



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 795**

51 Int. Cl.:

A61K 8/37 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **97937312 .3**

96 Fecha de presentación : **19.08.1997**

97 Número de publicación de la solicitud: **0955994**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.1999**

54

Título: **Sistemas de liberación de fragancia para artículos de cuidado personal.**

30

Prioridad: **19.08.1996 US 24117 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.03.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.03.2011

73

Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72

Inventor/es: **Severns, John, Cort;**
Sivik, Mark, Robert y
Costa, Jill, Bonham

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 355 795 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

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones para el aseo personal aplicadas a la piel que tienen una mayor retención de fragancia y longevidad de fragancia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los humanos han aplicado aromas y fragancias a su piel desde la antigüedad y han usado fragancias y aromas para mejorar las propiedades estéticas de su entorno, entre otras, prendas de vestir y espacios de vivienda. Originalmente, estos materiales estéticamente agradables se aislaban habitualmente en forma bruta como resinas, gomas o aceites esenciales de fuentes naturales, entre otras, corteza, raíces, hojas y frutos de plantas indígenas. Estas resinas, gomas, y aceites se aplicaban directamente al cuerpo o se diluían con agua u otro disolvente, incluyendo en algunos casos, el vino. Con la llegada de la química moderna, se aislaron y caracterizaron posteriormente los componentes individuales responsables de las propiedades olorosas de estas resinas, gomas y aceites. Aparte de los artículos multiuso, entre otros, perfumes finos, colonias, agua de colonia, lociones para después del afeitado, una amplia variedad de artículos para el cuidado y la higiene personal transmiten fragancias y aromas al cuerpo humano. Se hace referencia a DE-923.223, Ejemplo 11, que describe una composición de colonia que comprende acetoato de 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)-etilo.

Es muy conocido que las mezclas de materias primas de perfume o fragancia, cuando se depositan sobre el cabello o la piel, pierden intensidad y pueden cambiar su carácter con el tiempo, debido principalmente a factores como, por ejemplo, la evaporación diferencial y la penetración de superficie. Se han hecho muchos intentos para minimizar estos inconvenientes, pero hasta el momento sin mucho éxito. Concretamente, se han hecho intentos para prolongar la difusión, así como de mejorar otras características de los materiales de fragancia, incrementando p. ej., la concentración de la materia prima de fragancia o utilizando aditivos tales como las siliconas, glicerol, polietilenglicoles, etc. Sin embargo, tales adiciones nunca han sido adecuadas para aumentar la longevidad del olor de la fragancia.

Por tanto, subsiste la necesidad en la técnica de un sistema de suministro de fragancias que pueda formularse en cualquier tipo de producto usado para suministrar una fragancia agradable desde el punto de vista estético a la piel o al cabello a través de un artículo para el cuidado o la higiene personal que resulte en el suministro de mezclas de materias primas de fragancia que tengan una impresión de fragancia duradera, por lo tanto, la fragancia debe liberarse lentamente.

TÉCNICA ANTERIOR

Lo siguiente se refiere al objeto de los ingredientes de fragancia. US-5.626.852 Suffis y col., publicada el 6 de mayo de 1997; US-5.232.612 Trinh y col., publicada el 3 de agosto de 1996; US-5.506.201 McDermott y col., publicada el 9 de abril de 1996; US-5.378.468 Suffis y col., publicada el 3 de enero de 1995; US-5.266.592 Grub y col., publicada el 30 de noviembre de 1993; US-5.081.111 Akimoto y col., publicada el 14 de enero de 1992; US-4.994.266 Wells, publicada el 19 de febrero de 1991; US-4.524.018 Yemoto y col., publicada el 18 de junio de 1985; US-3.849.326 Jagggers y col., publicada el 19 de noviembre de 1974; US-3.779.932 Jagggers y col., publicada el 18 de diciembre de 1973; JP-07-179.328, publicada el 18 de julio de 1995; JP-05-230496, publicada el 7 de septiembre de 1993; WO 96/14827, publicada el 23 de mayo 1996; WO 95/04.809, publicada el 16 de febrero de 1995; WO 95/16660, publicada el 22 de junio del 1995; y P.M. Muller, D. Lamparsky Perfumes Art, Science, & Technology Blackie Academic & Professional, (New York, 1994).

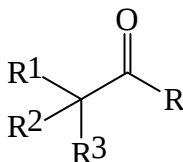
SUMARIO DE LA INVENCION

Según la presente invención se proporciona una composición para el aseo personal según la reivindicación 1. La presente invención satisface las necesidades mencionadas anteriormente por cuanto se ha descubierto, de forma sorprendente, que una mezcla de materias primas de perfume o fragancia (acordes) puede liberarse desde una molécula de precursor de acorde y por cuanto estos precursores de acorde pueden servir como sistema de suministro de fragancia en el que se libera una mezcla de las fragancias que puede variar, dependiendo de la estructura y diseño de la molécula precursora de acorde. Estos precursores de acorde proporcionan retención sostenida de perfume y fragancia cuando se aplican a la piel humana, ya sea directamente o por medio de un artículo para el cuidado o la higiene personal, incluyendo dichos artículos para el cuidado o la higiene personal, entre otros, desodorantes, antitranspirantes, lociones para el bronceado, pulverizadores de cabello, espumas, cremas para el afeitado, lociones y cremas corporales, depilatorios, máscaras faciales, productos para masaje y cremas para deportistas, ungüentos, bálsamos, pomadas, cremas antisépticas y champús. Los precursores de acorde descritos en la presente memoria comprenden fragancias en una forma de "precursor de fragancia" estable, liberable. Además, el formulador puede escoger compuestos según la presente invención que pueden liberar diferentes materias primas de fragancia dependiendo de las condiciones de uso. Los precursores de acorde pueden formularse en cualquier producto liberable, directa o indirectamente, a la piel o cabello humanos, sobre los cuales se desea tener un aroma agradable desde el punto de vista estético. Una vez en contacto con la piel o cabello humano, el precursor de acorde se convierte en una mezcla de materia prima de fragancia a una velocidad que proporciona grandes ventajas de fragancia. Los sistemas de suministro de

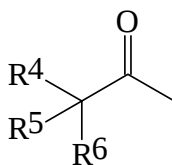
fragancia de la presente invención pueden ser una mezcla de cualquier número de precursores de acorde y pueden cubrir cualquier "característica" de fragancia o volatilidad de fragancia deseada.

El primer aspecto de la presente invención se refiere a composiciones para el aseo personal que se aplican a la piel o cabello humano, teniendo dichas composiciones mayor retención de fragancia y longevidad de fragancia, que comprenden:

- a) de 1% a 5% en peso, de un β -cetoéster que tiene la fórmula:



en el que R es alcoxi derivado de un alcohol materia prima de fragancia; R^1 , R^2 , y R^3 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido, arilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido, alqueno C_2 - C_{20} sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido, alqueno C_7 - C_{20} sustituido o no sustituido, alqueno C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos; con la condición de que al menos un R^1 , R^2 , o R^3 sea una unidad que tiene la fórmula:



en la que R^4 , R^5 , y R^6 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alcoxi C_1 - C_{30} sustituido o no sustituido, alcoxi C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alcoxi C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido; o R^4 , R^5 , y R^6 pueden juntarse para formar arilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido; y mezclas de los mismos;

- b) al menos 0,01% en peso, de uno o más ingredientes adyuvantes seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, emolientes, bactericidas, agentes gelificantes, desecantes, propelentes, tintes, colorantes, bases para ungüento, lanolina, antitranspirantes, aceite mineral, talco, materiales abrasivos, abrillantadores ópticos, agentes estabilizadores de fase, materiales absorbentes, sustancias farmacéuticamente activas, y mezclas de los mismos; y
- c) siendo el resto vehículos.

La presente invención también se refiere a métodos para proporcionar una mezcla de materia prima de fragancia a la piel o cabello humano que comprende la etapa de poner en contacto piel o cabello humano con el sistema de suministro de fragancia de la presente invención.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones usados en la presente invención se expresan en peso, salvo que se indique lo contrario. Todas las temperaturas se expresan en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), salvo que se indique lo contrario.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención comprende un sistema de suministro de fragancia que deposita uno o más compuestos "precursores de acorde" de fragancia sobre la piel o cabello humano durante el uso. Puesto que los precursores de acorde que comprenden el sistema de suministro de fragancia de la presente invención tendrán generalmente un peso molecular superior que el de las materias primas de fragancia no combinadas y otros compuestos "de tipo precursor de fragancia" (es decir, precursores de fragancia que solo liberan un único equivalente de una materia prima de fragancia), son medios para liberar de forma eficaz dos o más fragancias, lo que resulta en una mayor longevidad de las materias primas sobre un sustrato.

El experto en la técnica de fragancias y perfumes conoce las mezclas de materiales de fragancia como "acordes". El término "acorde", según se usa en la presente memoria, se define como "una mezcla de dos o más 'materias primas de fragancia' que se combinan hábilmente para proporcionar una característica agradable de aroma, olor, esencia, o fragancia". Para los propósitos de la presente invención, "materias primas de fragancia" se define en la presente memoria como compuestos que proporcionan un olor, fragancia, esencia, o aroma, solos o junto con otras "materias primas de fragancia" que se consideran estéticamente agradables; preferiblemente, dichos compuestos tienen un peso molecular de al menos 100 g/mol.

De forma típica, las "materias primas de fragancia" comprenden, entre otros, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, éteres, nitrilos, y alquenos cíclicos y acíclicos, especialmente terpenos. Un listado de "materias primas de fragancia" habituales puede encontrarse en diversas fuentes de referencias, por ejemplo, en "Perfume and Flavor Chemicals", vol. I y II; Steffen Arctander Allured Pub. Co. (1994) y "Perfumes: Art, Science and Technology"; Müller, P. M. y Lamparsky, D., Blackie Academic and Professional (1994).

Por ejemplo, pero no de forma excluyente, los acordes de fragancia liberados por los precursores de acorde de la presente invención tienen un "corazón", "carácter", o "nota" que se describe como, entre otros, rosa, jazmín, lila, lirio de los valles, violeta, naranja, melocotón, melón, y limón, o el precursor de acorde puede liberar materias primas de fragancia que proporcionan una nota "fresca" o "limpia", por ejemplo, linalol o dihidromircenol. El acorde puede "modificarse" o "alterarse" además con la inclusión de precursores de acorde que liberan notas altas o medias modificadoras que, como ventaja adicional permitida mediante la presente invención, pueden incorporarse en el precursor de acorde. Por ejemplo, una "esencia de rosa" puede combinarse con un modificador "verde" para "modificar el carácter del acorde de fragancia".

