



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 159 933**

⑤① Int. Cl.⁷: C11B 9/00
A61K 7/46

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98900920.4**
⑧⑥ Fecha de presentación: **20.01.1998**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1 007 610**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2000**

⑤④ Título: **Mezclas de almizcles macrocíclicos.**

③⑩ Prioridad: **24.01.1997 EP 97300457**
13.06.1997 EP 97304146
23.06.1997 EP 97304402
01.08.1997 EP 97305835

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.10.2001

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.10.2001

⑦③ Titular/es: **QUEST INTERNATIONAL B.V.**
Huizerstraatweg 28
1411 GP Naarden, NL

⑦② Inventor/es:
Weerd, Antonius Johannes Albertus van der y
Payne, Ian Michael

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

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).

DESCRIPCION

Mezclas de almizcles macrocíclicos.

5 La invención se refiere a mezclas de almizcle macrocíclico y a su uso como materiales de perfume para la aplicación a diversos sustratos, tales como fibras textiles.

10 Las fragancias de almizcle son bien conocidas y usadas abundantemente en ingredientes de perfume en perfumes para una amplia gama de productos. Los perfumes para aplicar en detergentes para la colada, suavizantes de tejidos, acondicionadores de aclarado y otros productos destinados a usar en fibras textiles contienen principalmente fragancias de almizcle de la clase de los almizcles policíclicos. Ejemplos bien conocidos de este tipo se comercializan con diversos nombres comerciales como Extralide, Tonalid, Traseolide, Galaxolide y similares.

15 Una característica importante de los ingredientes de perfume para usar en perfumes para la aplicación en detergentes para la colada, suavizantes de tejido y compuestos similares es su sustantividad hacia las fibras, es decir, su capacidad para unirse a la fibra textil en lugar de eliminarse con el agua de lavado o de aclarado o evaporarse en una secadora de la colada. Los perfumes con buena sustantividad hacia las fibras pueden aportar a la colada un perfume perceptible durante días o semanas después de haber lavado y secado las prendas, mientras que los perfumes menos sustantivos pueden ser inapreciables después de
20 unas pocas horas.

Otra característica importante de los ingredientes de perfume en general y de los que se usan en detergencia en particular, es su biodegradabilidad. Una buena biodegradabilidad de los ingredientes de perfume impide su acumulación indeseada en el medio ambiente.
25

Aunque los almizcles policíclicos se usan ampliamente en perfumes para productos usados para el tratamiento de la colada, su sustantividad hacia las fibras comparada con otros ingredientes de perfume es variable, algunos se han catalogado como buenos y otros como razonables o simplemente moderados.

30 Los almizcles macrocíclicos también son conocidos desde hace tiempo en perfumería; ejemplos bien conocidos de esta clase de ingredientes de perfume son ciclohexadecanona, hexadecanolida, ciclopentadecanona, pentadecanolida y diversos análogos de los mismos insaturados y/o sustituidos con metilo. Hasta ahora, la aplicación de estos compuestos ha quedado en su mayoría confinada a la denominada "perfumería selecta", es decir, perfumes para aplicación directa sobre la piel o para usar en un producto
35 cosmético. Muchas aplicaciones de este área no demandan una sustantividad particular, es decir, resistencia a eliminarse por lavado o aclarado, aunque para algunos, tales como los productos para el cuidado del cabello, sería una ventaja característica. La sustantividad hacia las fibras de los almizcles macrocíclicos también varía con el compuesto: en algunos se cataloga como razonable, siendo en la mayoría de ellos simplemente moderada. Por otro lado, los almizcles macrocíclicos son fácilmente biodegradables.
40

El almizcle macrocíclico ciclopentadecanona también se conoce por el documento JP 03170403A por ser de utilidad en una composición repelente de animales.

45 Se ha encontrado ahora que las mezclas de al menos dos de los almizcles macrocíclicos, hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida poseen sustantividad hacia sustratos celulósicos y proteínáceos, que es comparable a la de la mayoría de los almizcles policíclicos y al menos tan buena como, aunque en la mayoría de los casos mejor que, la sustantividad de los componentes por separado, hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida hacia tales sustratos. Así, tales mezclas de al menos dos de hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida son ingredientes de perfumes muy adecuados para
50 tratar fibras proteínáceas o celulósicas, tales como el cabello, la lana y el algodón o para lavar o aclarar la piel.

