 und 12; Tabelle 1	1-3
X	----- LIU, W; LIU, J.; OGAWA, D.; NISHIHARA, Y.; GUO, X.; LI, Z.: "Iron-Catalyzed Oxidation of Tertiary Amines: Synthesis of beta-1,3-Dicarbonyl Aldehydes by Three-Component C-C Couplings", ORGANIC LETTERS, Bd. 13, Nr. 23, 11. April 2011 (2011-04-11), Seiten 6272-6275, XP002738469, Verbindungen 3; Tabellen 1,2	1-3
X	----- CHOW, Y.; WANG, S.; CHENG, X.: "The photocycloaddition of dibenzoylmethanatoboron difluoride (DBMBF2) with conjugated enones and en-esters", CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Bd. 71, 31. Dezember 1993 (1993-12-31), Seiten 846-854, XP002738470, Verbindung 6e; Seite 847	1-3
X	----- US 4 325 962 A (RAINER GEORG) 20. April 1982 (1982-04-20) Beispiel 37	1-3
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HOFFMAN, R.; KIM, H.: "A New Chiral Alkylation Methodology For The Synthesis of 2-Alkyl-4-Ketoacids In High Optical Purity Using 2-Triflyloxy Esters", TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 34, Nr. 13, 31. Dezember 1993 (1993-12-31), Seiten 2051-2054, XP002738471, Zwischenverbindung der Reaktion der Verbindungen 5e und 6a; Seite 2052; Tabelle 1 -----	1-3
A	WO 2009/118219 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; HUCHEL URSULA [DE]; KROPF CHRISTIAN [DE]; GR) 1. Oktober 2009 (2009-10-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-15 Beispiel 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/053502

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2006023864	A1	02-03-2006	AU	2005277137	A1		02-03-2006	
			BR	PI0514549	A		17-06-2008	
			CA	2577782	A1		02-03-2006	
			CN	101044136	A		26-09-2007	
			EP	1781641	A1		09-05-2007	
			JP	2008510814	A		10-04-2008	
			US	2006052349	A1		09-03-2006	
			US	2007123495	A1		31-05-2007	
			WO	2006023864	A1		02-03-2006	

WO 2008069609	A1	12-06-2008	KR	100811865	B1		10-03-2008	
			WO	2008069609	A1		12-06-2008	

US 2011257014	A1	20-10-2011	AR	079444	A1		25-01-2012	
			US	2011257014	A1		20-10-2011	
			WO	2011073098	A1		23-06-2011	

WO 2009055917	A1	07-05-2009	AU	2008318244	A1		07-05-2009	
			CA	2703718	A1		07-05-2009	
			CN	101918389	A		15-12-2010	
			EP	2217588	A1		18-08-2010	
			JP	2011502133	A		20-01-2011	
			KR	20100095430	A		30-08-2010	
			RU	2010122304	A		10-12-2011	
			US	2011021771	A1		27-01-2011	
			US	2014045850	A1		13-02-2014	
			WO	2009055917	A1		07-05-2009	

US 4325962	A	20-04-1982	US	4146721	A		27-03-1979	
			US	4325962	A		20-04-1982	

WO 2009118219	A1	01-10-2009	DE	102008016327	A1		01-10-2009	
			EP	2254856	A1		01-12-2010	
			US	2011027208	A1		03-02-2011	
			WO	2009118219	A1		01-10-2009	