Para los propósitos de la presente invención, se consideran "materias primas de fragancia" según la presente invención únicamente las materias primas de fragancia que tienen un peso molecular de al menos 100 g/mol. Por lo tanto, los materiales de bajo peso molecular, entre otros, metanol, etanol, acetato de metilo, acetato de etilo y formiato de metilo, que son componentes habituales de acordes de fragancia, se excluyen de la clase de compuestos definida en la presente memoria como "materias primas de fragancia". Sin embargo, el formulador puede desear liberar estos materiales de menor peso molecular (inferior a un peso molecular de 100 g/mol) como vehículos, astringentes, diluyentes, materiales para proporcionar equilibrio, fijadores, o como otros materiales adyuvantes adecuados.

Para los propósitos de la presente invención la expresión "precursor de fragancia" se define como "un β -cetoéster que libera un alcohol materia prima de fragancia" mientras que un "precursor de acorde" se define como " β -cetoéster que libera dos o más materias primas de fragancia". Para los propósitos de la presente invención, sin embargo, puesto que un material que es un "precursor de fragancia" en una realización puede servir como un "precursor de acorde" en una realización diferente, la expresión "precursor de fragancia" se usa indistintamente con la expresión "precursor de acorde" y ambas expresiones pueden usarse para designar igualmente tanto moléculas precursoras de fragancia de tipo β -cetoéster, como moléculas precursoras de acorde de tipo β -cetoéster, o ambos tipos conjuntamente.

Para los propósitos de la presente invención, las materias primas de fragancia de "nota alta" se definen como "fragancias que tienen una presión de vapor elevada y que, cuando se aplican a una bolsita de papel, se produce vaporización en 2 horas sin que quede aroma; prácticamente, la impresión inicial de la formulación de perfume se proporciona mediante notas altas".

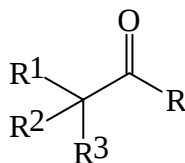
Para los propósitos de la presente invención, las materias primas de fragancia de "nota media" se definen como "fragancias que tienen una presión de vapor media y que, cuando se aplican a una bolsita de papel, el aroma permanece de 2 a 6 horas; prácticamente, las notas medias proporcionan el esqueleto de la formulación de perfume".

Para los propósitos de la presente invención, las materias primas de fragancia de "nota baja" se definen como "fragancias que tienen una presión de vapor baja y elevada capacidad de ser retenidas y, cuando se aplican a una bolsita de papel, el aroma permanece durante más de aproximadamente 6 horas"; prácticamente, las notas bajas proporcionan la característica de la formulación del perfume.

Las expresiones "nota alta", "nota media" y "nota baja" son reconocidas fácilmente por el experto en la técnica de composiciones que contienen fragancia. Sin embargo, que se haga referencia a una materia prima de fragancia específica como "nota alta" en la presente invención no quiere decir que no sea posible que otro experto en la técnica de composiciones que contienen fragancias clasifique el mismo ingrediente como una "nota media". Lo mismo se aplica a las materias primas de fragancia nombradas como "notas medias" y "notas bajas".

Sistema de suministro de fragancia de β -cetoéster

Los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención comprenden uno o más precursores de acorde que tienen la fórmula:

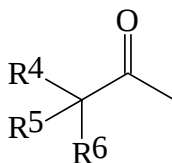


en la que R es alcoxi derivado de un alcohol materia prima de fragancia. Ejemplos no limitativos de alcoholes de materia prima de fragancia preferidos incluyen 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-metanol (Floralol), 2,4-dimetil-ciclohexanometanol (dihidro floralol), 5,6-dimetil-1-metiletenilbiciclo[2.2.1]hept-5-en-2-metanol (Arbozol), α,α -4-trimetil-3-ciclohexen-1-metanol (α -terpineol), 2,4,6-trimetil-3-ciclohexen-1-metanol (Isociclo geraniol), 4-(1-metiletil)ciclohexanometanol (Mayol), α -3,3-trimetil-2-norborano-metanol, 1,1-dimetil-1-(4-metilciclohex-3-enil)metanol, 2-feniletanol, 2-ciclohexiletanol, 2-(o-metilfenil)-etanol, 2-(m-metilfenil)etanol, 2-(p-metilfenil)etanol, 6,6-dimetilbiciclo-[3.1.1]hept-3-en-2-etanol (nopol), 2-(4-metilfenoxi)-etanol, 3,3-dimetil- Δ^2 - β -norbornanoetanol (patchomint), 2-metil-2-ciclohexiletanol, 1-(4-isopropilciclohexil)-etanol, 1-feniletanol, 1,1-dimetil-2-feniletanol, 1,1-dimetil-2-(4-metilfenil)etanol, 1-fenilpropanol, 3-fenilpropanol, 2-fenilpropanol (alcohol hidrotópico), 2-(ciclododecil)propan-1-ol (hidroxiambrano), 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)-propan-1-ol (Majantol), 2-metil-3-fenilpropanol, 3-fenil-2-propen-1-ol (alcohol cinamílico), 2-metil-3-fenil-2-propen-1-ol (alcohol metilcinamílico), α -n-pentil-3-fenil-2-propen-1-ol (alcohol α -amil-cinamílico), propionato de etil-3-hidroxi-3-fenilo, 2-(4-metilfenil)-2-propanol, 3-(4-metilciclohex-3-en)butanol, 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)butanol, 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-ciclopent-3-enil)-2-buten-1-ol, 3-metil-2-buten-1-ol (prenol), 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol, 3-hidroxi-butilato de etilo, 4-fenil-3-buten-2-ol, 2-metil-4-fenilbutan-2-ol, 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona, 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-butan-2-ona, 3-metilpentanol, 3-metil-3-penten-1-ol, 1-(2-propenil)ciclopentan-1-ol (plinol), 2-metil-4-fenilpentanol (Pamplefleur), 3-metil-5-fenilpentanol (Fenoxanol), 2-metil-5-fenilpentanol, 2-metil-5-(2,3-dimetiltricyclo[2.2.1.0^(2,6)]hept-3-il)-2-penten-1-ol (santalol), 4-metil-1-fenil-2-pentanol, 5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopentenil)-3-metilpentan-2-ol (sandalore), (1-metil-biciclo[2.1.1]hepten-2-il)-2-metilpent-1-en-3-ol, 3-metil-1-fenilpentan-3-ol, 1,2-dimetil-3-(1-metiletenil)ciclopentan-1-ol, 2-isopropil-5-metil-2-hexenol, *cis*-3-hexen-1-ol, *trans*-2-hexen-1-ol, 2-isopropenil-4-metil-4-hexen-1-ol (Lavandulol), 2-etil-2-prenil-3-hexenol, 1-hidroximetil-4-iso-propenil-1-ciclohexeno (Alcohol dihidrocumillico), 1-metil-4-isopropenilciclohex-6-en-2-ol (carvenol), 6-metil-3-isopropenilciclohexan-1-ol (dihidrocarveol), 1-metil-4-iso-propenilciclohexan-3-ol, 4-isopropil-1-metilciclohexan-3-ol, 4-terc-butilciclohexanol, 2-terc-butilciclohexanol, 2-terc-butil-4-metilciclohexanol (rootanol), 4-isopropil-ciclohexanol, 4-metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol, 2-(5,6,6-trimetil-2-norbornil)ciclohexanol, isobornilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 1-metil-4-isopropilciclohexan-3-ol, 1-metil-4-isopropilciclohexan-8-ol (dihidroterpineol), 1,2-dimetil-3-(1-metiletil)ciclohexan-1-ol, heptanol, 2,4-dimetilheptan-1-ol, 6-heptil-5-hepten-2-ol (isolinalol), 2,4-dimetil-2,6-heptanodienol, 6,6-dimetil-2-oximetilbiciclo[3.1.1]hept-2-eno (mirtenol), 4-metil-2,4-heptadien-1-ol, 3,4,5,6,6-pentametil-2-heptanol, 3,6-dimetil-3-vinil-5-hepten-2-ol, 6,6-dimetil-3-hidroxi-2-metilenbicyclo[3.1.1]heptano, 1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol (dimetol), 2,6,6-trimetilbicyclo[1.3.3]heptan-2-ol, octanol, 2-octenol, 2-metiloctan-2-ol, 2-metil-6-metilen-7-octen-2-ol (mircenol), 7-metiloctan-1-ol, 3,7-dimetil-6-octenol, 3,7-dimetil-7-octenol, 3,7-dimetil-6-octen-1-ol (citronellol), 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (geraniol), 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (nerol), 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol (osirol), 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol (linalol), 3,7-dimetiloctan-1-ol (pelargol), 3,7-dimetiloctan-3-ol (tetrahidrolinalol), 2,4-octadien-1-ol, 3,7-dimetil-6-octen-3-ol (dihidrolinalol), 2,6-dimetil-7-octen-2-ol (dihidromircenol), 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol, 4,7-dimetil-4-vinil-6-octen-3-ol, 3-metiloctan-3-ol, 2,6-dimetiloctan-2-ol, 2,6-dimetiloctan-3-ol, 3,6-dimetiloctan-3-ol, 2,6-dimetilheptan-2-ol, 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol (muguol), 3-metil-1-octen-3-ol, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 3-nonanol, 2,6-nonadien-1-ol, *cis*-6-nonen-1-ol, 6,8-dimetilnonan-2-ol, 3-(hidroximetil)-2-nonanona, 2-nonen-1-ol, 2,4-nonadien-1-ol, 3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol, decanol, 9-decenol, 2-bencil-M-dioxa-5-ol, 2-decen-1-ol, 2,4-decadien-1-ol, 4-metil-3-decen-5-ol, 3,7,9-trimetil-1,6-decadien-3-ol (isobutil linalol), undecanol, 2-undecen-1-ol, 10-undecen-1-ol, 2-dodecen-1-ol, 2,4-dodecadien-1-ol, 2,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol (farnesol), 3,7,11-trimetil-1,6,10-dodecatrien-3-ol (nerolidol), 3,7,11,15-tetrametilhexadec-2-en-1-ol (fitol), 3,7,11,15-tetrametilhexadec-1-en-3-ol (isofitol), alcohol bencilico, alcohol p-metoxibencilico (alcohol anisilico), *para*-cimen-7-ol (alcohol cumillico), alcohol 4-metilbencilico, alcohol 3,4-metilendioxbencilico, salicilato de metilo, salicilato de bencilo, salicilato de *cis*-3-hexenilo, salicilato de n-pentilo, salicilato de 2-feniletilo, salicilato de n-hexilo, 2-metil-5-isopropilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 4-alil-2-metoxifenol (eugenol), 2-metoxi-4-(1-propenil)fenol (isoeugenol), 4-alil-2,6-dimetoxi-fenol, 4-terc-butilfenol, 2-etoxi-4-metilfenol, 2-metil-4-vinilfenol, 2-isopropil-5-metilfenol (timol), *orto*-hidroxibenzoato de pentilo, 2-hidroxibenzoato de etilo, 2,4-dihidroxi-3,6-dimetilbenzoato de metilo, 3-hidroxi-5-metoxi-1-metilbenceno, 2-terc-butil-4-metil-1-hidroxibenceno, 1-etoxi-2-hidroxi-4-propenilbenceno, 4-hidroxitolueno, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 2-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, decahidro-2-naftol, 2,5,5-trimetil-octahidro-2-naftol, 1,3,3-trimetil-2-norbornanol (fenchol), 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-2,4-dimetil-4,7-metano-1H-inden-5-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-3,4-dimetil-4,7-metano-1H-inden-5-ol, 2-metil-2-vinil-5-(1-hidroxi-1-metiletil)tetra-hidrofurano, alcohol β -cariofileno, vainillina y mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, el alcohol materia prima de fragancias se selecciona del grupo que consiste en *cis*-3-hexen-1-ol, hawtanol [mezcla de 2-(o-metilfenil)-etanol, 2-(m-metilfenil)etanol, y 2-(p-metilfenil)etanol], heptan-1-ol, decan-1-ol, 2,4-dimetil-ciclohexano-metanol, 4-metilbutan-1-ol, 2,4,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-metanol, 4-(1-metiletil)ciclohexano-metanol, 3-(hidroximetil)-2-nonanona, octan-1-ol, 3-fenilpropanol, Rhodiol 70 [mezcla de 3,7-dimetil-7-octenol y 3,7-dimetil-6-octenol], 9-decen-1-ol, α -3,3-trimetil-2-norborano-metanol, 3-ciclohexilpropan-1-ol, 4-metil-1-fenil-2-pentanol, 3,6-dimetil-3-vinil-5-hepten-2-ol, fenil-etil-metanol; propil-bencil-metanol, 1-metil-4-isopropenilciclohexan-3-ol, 4-isopropil-1-metilciclohexan-3-ol (mentol), 4-terc-butilciclohexanol, 2-terc-butil-4-