Por tanto, la invención proporciona un procedimiento para tratar la piel, el cabello o fibras textiles, caracterizado porque se aplica a dicha piel, cabello o fibras textiles una mezcla de al menos dos de los
55 almizcles macrocíclicos hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida. Tales mezclas se denominan en la presente memoria en lo sucesivo "mezclas de almizcle". Las mezclas de almizcle preferidas son mezclas de hexadecanolida y ciclopentadecanona y, opcionalmente pentadecanolida. Son particularmente preferidas las mezclas de hexadecanolida y ciclopentadecanona. Los productos para tratar la piel son, por ejemplo, productos de baño y de ducha, jabones para lavar la cara y similares. Los productos para tratar el cabello son, por ejemplo, champús, acondicionadores de aclarado del cabello y similares.
60 Los productos para tratar fibras textiles como la colada, prendas, telas y similares, son detergentes de la colada, suavizantes de telas, acondicionadores para el aclarado, pulverizadores de telas, auxiliares de

planchado y productos similares, destinados para tratar las prendas, telas y similares y denominados en lo sucesivo en conjunto "productos de tratamiento de fibras". Los productos de tratamiento de fibras preferidos son aquellos que se destinan a tratar algodón, lana y nylon, más particularmente, para tratar algodón.

5

Las mezclas de almizcle según la invención pueden incorporarse como tales en los productos. Sin embargo, preferiblemente, éstas forman parte de un perfume completo que, aparte del olor a almizcle, imparte muchas otras propiedades olfativas deseables al producto. En tales perfumes, las mezclas de almizcle se combinan con muchos otros ingredientes de perfume conocidos en la técnica para obtener un olor total armonioso, del cual el almizcle es uno de los aspectos.

10

Así, la invención también proporciona perfumes que comprenden las mezclas de almizcle según la invención. Puesto que estas mezclas de almizcles macrocíclicos son fácilmente biodegradables y tienen una sustantividad igual a la de los almizcles policíclicos bien conocidos, pueden reemplazar en parte o en su totalidad a los almizcles policíclicos en tales perfumes. Por tanto, los perfumes que contienen las mezclas de almizcles macrocíclicos según la invención, pero que no contienen ningún almizcle policíclico son realizaciones específicas de la invención. Otras realizaciones de la invención son perfumes que contienen las mezclas de almizcle junto con cantidades de almizcles policíclicos menores que las que se usarían en caso contrario en tales perfumes.

15

Además, la invención proporciona mezclas de hexadecanolida con uno o ambos de ciclopentadecanona y pentadecanolida. Se conocen en la técnica mezclas de pentadecanolida y ciclopentadecanona como productos de reacción de reacciones del tipo Bayer-Villiger porque convierten ciclopentadecanona en pentadecanolida, véanse los documentos JP-A-04/001189 y JP-A-63/230685. Sin embargo, tales mezclas no se han descrito como adecuadas para perfumería sin separar la pentadecanolida deseada. Las mezclas de almizcle de hexadecanolida y uno cualquiera de ciclopentadecanona o pentadecanolida o ambos son nuevas. Se prefieren las mezclas de hexadecanolida y ciclopentadecanona y, opcionalmente pentadecanolida. Son particularmente preferidas las mezclas de hexadecanolida y ciclopentadecanona.

20

Las mezclas de almizcle según la invención contienen preferiblemente como máximo un 90 % en peso de cada uno de los componentes. Así, si están formadas por dos componentes, las mezclas contienen preferiblemente 10 a 90 % p/p de cada uno. Más preferiblemente, contienen como máximo un 80 % p/p de cada uno de los componentes, que para mezclas de dos componentes significa 20 a 80 % de cada uno. Lo más preferible, las mezclas contienen como máximo un 70 % de cada uno de los componentes. Son particularmente preferidas las mezclas de almizcle que contienen al menos hexadecanolida y ciclopentadecanona, cada una en una cantidad de 70 a 30 % en peso.

25

La sustantividad se evaluó de forma olfativa por un grupo de expertos después de tratar las muestras de sustrato con un producto perfumado, como un suavizante de telas para telas de algodón o un champú para el cabello, que contenían las mezclas de almizcle según la invención u otras fragancias de almizcle a efectos de comparación, de acuerdo con procedimientos convencionales descritos más adelante. Así, la evaluación es esencialmente una medida de la intensidad del olor relativo. Se sabe que la intensidad del olor percibido de mezclas de ingredientes de perfume cuando se evalúan como tales es, por lo general, menor que la suma de los olores percibidos de los componentes. Así, sería de esperar que la intensidad de olor percibido de una mezcla 1:1 de 2 de los componentes de las mezclas de almizcle según la invención sería menor que la suma de las intensidades de los componentes por separado, es decir, en tales mezclas, se encuentra generalmente una supresión de olor. En contradicción con esta afirmación, la intensidad de olor percibido sobre sustratos tratados con las mezclas de almizcle según la invención es al menos igual, aunque en la mayoría de los casos mayor que la intensidad percibida de sustrato tratado con cantidades iguales de los componentes por separado.