metilciclohexanol, 4-isopropilciclo-hexanol, *trans*-decahidro- β -naftol, 2-terc-butilciclohexanol, 3-fenil-2-propen-1-ol, 2,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (geraniol), 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (nerol), alcohol 4-metoxibencílico, alcohol bencílico, 4-alil-2-metoxifenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)fenol, vainillina, etil vainillina, y mezclas de los mismos.

- 5 R^1 , R^2 , y R^3 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquenilo C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquenilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquenilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquinilo C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquinilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, arilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido, alquilenoxi C_2 - C_{20} sustituido o no sustituido, alquilenoxialquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido, alquilenarilo C_7 - C_{20} sustituido o no sustituido, alquilenoxiarilo C_6 - C_{20} sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos; con tal que al menos un R^1 , R^2 , o R^3 sea una unidad que tiene la fórmula:

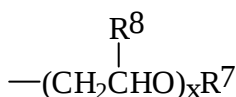


- 15 en la que R^4 , R^5 , y R^6 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alcoxi lineal C_1 - C_{30} sustituido o no sustituido, alcoxi C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alcoxi C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquenilo C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquenilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquenilo C_3 - C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquinilo C_2 - C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquinilo C_3 - C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilenarilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido, arilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido; o R^4 , R^5 , y R^6 pueden juntarse para formar arilo C_6 - C_{30} sustituido o no sustituido; y mezclas de los mismos.

- 20 Preferiblemente, al menos dos unidades R^1 , R^2 , o R^3 son hidrógeno. En una realización de la presente invención preferiblemente las unidades R^4 , R^5 y R^6 son, cada una, hidrógeno. Además, preferiblemente, cuando dos unidades R^4 , R^5 , y R^6 son hidrógeno, la unidad restante es alquilo C_1 - C_{20} sustituido o no sustituido lineal, alquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido ramificado, alquilo C_3 - C_{20} sustituido o no sustituido cíclico; más preferiblemente, metilo. También, preferiblemente, R^4 , R^5 , y R^6 se toman juntas para formar una unidad arilo C_6 - C_{30} sustituida o no sustituida, preferiblemente, fenilo y naftilo sustituido o no sustituido.

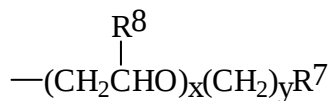
- 30 Para los propósitos de la presente invención la expresión "sustituido" aplicada a un alquilo lineal, alquilo ramificado, alquilo cíclico, alquenilo lineal, alquenilo ramificado, alquenilo cíclico, alcoxi ramificado, alcoxi cíclico, alquinilo, y unidades alquinilo ramificadas según se define mediante "cadenas de carbono que comprenden sustituyentes diferentes a la ramificación de la cadena del átomo de carbono", por ejemplo, distintos de la ramificación de unidades alquilo (p. ej. isopropilo, isobutilo). Ejemplos no limitativos de "sustituyentes" incluyen hidroxilo, alcoxi C_1 - C_{12} , preferiblemente metoxi; alcoxi C_3 - C_{12} ramificado, preferiblemente isopropoxi; alcoxi C_3 - C_{12} cíclico; nitrilo; halógeno, preferiblemente cloro y bromo, más preferiblemente cloro; nitro; morfolino; ciano; carboxilo, ejemplos de los cuales son $-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$; $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}_2^9$; en los que R^9 es alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado; $-\text{SO}_3\text{M}^+$; $-\text{OSO}_3\text{M}^+$; $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$; y $-\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$ en donde cada R^{10} es, independientemente, hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ; y mezclas de los mismos; en donde M es hidrógeno o un catión soluble en agua; y X es cloro, bromo, yodo, u otro anión soluble en agua.

Para los propósitos de la presente invención las unidades alquilenoxi sustituidas o no sustituidas se definen como restos que tienen la fórmula:



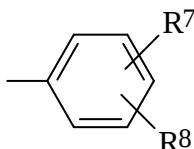
en la que R^7 es hidrógeno; R^8 es hidrógeno, metilo, etilo, y mezclas de los mismos; el índice x es de 1 a aproximadamente 10.

Para los propósitos de la presente invención las unidades alquilenoxialquilo sustituidas o no sustituidas se definen como restos que tienen la fórmula:



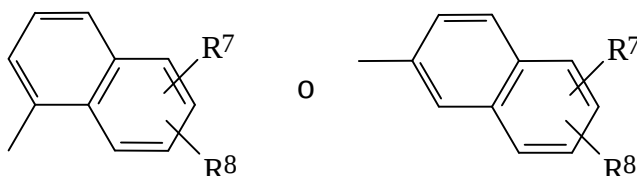
en la que R^7 es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, y mezclas de los mismos R^8 es hidrógeno, metilo, etilo, y mezclas de los mismos; el índice x es de 1 a aproximadamente 10 y el índice y es de 2 a aproximadamente 18.

Para los propósitos de la presente invención las unidades arilo sustituidas o no sustituidas se definen como restos fenilo que tienen la fórmula:



5

o α y restos β -naftilo que tienen la fórmula:

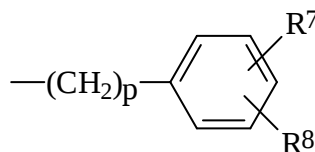


en la que R^7 y R^8 pueden sustituirse tanto en anillo, solos o en combinación, y R^7 y R^8 son, independientemente entre sí, hidrógeno, hidroxilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi $\text{C}_3\text{-C}_6$ ramificado, nitrilo, halógeno, nitro, morfolino, ciano, carboxilo ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$; $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$; en la que R^9 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado), $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $-\text{OSO}_3^- \text{M}^+$, $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$, y $-\text{N}^+(\text{R}^{10})_3\text{X}^-$ en el que cada R^{10} es independientemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o mezclas de los mismos; y mezclas de los mismos, R^7 y R^8 son preferiblemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, $-\text{CO}_2\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $-\text{OSO}_3^- \text{M}^+$, y mezclas de los mismos; más preferiblemente, R^7 o R^8 es hidrógeno y el otro resto es $\text{C}_1\text{-C}_6$; en donde M es hidrógeno o un catión soluble en agua y X es cloro, bromo, yodo, u otro anión soluble en agua. Ejemplos de otros aniones solubles en agua incluyen especies orgánicas tales como fumarato, succinato, tartrato, y oxalato; las especies inorgánicas incluyen sulfato, hidrógenosulfato y fosfato.

10

15

Para los propósitos de la presente invención las unidades alquilenarilo sustituidas o no sustituidas se definen como restos que tienen la fórmula:

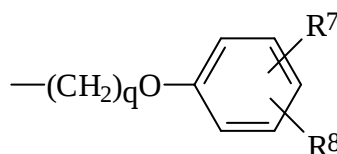


20

en la que R^7 y R^8 son, independientemente entre sí, hidrógeno, hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, nitrilo, halógeno, nitro, carboxilo ($-\text{CHO}$; $-\text{CO}_2\text{M}^+$; $-\text{CO}_2\text{R}^9$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{CONHR}^9$; $-\text{CONR}^9_2$; en la que R^9 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado), amino, alquilamino, y mezclas de los mismos, p es de 1 a aproximadamente 14; M es hidrógeno o un catión soluble en agua.

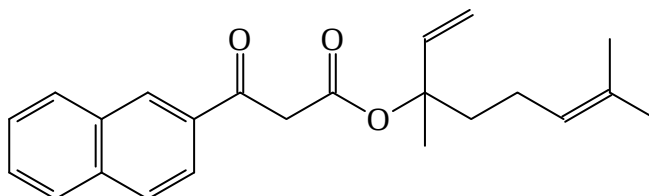
25

Para los propósitos de la presente invención las unidades alquilenoxiarilo sustituidas o no sustituidas se definen como restos que tienen la fórmula:



en la que R^7 y R^8 son, independientemente entre sí, hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C_1-C_4 , nitrilo, halógeno, nitro, carboxilo ($-CHO$; $-CO_2M^+$; $-CO_2R^9$; $-CONH_2$; $-CONHR^9$; $-CONR^9_2$; en donde R^9 es alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado), amino, alquilamino, y mezclas de los mismos, q es de 1 a aproximadamente 14; M es hidrógeno o un catión soluble en agua.

- 5 Sorprendentemente, los precursores de acorde que comprenden los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención son capaces de liberar al menos una materia prima de fragancia, preferiblemente los precursores de acorde liberan dos o más materias primas de fragancia. Por ejemplo, el precursor de acorde 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo que tiene la fórmula:



- 10 libera, dependiendo de las condiciones de uso, al menos dos materias primas de fragancia, entre otros, linalol, β -naftilmetilcetona, mirceno, α -terpinoleno y Δ -3-careno.

Los precursores de acorde que comprenden los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención son capaces de liberar sus compuestos de fragancia mediante más de un único mecanismo químico, cuestión clave para la variedad de materias primas de fragancia que se liberan a partir de un único compuesto precursor de acorde. Por lo tanto, según desee el formulador, los precursores de acorde de la presente invención son capaces de liberar una mezcla diferente de materias primas de fragancia dependiendo del medio de liberación. Por ejemplo, el precursor de acorde 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo produce un acorde diferente cuando experimenta liberación de materia prima de fragancia sobre la piel que cuando experimenta liberación de materia prima de fragancia sobre el cabello. De forma típica, los precursores de acorde de la presente invención liberan una mezcla de alcoholes, ésteres, cetonas, materiales de tipo hidrocarbilo, especialmente terpenos, que tienen propiedades estéticamente agradables, y mezclas de los mismos. Para los propósitos de la presente invención la expresión "material de tipo hidrocarbilo" se define como un compuesto que prácticamente comprende sólo carbono e hidrógeno, entre otros, alcanos, alquenos y alquinos, ya sean lineales, cíclicos, ramificados, o combinaciones de los mismos. Un ejemplo, de un material de tipo hidrocarbilo que es capaz de ser liberado mediante un precursor de acorde de la presente invención es el mirceno. Para los propósitos de la presente invención la expresión "terpeno" se usa para designar hidrocarburos, entre otros, mirceno, limoneno, y α -terpineno. Sin embargo, el experto en la técnica de perfumes así como de la química orgánica reconoce que el geraniol y el nerol que se incluyen en "alcoholes materia prima de fragancia" anteriormente en la presente memoria son también terpenos. A lo largo de la presente memoria descriptiva la expresión "terpeno" se usa de forma intercambiable con "hidrocarbilo" y, cuando "terpeno" se usa ampliamente, se refiere a todos los alcoholes, cetonas, alquenos, etc., que son generalmente considerados como terpenos y, cuando la expresión "terpeno" se usa de forma específica, se refiere primariamente a alcanos, alquenos, etc., que tienen, de forma típica, 10 átomos de carbono (terpenos) ó 15 átomos de carbono (sesquiterpenos).

Ejemplos de alcoholes liberables por los precursores de acorde se han descrito anteriormente en la presente memoria y son, de forma típica, los alcoholes materia prima de fragancia que se usan para formar los compuestos precursores. Sin embargo, durante el proceso de liberación de materia prima de fragancia, estos alcoholes de materia prima de fragancia son capaces de experimentar una modificación adicional, incluyendo isomerización y/o cambio en la estructura. Por lo tanto, además del alcohol original usado para formar el éster precursor de acorde inicial, pueden formarse alcoholes adicionales mediante transformaciones que ocurren durante el proceso de liberación. Dependiendo de las elecciones que haga el formulador cuando escoja las moléculas de precursor de acorde al formular un sistema de suministro de fragancia según la presente invención, estas transformaciones pueden tener lugar en mayor o menor medida.

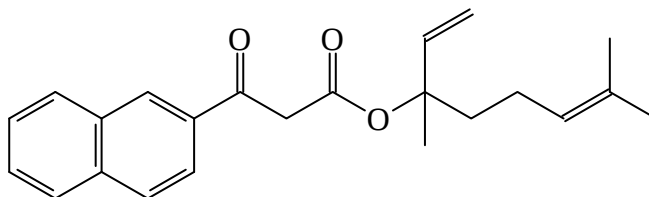
Ejemplos de terpenos que pueden ser liberados por los precursores de acorde de la presente invención incluyen los materiales de tipo hidrocarbilo: mirceno, ocimeno, β -farneseno, *cis*-aquileno, *trans*-aquileno, carvomenteno, limoneno, α -terpineno, γ -terpineno, terpinoleno, α -felandreno, β -felandreno, 2-careno, 3-careno, α -pineno, β -pineno, canfeno y otros terpenos, por ejemplo, (-)-(2S,4R)-2-(2-metil-1-propenil)-4-metiltetrahidropirano (*cis* óxido de rosa), (-)-(2S,4S)-2-(2-metil-1-propenil)-4-metiltetrahidropirano (*trans* óxido de rosa), 2-metil-2-vinil-5-(α -hidroxisopropil)tetrahidrofurano (óxido de linalol), y mezclas de los mismos.

Ejemplos de cetonas que pueden liberarse por parte de los precursores de acorde de los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención son α -damascona, β -damascona, δ -damascona, β -damascenona, muscona, 3,3-dimetilbutanona, metilfenilcetona (acetofenona), 4-fenilbutan-2-ona (benciloacetona), 2-acetil-3,3-dimetilnorbornano (camek dh), 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona (cashmeran), 4-(1,3)-benzodioxol-5-il 3-buten-2-ona (cassiona), 4-(3,4-metilendioxifenil)-2-butanona (dulcinilo), 3-octanona, 6-acetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalencetona (florantona t), etil-2-n-hexil-acetoato (gelsona), 2,6-

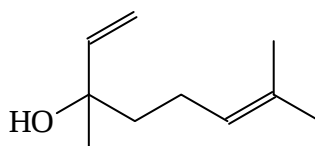
dimetilundeca-2,6-dien-10-ona, 6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona, 3,3-dimetilciclohexil-metilcetona (herbac), 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (β -ionona), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (α -ionona), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (δ -metilionona), 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-metil-3-buten-2-ona (γ -metilionona), 3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (irisantema), 4-(2,3,5-trimetil-4-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (iritona), 4-metil-(2,5,6,6-tetrametil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (α -ionona), 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-acetonaftona (isociclomona e), 7-acetil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1,1,6,7-tetrametilnaftaleno (Iso E Super®), acetildiisoamileno (Koavone®), metilamilcetona, 2-acetonaftona cedr-8-enilmetilcetona (metilcedrilona), 2,3,6-trimetil-ciclohexen-4-il-1-metilcetona (metilciclocitrona), hexahidroacetofenona (metilciclohexilcetona), 6-metil-3,5-heptadien-2-ona, 6-metil-5-hepten-2-ona, 2-octanona, 3-(hidroximetil)-2-nonanona, 4-acetil-1,1-dimetil-6-terc-butilindano (almizcle de indanona), 2,6-dinitro-3,5-dimetil-4-acetil-terc-butilbenceno (almizcle de cetona), 1-para-menten-6-il-propanona (nerona), para-metoxiacetofenona (acetanisol), 6-acetil-1,1,2,3,3,5-hexametilindano (Phantolid®), 7-acetil-1,1,3,4,4,6-hexametitetralina (Tonalid®, Musk Plus®), 5-acetil-3-isopropil-1,1,2,6-tetrametilindano (Traseolide 70®), metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrien-1-il-cetona (Trimofix O®), metil-cedrilona (Vertofix Coeur®), 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-butanona, *cis*-jasmona, dihidrojasmona, α -ionona, β -ionona, dihidro- β -ionona, 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona, *l*-carvona, 5-ciclohexadecen-1-ona, decanona, 2-[2-(4-metil-3-ciclohexenil-1-il)propil]ciclopentan-2-ona, 2-sec-butilciclohexanona, ionona de alilo, α -cetona, acetona de geranilo, 1-(2-metil-5-isopropil-2-ciclohexenil)-1-propanona, diisoamileno de acetilo, ciclocitrona de metilo, 4-*t*-pentilciclohexanona, *p*-*t*-butilciclohexanona, *o*-*t*-butilciclohexanona, mentona, metil-7,3-dihidro-2H-1,5-benzodioxepina-3-ona, fenchona, metilhidroxinaftilcetona, y mezclas de los mismos.

Según la presente invención, todos los isómeros de una materia prima de fragancia en forma del precursor de acorde o de la materia prima de fragancia liberada son adecuados para su uso en la presente invención. Cuando son posibles los isómeros ópticos, pueden incluirse materias primas de fragancia tanto como el isómero químico por separado o como la mezcla racémica combinada. Por ejemplo, 3,7-dimetil-6-octen-1-ol, conocido habitualmente por el experto en la técnica como β -citronelol o cefrol, comprende un par de isómeros ópticos, R-(+)- β -citronelol y S-(-)- β -citronelol. Cada uno de estos materiales por separado o como un par racémico son adecuados para usar como materias primas de fragancia en la presente invención. Sin embargo, el experto en la técnica de fragancias, en la utilización de la presente invención, no debería menospreciar las diferencias olfatorias impartidas por isómeros ópticos individuales, mezclas de isómeros ópticos o mezclas de isómeros de posición. A modo de ejemplo, la carvona, 2-metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexen-1-ona existe como dos isómeros; *d*-carvona y *l*-carvona. La *d*-carvona se encuentra en el aceite de alcaravea y proporciona una fragancia completamente distinta de la *l*-carvona que se encuentra en el aceite de menta verde. Según la presente invención un precursor de acorde que libera *d*-carvona resultará en un aroma o fragancia diferente del que libera la *l*-carvona. Lo mismo se aplica a la *l*-carvona. Además, isómeros tales como los isómeros *cis/trans*, por ejemplo, el nerol (3,7-dimetil-*cis*-2,6-octadien-1-ol) y el geraniol (3,7-dimetil-*trans*-2,6-octadien-1-ol), son muy conocidos por el experto en la técnica de la perfumería y estos dos alcoholes terpénicos, que normalmente se dan como una mezcla, tienen diferentes características de fragancia. Por lo tanto, cuando se formulan materias primas de fragancia que comprenden mezclas de isómeros como, por ejemplo, nerol/geraniol, el formulador debe tener en cuenta también si las diferentes fuentes de materias primas tienen diferentes relaciones de isómeros.