30

35

Otros ingredientes de perfume que pueden combinarse de forma ventajosa con las mezclas de almizcle según la invención en un perfume son, por ejemplo, ciertos extractos naturales, aceites esenciales, compuestos puros, resinoides, resinas, hormigones, etc, pero también materiales sintéticos como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, acetales, cetales, nitrilos, etc., incluyendo compuestos saturados e insaturados, compuestos alifáticos, carbocíclicos y heterocíclicos.

40

Tales ingredientes de perfume se citan, por ejemplo, en S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, N.J., 1969), en S. Arctander, Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960) y en "Flavor and Fragrance Materials - 1997", Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. USA, o en versiones anteriores de esta publicación anual.

45

50

Ejemplos de ingredientes de perfume que se pueden usar en combinación con las mezclas de almizcle según la invención son: geraniol, acetato de geraniol, linalol, acetato de linalilo, tetrahidrolinalol, citronellol, acetato de citronellilo, dihidromircenol, acetato de dihidromircenilo, tetrahidromircenol, terpineol, acetato de terpinilo, nopol, acetato de nopilo, 2-feniletanol, acetato de 2-feniletilo, alcohol bencílico, acetato de bencilo, salicilato de bencilo, acetato de estiralilo, benzoato de bencilo, salicilato de amilo, dimetilbencil-carbinol, acetato de triclorometilfenilcarbinilo, acetato de p-terc-butilciclohexilo, acetato de isononilo, acetato de vetiverilo, vetiverol, α -hexilcinnamaldehído, 2-metil-3-(p-terc-butilfenil)propanal, 2-metil-3-(p-isopropilfenil)propanal, 3-(p-terc-butilfenil)propanal, 2,4-dimetilciclohex-3-enil-carboxaldehído, acetato de triciclodecenilo, propionato de triciclodecenilo, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-carboxaldehído, 4-(4-metil-3-pentil)-3-ciclohexeno-carboxaldehído, 4-acetoxi-3-pentil-tetrahidropirano, 3-carboximetil-2-pentilciclopentano, 2-n-heptilciclopentanona, 3-metil-2-pentil-2-ciclopentenona, n-decanal, n-dodecanal, 9-decen-1-ol, isobutirato de fenoxietilo, dimetilacetal de fenilacetaldehído, dietilacetal de fenilacetaldehído, nitrilo de geraniol, nitrilo de citronellilo, acetato de cedrilo, 3-isocanfilciclohexanol, éter cedril metílico, isolongifolanona, nitrilo de aubepina, aubepina, heliotropina, cumarina, eugenol, vainillina, óxido de difenilo, hidroxicitronellal, iononas, metiliononas, isometiliononas, ironas, cis-3-hexenol y sus ésteres, almizcles de indano, almizcles de tetralina y almizcles de isocromano.

Las cantidades en las que se pueden usar las mezclas de almizcle según la invención en perfumes o en productos a perfumar puede variar en amplios límites y depende, entre otras, de la naturaleza exacta del producto, de la naturaleza y cantidad del resto de componentes del perfume en el que se use la mezcla de almizcle y del efecto olfativo deseado. Por tanto, solo es posible especificar límites estrechos, que, sin embargo, proporcionan información suficiente para que el especialista en la técnica sea capaz de usar las mezclas de almizcle según la invención para este propósito. En perfumes, una cantidad de 0,01 % en peso o superior de las mezclas de almizcles según la invención tendrá por lo general un efecto olfativo perceptible. Preferiblemente, la cantidad varía de al menos 0,1 % en peso, más preferiblemente 0,5 %. La cantidad de mezclas de almizcle según la invención presentes en los productos variará por lo general de 10 ppm en peso, preferiblemente al menos 50 ppm, más preferiblemente, de al menos 100 ppm.

La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Comparación de la sustantividad hacia la fibra de almizcles policíclicos solos y de almizcles macrocíclicos con mezclas de almizcles según la invención.

Se dosificaron a 0,25 % p/p en un único suavizante de telas Arquad (GT 117B) soluciones al 70 % en miristato de isopropilo de los almizcles y mezclas de almizcles a ensayar. Los ensayos se llevaron a cabo aclarando fragmentos de toalla de algodón de 15,24 cm x 15,24 cm (peso 16 g) a temperatura ambiente en un tergotómetro según el procedimiento siguiente:

Se añadieron 3 g de un suavizante de telas que contenían el almizcle de ensayo a un litro de agua y se agitó durante un minuto para dispersarlo. Se añadió el fragmento de tela y se lavó durante 10 minutos con agitación constante a 100 rpm. Al finalizar el ciclo de lavado, los fragmentos se escurrieron y se secaron al aire durante 20 horas.