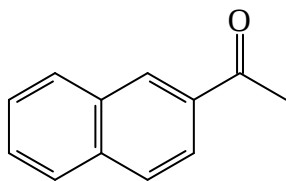
Un ejemplo de un precursor de acorde preferido es 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo que tiene la fórmula:



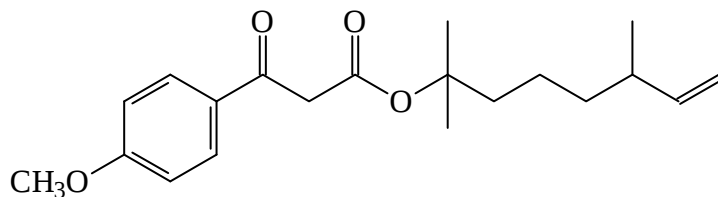
que libera al menos el alcohol materia prima de fragancia, linalol, que tiene la fórmula:



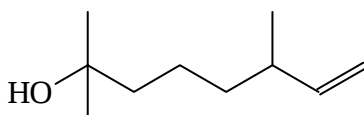
y la cetona materia prima de fragancia, metil-naftil-cetona, que tiene la fórmula:



Un ejemplo adicional de un precursor de acorde preferido incluye 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo que tiene la fórmula:

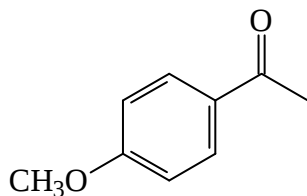


que libera al menos el alcohol materia prima de fragancia, dihidromircenol, que tiene la fórmula:

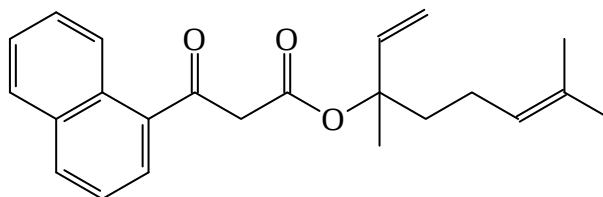


5

y la cetona materia prima de fragancias, metil-4-metoxifenil-cetona, que tiene la fórmula:

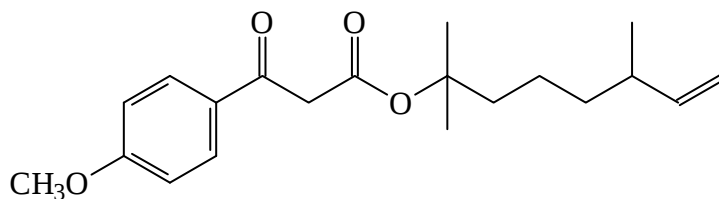


Otros ejemplos no limitativos de precursores de acorde preferidos incluyen 3-(α -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, [(1-naftoil)acetato de linalilo], que tiene la fórmula:



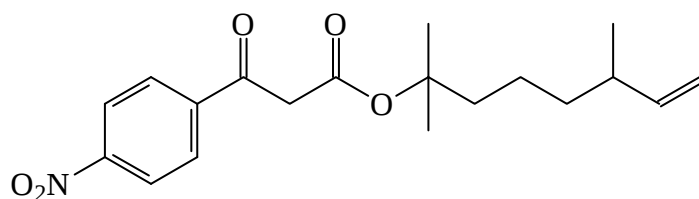
10

3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, [éster de dihidromircenilo del ácido 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propiónico], que tiene la fórmula:

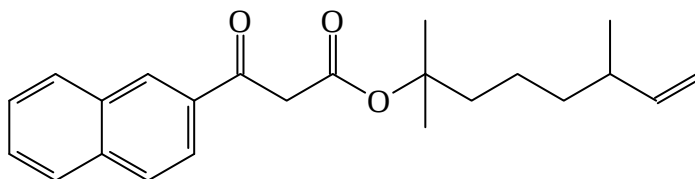


3-(4-nitrofenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, [éster de dihidromircenilo del ácido 3-(4-nitrofenil)-3-oxo-propiónico], que tiene la fórmula:

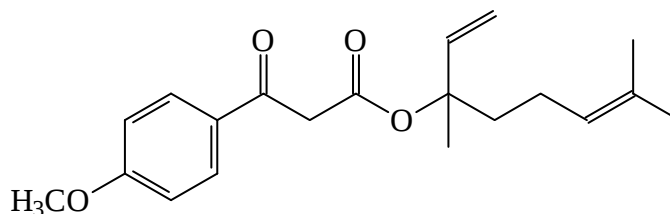
15



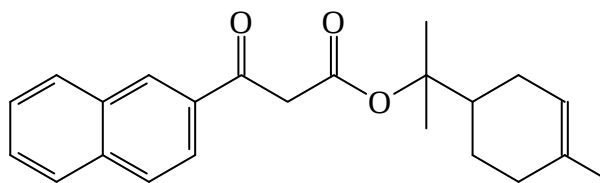
3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, [(2-naftoil)acetato de dihidromircenilo], que tiene la fórmula:



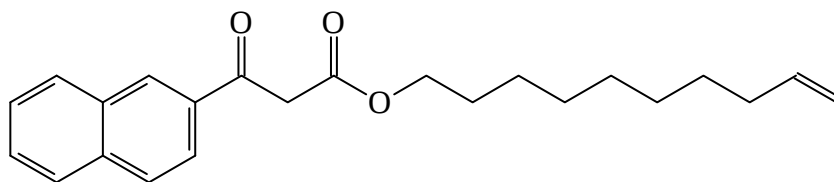
5 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, [éster de linalilo del ácido 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propiónico], que tiene la fórmula:



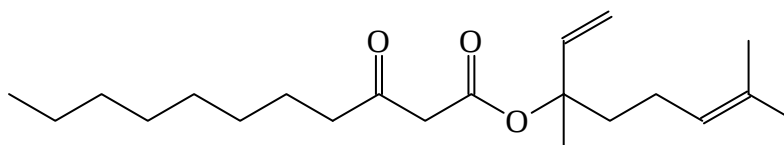
3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de (α,α -4-trimetil-3-ciclohexenil)metilo, [(2-naftoil)acetato de α -terpinilo], que tiene la fórmula:



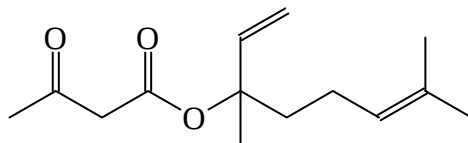
10 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 9-decen-1-ilo, [(2-naftoil)acetato de 9-decen-1-ilo] conocido, de forma alternativa, como 2'-acetonaftona *rosa/va*, que tiene la fórmula:



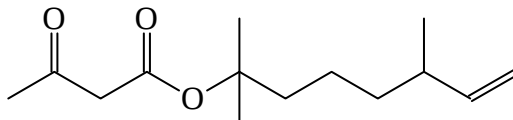
3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, [(nonanoil)acetato de linalilo] conocido, de forma alternativa, como octil [(linalil) α -acetil] cetona, que tiene la fórmula:



3-oxo-butirato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo conocido, de forma alternativa, como acetoato de linalilo, que tiene la fórmula:

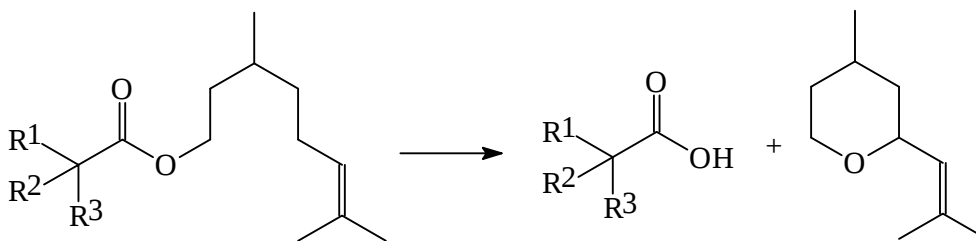


3-oxo-butirato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, [acetoato de dihidromircenilo], que tiene la fórmula:



Ejemplos adicionales de precursores de fragancia preferidos que comprenden los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención incluyen 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de *cis* 3-hexen-1-ilo, 3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-oxo-butirato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-oxo-butirato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2-metilpropionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2,2-dimetilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2-metilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-2,6-octadienilo, 3-heptil-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-2,6-octadienilo, y mezclas de los mismos.

Sin pretender imponer ninguna teoría, el proceso por el cual los precursores de acorde de la presente invención liberan sus materias primas de fragancia no se limita a una vía. De hecho, la misma molécula bajo condiciones idénticas pueden tener varias rutas iguales por las que se liberan el mismo o diferentes compuestos. Por ejemplo, pueden liberarse tanto nerol como geraniol a partir de un éster que se forma sólo a partir de geraniol siempre que, durante el uso, se den las condiciones bajo las cuales puede tener lugar la transformación de geraniol a nerol. Estas condiciones pueden crearse en el interior de la moléculas por parte del formulador o pueden ser proporcionadas por el entorno (es decir, la formulación). Además, durante el proceso de liberación de materias primas de fragancia, tanto la parte ceto como la parte alcohol de los precursores de acorde son capaces de experimentar transformaciones químicas que proporcionan una mezcla de notas de fragancia para ser incluidas en los precursores de acorde originales. Por ejemplo, un éster precursor de acorde que comprende el alcohol materia prima de fragancia citronelol, puede liberar potencialmente una mezcla de óxidos de rosa siguiendo el siguiente esquema:



siempre y cuando, durante el uso, se den las condiciones de cambio de estructura.

El formulador no está limitado al suministro de un tipo de fragancias, por ejemplo, una nota de materia prima de fragancia alta, media, o baja. Puede suministrarse, en su lugar, una mezcla de notas altas, una mezcla de notas altas y medias, o combinaciones cualesquiera de notas altas, medias y bajas en cualquier proporción adecuada.

Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, el experto en la técnica de la preparación de composiciones que contienen fragancia ha clasificado las fragancias en tres tipos en base a su volatilidad relativa; notas altas, medias, y bajas. Además, las fragancias se clasifican según el olor que producen; algunos de estos descriptores son amplios y otros son relativamente específicos. Por ejemplo, "floral" es una expresión que connota olores asociados con flores, mientras que la expresión "lila" es más específica. Los descriptores usados por el experto en la técnica de perfumes y fragancias son, entre otros, "de rosa", "floral", "verde", "cítrico", "especiado", "de miel", y "de almizcle". Las fuentes de estas notas no se limitan a una clase de sustancias químicas; los alcoholes pueden producir aromas "de rosa", "verde", y "de almizcle", mientras que los aromas "de rosa" puede comprender alcoholes, cetonas, terpenos, aldehídos.

Las notas altas, medias, y bajas sirven, cada una de ellas, para un propósito diferente en la mezcla de fragancias y cuando se formulan correctamente producen una composición de "fragancia equilibrada". En base a su volatilidad, estas

notas son descritas por el experto en la técnica como: las notas bajas son las que tienen el aroma más duradero; las notas medias tienen una volatilidad media; y las notas altas son las más volátiles. Las composiciones descritas más adelante en la presente memoria, así como otras escogidas por el formulador, comprenden un sistema de suministro de fragancia que utiliza los precursores de acorde de la presente invención para suministrar satisfactoriamente un perfil de "fragancia equilibrada".

Es reconocido también por el experto en la técnica que los descriptores que se refieren a percepciones estéticas como, por ejemplo, notas "altas", "medias" y "baja" son expresiones relativas. Una materia prima de fragancia clasificada como una nota alta por parte de un formulador generalmente es clasificada dentro de la misma categoría por parte de la mayoría de los perfumeros. Lo mismo sucede con las notas medias y bajas; sin embargo, en ocasiones, un formulador puede clasificar una materia prima de fragancia dada como una nota media en lugar de una nota alta, o viceversa, sin que esto disminuya la utilidad de un compuesto dado o su identidad absoluta. Las notas altas, medias y bajas se combinan ahora de un modo reproducible para producir perfumes, colonias, lociones para después del afeitado, aguas de colonia, etc., para aplicar a la piel, que tienen características de olor únicas y agradables. Pero aparte de esta fragancia agradable, un sistema de suministro de fragancia usado para suministrar un aroma para un artículo para la higiene personal debe satisfacer un número de requisitos técnicos. Debe ser lo bastante fuerte, debe ser persistente y debe retener su "carácter esencial" tras su período de evaporación.

Aparte de los cambios hechos a las moléculas de precursor de acorde para el propósito de modificar los perfiles de fragancia que proporcionan los sistemas de suministro de fragancia de la presente invención, pueden llevarse a cabo modificaciones de estos precursores de acorde para el propósito de aumentar la capacidad de formulación de los materiales. El formulador, seleccionando una unidad R^1 , R^2 , ó R^3 adecuada, o al seleccionar R^4 , R^5 , y R^6 , puede influenciar la medida y la velocidad con la cual el precursor de acorde se deposita sobre el cabello o la piel o el modo en que el sistema de suministro de fragancia se dispersa dentro de una composición.

Los siguientes ejemplos ilustran los β -ceto-ésteres y composiciones que comprenden el sistema de suministro de fragancia de esta invención.

Ejemplo 1

Preparación de 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (101,0 ml de una solución 2,0 M, 0,202 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se coloca en un baño de acetona-hielo seco. Se disuelve acetato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (acetato de linalilo) en la cantidad de (18,66 g, 0,095 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, se agita la mezcla durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 2-naftoilo en la cantidad de (17,43 g, 0,090 moles) disuelto en THF (25 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mezcla se enfría con HCl al 20% (53 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo al 5% disuelto en éter de petróleo) para dar un aceite. La pureza del producto se determina mediante cromatografía de capa fina y análisis GC y la estructura se confirma mediante espectrometría de masa RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplo 2

Preparación de 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo

Se coloca N-Isopropilciclohexilamina (25,00 g, 0,177 moles) y THF en la cantidad de 200 ml en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 1.000 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se coloca en un baño de hielo-metanol enfriado a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su contenido es tratado con *n*-butil-litio en la cantidad de (70,8 ml de una solución 2,50 M, 0,177 moles). La mezcla se agita durante 20 min. y se enfría a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se disuelve acetato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo (acetato de dihidromircenilo) en la cantidad de (17,55 g, 0,089 moles) en THF (10 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, se agita la mezcla durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de *p*-metoxibenzoilo en la cantidad de (15,10 g, 0,090 moles) disuelto en THF (25 ml) durante 30 min. y a continuación se agita durante 1 h. La mezcla se calienta a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se trata con 90 ml de 20% HCl una hora después. La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (100 ml) y agua (200 ml). La capa acuosa se extrae con éter (100 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 100 ml) y salmuera (100 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo al 5% disuelto en éter de petróleo) para dar un aceite. La pureza del producto se determina mediante cromatografía de capa fina y la estructura se confirma mediante RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplo 3Preparación de 3-(4-nitrofenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo

Diisopropilamida de litio (121,0 ml de una solución 2,0 M, 0,243 moles) se coloca en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se coloca en un baño de hielo seco-acetona. Se disuelve acetato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo (22,66 g, 0,114 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 4-nitrobenzoilo (20,00 g, 0,108 moles) disuelto en THF (25 ml) durante 30 min. Se calienta la mezcla a -20 °C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0 °C, la mezcla se enfría con HCl al 20% (70 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO₃ (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO₄ y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ¹H y ¹³C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 4Preparación de 3-(β-naftil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio en la cantidad de (100,0 ml de una solución 2,0 M, 0,201 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78 °C. Se disuelve acetato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo en la cantidad de (18,75 g, 0,095 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, se agita la mezcla durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 2-naftoilo en la cantidad de (17,00 g, 0,089 moles) disuelto en THF (25 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20 °C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0 °C, la mezcla se enfría con HCl al 20% (55 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO₃ (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO₄ y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo al 2% disuelto en éter de petróleo) para dar un aceite. La pureza del producto se determina mediante cromatografía de capa fina y la estructura se confirma mediante RMN de ¹H y ¹³C.

Ejemplo 5Preparación de 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (119,0 ml de una solución 2,0 M, 0,238 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78 °C. Se disuelve acetato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (22,04 g, 0,112 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de *p*-anisoilo (35,00 g, 0,106 moles) disuelta en THF (30 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20 °C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0 °C, la mezcla se enfría con HCl al 20% (80 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO₃ (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO₄ y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ¹H y ¹³C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 6Preparación de 3-(β-naftil)-3-oxo-propionato de (α,α-4-trimetil-3-ciclohexenil)metilo

Se coloca diisopropilamida de litio (171,0 ml de una solución 2,0 M, 0,342 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 1.000 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78 °C. Se disuelve acetato de (α,α-4-trimetil-3-ciclohexenil)metilo (30,00 g, 0,153 moles) en THF (10 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, se agita la mezcla durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 2-naftoilo en la cantidad de (29,00 g, 0,152 moles) disuelto en THF (50 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20 °C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0 °C, la mezcla se enfría con HCl al 20% (105 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO₃ (2 x

100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con de acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un sólido semi-blanco que se tritura en n-pentano frío para dar un polvo blanco que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C NMR consistentes con el producto deseado.

5 Ejemplo 7

Preparación de 3-(α -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (96,3 ml de una solución 2,0 M, 0,193 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78°C . Se disuelve acetato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (17,81 g, 0,091 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 1-naftoilo (16,82 g, 0,086 moles) disuelta en THF (25 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20°C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0°C , la mezcla se enfría con HCl al 20% (53 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 8

20 Preparación de 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de *cis* 3-hexen-1-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (133,0 ml de una solución 2,0 M, 0,266 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78°C . Se disuelve acetato de *cis* 3-hexenilo (17,80 g, 0,125 moles) en THF (10 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, se agita la mezcla durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 2-naftoilo (22,51 g, 0,118 moles) disuelto en THF (30 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20°C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0°C , la mezcla se enfría con HCl al 20% (70 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 9

35 Preparación de 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 9-decen-1-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (79,8 ml de una solución 2,0 M, 0,160 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78°C . Se disuelve acetato de 9-decen-1-ilo (14,91 g, 0,075 moles) en THF (5 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de 2-naftoilo (13,80 g, 0,071 moles) disuelta en THF (25 ml) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20°C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0°C , la mezcla se enfría con HCl al 20% (47 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 10

Preparación de 3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (133,7 ml de una solución 2,0 M, 0,267 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78°C . Se disuelve acetato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (24,73 g, 0,126 moles) en THF (40 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de nonanoilo (21,88 g, 0,119 moles) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20°C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0°C , la mezcla se enfría con HCl al 20% (60 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que

contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 11

Preparación de 3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo

Se coloca diisopropilamida de litio (75,7 ml de una solución 2,0 M, 0,151 moles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un agitador magnético, termómetro interno, entrada de argón, y embudo de adición. El matraz se enfría a -78°C . Se disuelve acetato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo (14,14 g, 0,071 moles) en THF (20 ml) y la solución resultante se añade al matraz durante 45 min. Cuando se ha completado la adición, la mezcla se agita durante 15 min. adicionales antes de tratarla con una solución de cloruro de nonanoilo (12,38 g, 0,067 moles) durante 30 min. La mezcla se calienta a -20°C y se agita a esa temperatura durante 18 h. Tras calentar a 0°C , la mezcla se enfría con HCl al 20% (55 ml). La mezcla se vierte en un embudo de separación que contiene éter (150 ml) y agua (250 ml). La capa acuosa se extrae con éter (150 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavan con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 100 ml), agua (2 x 150 ml) y salmuera (150 ml), se secan sobre MgSO_4 y se filtran. El disolvente se elimina en evaporador rotatorio para dar un aceite naranja/rojo. El aceite se purifica mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo/éter de petróleo al 2%) para dar un aceite incoloro que tiene espectros RMN de ^1H y ^{13}C consistentes con el producto deseado.

Ejemplo 12

Preparación de 3-oxo-butirato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se calienta una mezcla de linalol (100 g, 0,648 moles) y 4-dimetilaminopiridina (0,40 g, 3,20 mmoles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un condensador, entrada de argón, embudo de adición, agitador magnético y termómetro interno a 55°C . Se añade diceteno (54,50 g, 0,648 moles) gota a gota en el transcurso de 30 min. La reacción de mezcla es ligeramente exotérmica y pasa de amarillo a rojo durante dicho intervalo de tiempo. Después de agitar una hora adicional a 50°C , la mezcla se enfría a temperatura ambiente. En este momento, el análisis RMN indica que la reacción se ha completado. El material de este lote se transporta a la siguiente etapa. La purificación de una etapa anterior a partir de esta ruta mediante cromatografía en columna rápida (elución con diclorometano) da el producto deseado con un rendimiento del 92% y prácticamente incoloro.

Ejemplo 13

Preparación de 3-oxo-butirato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo

Se calienta una mezcla de dihidromircenol (37,88 g, 0,240 moles) y 4-dimetilaminopiridina (0,16 g, 1,30 mmoles) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 ml equipado con un condensador, entrada de argón, embudo de adición, agitador magnético y termómetro interno a $50-60^\circ\text{C}$. Se añade diceteno (20,16 g, 0,240 moles) gota a gota en el transcurso de 15 min. La reacción de mezcla es ligeramente exotérmica y pasa de amarillo a rojo durante dicho intervalo de tiempo. Después de agitar una hora adicional a 50°C , la mezcla se enfría a temperatura ambiente. En este momento, el análisis RMN indica que la reacción se ha completado. La purificación de la mezcla de producto mediante cromatografía en columna rápida (elución con diclorometano) da el producto deseado con un rendimiento del 95% como un aceite prácticamente incoloro.

Ejemplo 14

Preparación de 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se coloca 3-oxo-butirato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo bruto (154,51 g, 0,648 moles) mencionado anteriormente en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 3.000 ml equipado con un condensador, entrada de argón, embudo de adición, agitador magnético y termómetro interno. El contenido se disuelve en 350 ml de diclorometano y se trata con hidróxido cálcico en polvo (50,44 g, 0,681 moles). La mezcla se agita a 30°C durante 30 min. y a continuación se calienta a 40°C . Se añade cloruro de 2-naftoilo (142,12 g, 0,746 moles) disuelto en 20 ml de diclorometano gota a gota durante 15 min. Se continúa calentando la mezcla a esta temperatura durante 1 h. Se añade cloruro de amonio (36,41 g, 0,681 moles) disuelto en 250 ml de agua a la mezcla de reacción y el pH se ajusta a ~ 9 con hidróxido amónico al 28%. Tras agitar 30 min. a 35°C se ajusta el pH a ~ 1 con HCl al 20%. Se transfiere la mezcla a un embudo de separación que contiene éter de dietilo (500 ml) y agua (500 ml). Se separan las capas y la fase orgánica se lava con solución saturada de NaHCO_3 (2 x 500 ml), se seca sobre MgSO_4 , se filtra y se concentra en evaporador rotatorio para dar un aceite amarillo rojo. En este momento precipita un sólido ligeramente amarillo desde la mezcla. Se añade un volumen igual de hexano y se recoge el producto sólido mediante filtración y se seca. El análisis RMN indica que el producto sólido es ácido 2-naftoico. Se concentra el eluyente de nuevo en evaporador rotatorio para dar un aceite rojo. Se recoge el aceite en un volumen igual de diclorometano, se pasa a través de un tapón de gel de sílice (400 g) y se eluye con diclorometano. Se concentra la mezcla en evaporador rotatorio y se depura mediante destilación Kugelrohr.

(40 °C, 13,3 Pa (0,10 mm Hg), 30 min.) para dar 173,26 g (76,3%) del producto como un aceite rojo; este producto es una mezcla de una relación molar 1:10 de acetoato de linalilo a (2-naftoil)acetato de linalilo. Se purifica una parte de este material mediante cromatografía de columna (elución con acetato de etilo al 2,5% en hexano) para dar el producto deseado como un aceite amarillo claro.

5 Ejemplo 15

Preparación de 3-(β-naftil)-3-oxo-2,2-dimetilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se colocan hidruro de sodio (2,30 g, 0,057 moles, 60%) y tetrahidrofurano (50 ml) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml equipado con un agitador magnético, baño de hielo, embudo de adición, termómetro interno y entrada de argón. Se enfría el contenido del matraz a 0 °C. Se añade 3-(β-naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (8,94 g, 0,025 moles) disuelto en 50 ml de tetrahidrofurano gota a gota al matraz durante 30 min. Durante la adición, la mezcla se transforma en gas. Tras agitar durante 1 h, se añade yoduro de metilo (7,24 g, 0,051 moles) a la mezcla de reacción. Se continúa la agitación durante 2 h a 0 °C y después a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla se neutraliza con HCl al 20% y se extrae con éter de dietilo. Se lavan las capas orgánicas con solución saturada de NaHCO₃, agua, se secan sobre MgSO₄, se filtran, se concentra en evaporador rotatorio y se purifica mediante cromatografía en columna rápida para dar el compuesto deseado. Se confirma la estructura mediante RMN de ¹H y ¹³C.

Ejemplo 16

Preparación de 3-(β-naftil)-3-oxo-2-metilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Se colocan hidruro de sodio (3,92 g, 0,098 moles, 60%) y tetrahidrofurano (100 ml) en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml equipado con un agitador magnético, baño de hielo, embudo de adición, termómetro interno y entrada de argón. El contenido del matraz se enfría a 0 °C. Se añade 3-(β-naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (15,28 g, 0,044 moles) disuelto en 50 ml de tetrahidrofurano gota a gota al matraz durante 30 min. Durante la adición, la mezcla se transforma en gas. Tras agitar durante 1 h, se añade yoduro de metilo (10,65 g, 0,075 moles) a la mezcla de reacción. Se continúa la agitación durante 2 h a 0 °C y después a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla se neutraliza con HCl al 20% y se extrae con éter de dietilo. Se lavan las capas orgánicas con solución saturada de NaHCO₃, agua, se secan sobre MgSO₄, se filtran, se concentra en evaporador rotatorio y se purifica mediante cromatografía en columna rápida para dar el compuesto deseado. Se confirma la estructura mediante RMN de ¹H y ¹³C.

Ejemplo 17

Preparación de 3-(hexil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

3-oxo-butorato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (30,00 g, 0,126 moles), diclorometano (50 ml) y metil-etil-cetona (10 ml) se combinan en un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con un termómetro interno, embudo de adición, condensador y entrada de argón. Se añade hidróxido cálcico (9,80 g, 0,132 moles, en polvo) al matraz y la suspensión acuosa se agita durante 1 h. Se añade cloruro de heptanoilo (17,84 g, 0,120 moles) en 10 ml de diclorometano durante 15 min. para mantener la temperatura de reacción entre 35-40 °C. La reacción continúa agitándose a 35-40 °C durante 2 h. Se añade cloruro de amonio (7,06 g, 0,132 moles) disuelto en 20 ml de agua al matraz. Al cabo de 20 min., se añade hidróxido amónico concentrado a la mezcla para ajustar el pH a ~9,0. Al cabo de 1 h, se añade solución de HCl al 20% para reducir el pH a ~1,0. Al cabo de 1 h, se vierte la mezcla a 300 ml de diclorometano. Se separan las capas y se extrae la fase acuosa con 100 ml de diclorometano. Se lavan las capas orgánicas combinadas con solución saturada de NaHCO₃, agua, se secan sobre MgSO₄, se filtran, se concentra en evaporador rotatorio y se purifica mediante cromatografía en columna rápida para dar el compuesto deseado. Se confirma la estructura mediante RMN de ¹H y ¹³C.

Ejemplo 18

Preparación de 3-oxo-2-bencilbutorato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo

Carbonato de potasio (3,92 g, 0,028 moles), 3-oxo-butorato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo (4,80 g, 0,030 moles), cloruro de bencilo (4,80 g, 0,038 moles) y acetona (15 ml) se colocan en un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador magnético, condensador y entrada de argón. La mezcla se calienta a reflujo durante 18 h. La mezcla enfriada se filtra y concentra en evaporador rotatorio. El aceite resultante se purifica sobre gel de sílice para dar el compuesto deseado. La estructura se confirma mediante cromatografía de capa fina y RMN de ¹H y ¹³C.

50 Lociones para acondicionado de la piel

Un ejemplo de una composición para el cuidado de la piel de la presente invención comprende un éster que tiene un número total de átomos de carbono en exceso de aproximadamente 28, por ejemplo laurato de laurilo, miristato de laurilo, miristato de miristilo, caprato de behenilo, palmitato de cetearilo, estearato de behenilo, más preferiblemente palmitato de cetearilo y estearato de cetilo.

Las presentes composiciones, además de los ésteres descritos anteriormente en la presente memoria, contienen un material emoliente en una cantidad tal que la cantidad de éster más emoliente es de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 25% de la composición total, preferiblemente de aproximadamente 4% a aproximadamente 18%. Una función del emoliente es asegurar que el éster se plastifique lo suficientemente como para permitir que éste se encuentre en estado pelicular sobre la piel. El emoliente en las presentes composiciones es seleccionado del grupo que consiste en alcoholes grasos, ésteres que tienen menos de aproximadamente 24 átomos de carbono en total (p. ej., palmitato de isopropilo), ésteres de cadena ramificada que tienen más de aproximadamente 24 átomos de carbono en total (p. ej., octonato de cetearilo), escualano, parafinas líquidas o sólidas, mezclas de ácidos grasos y escualano, mezcla de ácidos grasos y parafinas líquidas o sólidas, y mezclas de los mismos. Los ésteres mencionados anteriormente, los que tienen menos de 24 átomos de carbono o ramificados y con más de 24 átomos de carbono, si se usan como un emoliente, deberían usarse preferiblemente en una cantidad igual a aproximadamente un tercio del éster de cadena larga. El emoliente particular seleccionado depende en parte del éster seleccionado en particular puesto que se desea una plastificación adecuada, como se ha indicado anteriormente en la presente memoria. El emoliente para los ésteres que tienen más de 28 átomos de carbono es preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en escualano, parafinas líquidas o sólidas y mezclas de alcoholes grasos con escualano o parafinas. Alcoholes grasos y ácidos grasos típicos útiles en las presentes composiciones incluyen los que tienen de 12-22 átomos de carbono como, por ejemplo, el alcohol cetílico, alcohol mirístico, alcohol estearílico, ácido esteárico y ácido palmítico. Las parafinas incluyen, por ejemplo, aceite mineral, vaselina y cera de parafina. Es preferido usar agua destilada en las presentes composiciones.

Componentes opcionales

Componentes de la fase oleosa

Además de los ésteres de cadena larga, emolientes y emulsionantes descritos anteriormente, la fase oleosa de las presentes composiciones puede contener una diversidad de materiales incluyendo:

- (a) Ésteres que no satisfacen los requerimientos para el éster de cadena larga y que no están presentes como emolientes, como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, por ejemplo, oleato de oleilo, isostearato de isoestearilo, lanolato de isopropilo, miristato de isopropilo, estearato de butilo, lactato de miristilo y palmitato de 2-etilhexilo;
- (b) Aceites como, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de jojoba, aceite de algodón, aceite de cacahuete y aceite de sésamo;
- (c) Ceras como, por ejemplo, cera de ceresina, cera de carnuba, cera de abeja y cera de ricino;
- (d) Lanolina, sus derivados y componentes como, por ejemplo, lanolina acetilada, alcoholes de lanolina y ácidos grasos de lanolina. Los ácidos grasos de lanolina se describen en la patente de Estados Unidos con n.º de ref. 29.814, concedida el 24 de octubre de 1978 a W. E. Snyder.
- (e) Polialquilenos como, por ejemplo, poliisobuteno y polietileno hidrogenados; y
- (f) Esteroles como, por ejemplo, colesterol y fitosterol.

Estos materiales opcionales en fase oleosa pueden comprender hasta aproximadamente 80% de la fase oleosa, preferiblemente hasta aproximadamente 35%. Cuando se usan a estos niveles, los componentes opcionales no comprometen la naturaleza oclusiva de las composiciones y contribuyen a la eficacia cosmética total de la composición.

Componentes de la fase acuosa

La fase acuosa de las composiciones puede contener muchos materiales diferentes incluyendo:

- (a) Humectantes como, por ejemplo, sorbitol, glicerina, propilenglicol, glucosa alcoxilada y hexanotriol a un nivel de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%.
- (b) Agentes espesantes como, por ejemplo, polímeros de tipo carboxivinilo, etilcelulosa, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, gomas vegetales y arcillas como, por ejemplo, Veegum. RTM. (aluminosilicato de magnesio, R. T. Vanderbilt, Inc.) a un nivel de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 6%;
- (c) Proteínas y polipéptidos a un nivel de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 3%;
- (d) Conservantes como, por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, propilo y butilo del ácido hidroxibenzoico (parabenos-Mallinckrodt Chemical Corporation) EDTA e imidazolidinil urea (Germall 115-Sutton Laboratories) a un nivel de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 2,5%; y

- (e) Un agente alcalino como, por ejemplo, hidróxido sódico para neutralizar, si se desea, parte de los ácidos grasos o del espesante que puedan estar presentes.

Todos los porcentajes de estos componentes adicionales de la fase acuosa son de la composición total.

- 5 Las presentes composiciones pueden contener también agentes adecuados para fines estéticos como, por ejemplo, tintes. Las composiciones de la presente invención están preferiblemente prácticamente exentas de materiales que afectan negativamente a su rendimiento. Por lo tanto, componentes como los polietilenglicoles están preferiblemente presentes solo a niveles inferiores a aproximadamente 1% de la composición total. El pH de las presentes composiciones está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 7,5-10.

Método de fabricación

- 10 Las composiciones de la presente invención generalmente tienen una consistencia de loción y pueden estar en forma de emulsiones aceite/agua o emulsiones agua/aceite siendo preferido el primer tipo debido a sus propiedades cosméticas más agradables. Las composiciones de la presente invención se preparan preferiblemente por el método que comprende las etapas de;

- a) preparar la fase oleosa;
15 b) preparar la fase acuosa; y
c) añadir la fase oleosa a la fase acuosa.

- 20 La etapa (a) se lleva a cabo calentando los materiales de la fase oleosa hasta una temperatura de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 100 °C. La etapa (b) se lleva a cabo calentando los materiales de la fase acuosa hasta una temperatura aproximadamente igual a la de la fase oleosa. La emulsión se forma añadiendo lentamente la fase oleosa preparada en la etapas (a) a la fase acuosa preparada en la etapas (b) con agitación. Los precursores de acorde que comprenden los sistemas de suministro de fragancia u otros ingredientes pueden añadirse a la fase en la que son solubles antes de mezclar las dos fases o de añadir directamente a las fases acuosa y oleosa mezcladas.

- 25 Además de las composiciones que contienen fragancias para usar en la piel humana los precursores de acorde de la presente invención son también adecuados para usar en cualquier aplicación de control de olor o mediadora de fragancia. Un ejemplo de esta capacidad de control del olor son artículos de tierra para animales y para el control del olor útiles para recubrir las jaulas, establos, y otras áreas habitadas por animales domésticos. Por ejemplo, US-5.339.769 Toth y col., concedida el 23 de agosto de 1994 describe un proceso para preparar una composición absorbente que puede acoger bien los materiales precursores de acorde de la presente invención.

- 30 Un ejemplo de un material para usar como tierra para animales que comprende los precursores de acorde de la presente invención puede formarse mediante el proceso siguiente.

- 35 Un granulador de lecho fluido de tipo Glatt se carga con 1.0000 g de arcilla de tipo bentonita (teniendo el 90% de las partículas un tamaño superior a 420 micrómetros) y 10 g de un éter de celulosa (Methocel™ K15M Premium, un éter de celulosa que tiene una viscosidad de 15.000 centipoise (cps) como una solución acuosa al 2%). Se inicia el granulador y la temperatura del producto se lleva a aproximadamente 40 °C (temperatura de salida). Cuando la temperatura de salida alcanza aproximadamente 40 °C, se pulveriza agua atomizada sobre los polvos que se mueven en el interior del granulador. Durante el proceso de granulación, la temperatura del aire de entrada se mantiene de 70 °C a 80 °C; la presión de atomización del aire es 0,19-0,24 MPa (28-35 psi); y el ciclo de pulverización es de 45 segundos con un tiempo de agitación de 15 segundos.

- 40 El aglomerado de arcilla/éter de celulosa se hincha a lo largo del tiempo. El agua hidrata el polímero de éter de celulosa que produce adhesión para formar el gránulo. En este momento, es más ventajoso introducir los materiales precursores de acorde y otras fragancias estéticas. La formación del gránulo facilita la agregación de las partículas de tamaño pequeño del sustrato inerte, p. ej., las partículas de arcilla de aproximadamente 50 a 600 micrómetros. La formación de un gránulo reduce significativamente la presencia de polvo en el producto final mientras que la tierra forma un aglomerado cuando se humedece.

- 45 En una realización alternativa de la mezcla de artículos de caja de tierra de tipo arcilla/precursor de acorde, cuando se han formado las partículas de arcilla, una solución concentrada, o una mezcla con base de alcohol que actúa como vehículo de los precursores de acorde, puede suministrarse a la superficie del gránulo mediante un medio adecuado.

- 50 Se prepara una composición para el aseo personal combinando los siguientes ingredientes usando técnicas de mezclado de tipo convencional.

Tabla V

Peso (%)				
Ingredientes	19	20	21	22
Fase A				
Agua	c.s. 100	c.s. 100	c.s. 100	c.s. 100
DTA disódico	0,100	0,100	0,100	0,100
Glicerina	4,00	4,00	4,00	4,00
Metilparabeno	0,200	0,200	0,200	0,200
Polímero cruzado de alquilo C ₁₀ -C ₃₀ acrilato ¹	0,150	0,150	0,150	0,150
Carbómero 954 ²	0,250	0,250	0,250	0,250
Fase B				
Ácido esteárico	0,110	0,110	0,110	0,110
Alcohol estearílico	0,875	0,875	0,875	0,875
Alcohol cetílico	0,875	0,875	0,875	0,875
Propilparabeno	0,150	0,150	0,150	0,150
Steareth-2	--	0,25	0,25	0,25
Steareth-21	--	0,50	0,50	0,50
Fase C				
Hidróxido sódico ³	0,130	0,130	0,130	0,130
Fase D				
Sebacato de diisopropilo	1,50	1,50	1,50	1,50
Isohexadecano	5,00	2,00	5,00	5,00
Aceite mineral ⁴	--	5,00	--	--
Fase E				
Fenoxietanol	0,5	0,5	--	0,5
Precursor de acorde ⁵	1,5	1,5	--	--
Precursor de acorde ⁶	--	--	2,20	1,5
Fase F				
Glucosamida	0,96	0,96	0,96	0,96

1. Comercializada como Pemulen® de B. F. Goodrich Corporation.

2. Comercializada como Carbomer® 954 de B. F. Goodrich Corporation.

5 3. Como una solución acuosa al 50%.

4. Aceite mineral ligero comercializado como Drakeol 5 de Penreco, Dickenson, TX, EE.UU.

5. Precursor de acorde según el Ejemplo 1.

6. Precursor de acorde según el Ejemplo 9.

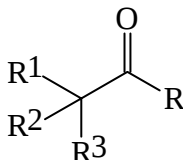
5 Los ejemplos anteriores 19-22 pueden prepararse adecuadamente como sigue. En un recipiente adecuado, los ingredientes de la fase A se mezclan a temperatura ambiente para formar una dispersión y se calientan con agitación a 70-80 °C. En un recipiente aparte se calientan los ingredientes de la fase B con agitación a 70-80 °C. A continuación se añade la fase B a la fase A con mezclado para formar la emulsión. A continuación se añade la fase C para neutralizar la composición. Los ingredientes de la fase D se añaden con mezclado, seguido de enfriamiento a 45-50 °C. A continuación se añaden los ingredientes de la fase E con agitación, seguido de enfriamiento a 40 °C. La fase F se calienta con mezclado a 40 °C y se añade a la emulsión, que se enfría a temperatura ambiente. La composición limpiadora resultante es útil para limpiar la piel. La emulsión desemulsifica al entrar en contacto con la piel.

10

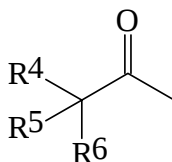
REIVINDICACIONES

1. Una composición para el aseo personal aplicada a la piel que tiene una mayor retención de fragancia y longevidad de fragancia, que comprende:

a) de 1% a 5% en peso, de un β -cetoéster que tiene la fórmula:

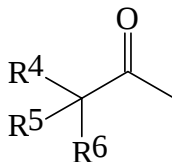


- 5 en la que R es alcoxi derivado de un alcohol materia prima de fragancia; R^1 , R^2 , y R^3 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquino C_2-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquino C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquinarilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido, arilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido, alquinoxio C_2-C_{20} sustituido o no sustituido, alquinoxialquilo C_3-C_{20} sustituido o no sustituido, alquinarilo C_7-C_{20} sustituido o no sustituido, alquinoxiarilo C_6-C_{20} sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos; con la condición de que al menos un R^1 , R^2 , y R^3 sea una unidad que tiene la fórmula:



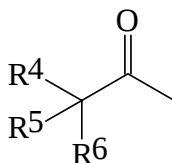
- 15 en la que R^4 , R^5 , y R^6 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquilo C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquilo C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alcoxi lineal C_1-C_{30} sustituido o no sustituido, alcoxi C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alcoxi C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alqueno C_2-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alqueno C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_3-C_{30} cíclico sustituido o no sustituido, alquino C_2-C_{30} lineal sustituido o no sustituido, alquino C_3-C_{30} ramificado sustituido o no sustituido, alquinarilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido; ó R^4 , R^5 , y R^6 pueden juntarse para formar arilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido; y mezclas de los mismos;
- 20
- b) al menos 0,01% en peso, de uno o más ingredientes adyuvantes seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, emolientes, bactericidas, agentes gelificantes, desecantes, propelentes, tintes, colorantes, bases para ungüento, lanolina, antitranspirantes, aceite mineral, talco, materiales abrasivos, abrillantadores ópticos, agentes estabilizadores de fase, materiales absorbentes, y mezclas de los mismos; y
- 25
- c) el resto los vehículos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que R^1 tiene la fórmula:



- 30 R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son cada uno hidrógeno; y R^6 es hidrógeno, alquilo lineal C_1-C_{16} sustituido o no sustituido, alquilo ramificado C_3-C_{16} sustituido o no sustituido, y mezclas de los mismos.

3. Una composición según la reivindicación 1, en la que R^1 tiene la fórmula:



R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno, R^4 , R^5 y R^6 se juntan para formar fenilo C_6-C_{30} sustituido o no sustituido, naftilo, y mezclas de los mismos.

4. Una composición según la reivindicación 1, en la que dicho β -cetoéster se selecciona del grupo que consiste en 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-(4-nitrofenil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-(4-metoxifenil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de (α,α -4-trimetil-3-ciclohexenil)metilo, 3-(α -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de cis 3-hexen-1-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 9-decen-1-ilo, 3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(nonanil)-3-oxo-propionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-oxo-butirato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-oxo-butirato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2-metilpropionato de 2,6-dimetil-7-octen-2-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2,2-dimetilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-2-metilpropionato de 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ilo, 3-(β -naftil)-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-2,6-octadienilo, 3-heptil-3-oxo-propionato de 3,7-dimetil-2,6-octadienilo, y mezclas de los mismos.
5. Una composición según la reivindicación 1, en la que los ingredientes adyuvantes se seleccionan del grupo que consiste en dispersantes, enzimas, tintes, perfumes, colorantes, sales de carga, hidrótrofos, fluorescentes, acondicionadores de tejidos, lanolina, tensioactivos hidrolizables, conservantes, antioxidantes, quelantes, estabilizantes, agentes antiencogimiento, germicidas, fungicidas, agentes anticorrosión, sustancias farmacéuticamente activas, y mezclas de los mismos.
6. Un método para el aseo personal y para proporcionar a la piel o al cabello humano ventajas de fragancia extendidas que comprende la etapa de poner en contacto la piel o el cabello humano con una composición según la reivindicación 1.