Las prendas se valoraron de forma olfativa por un panel de 14 expertos. Se usó una escala de diez puntos que variaba de 9 (muy bueno) a 0 (muy malo). Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 1:

TABLA 1

Almizcle	Puntuación	Desviación típica
Mezcla de almizcle 1*	6,9	1,5
Hexadecanolida	4,8	2,1
Ciclopentadecanona	5,9	2,9
Tonalid**	7,2	1,5
Galaxolide***	3,8	2,3

* La mezcla de almizcle comprendía hexadecanolida al 50 % y ciclopentadecanona al 50 %

ES 2 159 933 T3

** Marca comercial para un almizcle policíclico comercializado por PFW.

*** Marca comercial para un almizcle policíclico comercializado por IFF.

5 Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando mezclas que comprendían ciclopentadecanolida con uno o ambos de los otros almizcles macrocíclicos en cantidades iguales y se compararon con ciclopentadecanolida sola y con Tonalid. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2:

10 TABLA 2

Almizcle	Puntuación	Desviación típica
Pentadecanolida / Ciclopentadecanona	5,2	2,8
Pentadecanolida / Hexadecanolida	5,7	2,1
Pentadecanolida/ Ciclopentadecanona/ Hexadecanolida	6,5	1,4
Ciclopentadecanolida	3,2	2,0
Tonalid	6,7	1,4

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando fragmentos idénticos de una prenda de lana. Las prendas se valoraron de forma olfativa por un panel de 9 expertos antes y después del secado al aire, es decir, húmedas y secas. Los olores se valoraron con respecto al olor de la prenda tratada con Tonalid, al que se asignó arbitrariamente el valor de 10. Los resultados se presentan a continuación en las Tablas 3A y 3B.

35 TABLA 3

Almizcle	Puntuación	Desviación típica
A (Húmedo)		
Mezcla de almizcle 1	10,0	3,9
Hexadecanolida	5,8	4,0
Ciclopentadecanona	9,4	4,5
Tonalid	10	0
B (Seco)		
Mezcla de almizcle 1	9,8	3,8
Hexadecanolida	6,4	3,0
Ciclopentadecanona	6,1	4,2
Tonalid	10	0

Ejemplo 4

Comparación de la sustantividad hacia el cabello de un único almizcle policíclico, dos almizcles macrocíclicos y una mezcla 50/50 de estos dos.

Los ingredientes de perfume a ensayar se dosificaron a 0,3% p/p en una base de champú sin perfume. Los ensayos se llevaron a cabo lavando mechones de pelo que pesaban cada una 10 g en soluciones iguales de champú que contenía cada una 0,2 de champú durante 30 segundos. Los mechones enjabonados se dejaron así durante 1 minuto y luego se aclararon durante 15 segundos bajo agua corriente. Los mechones se secaron seguidamente al aire y en una atmósfera exenta de olores durante ocho horas antes de valorar olfativamente. Se trató un mechón de pelo de la misma forma pero con un champú sin perfume como

ES 2 159 933 T3

control.

Los mechones de cabello se valoraron de forma olfativa por un grupo de 13 expertos. Se usó una escala de diez puntos desde 1 (muy malo) a 10 (muy bueno): Los resultados se presentan en la tabla 4 a continuación:

TABLA 4

Almizcle	Puntuación	Desviación típica
Hexadecanolida	5,2	1,4
Ciclopentadecanona/ hexadecanolida	5,0	1,0
Ciclopentadecanona	2,8	1,7
Galaxolide	4,9	1,6

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar la piel, el cabello o fibras textiles, **caracterizado** porque se aplica a dicha piel, cabello o fibras textiles una mezcla de al menos dos de los almizcles macrocíclicos, hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla de almizcles contiene como máximo un 90 % p/p de cada uno de los almizcles macrocíclicos.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la mezcla de almizcles contiene como máximo un 80 % p/p de cada uno de los almizcles macrocíclicos.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la mezcla de almizcles contiene al menos hexadecanolida y ciclopentadecanona.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la mezcla de almizcles es parte de un perfume.
6. Perfumes que comprenden una mezcla de al menos dos de los almizcles macrocíclicos hexadecanolida, ciclopentadecanona y pentadecanolida con otros ingredientes de perfume.
7. Perfumes según la reivindicación 6, **caracterizados** porque la mezcla de almizcles contiene como máximo un 90 % p/p de cada uno de los almizcles macrocíclicos.
8. Perfumes según la reivindicación 7, **caracterizados** porque la mezcla de almizcles contiene como máximo un 80 % p/p de cada uno de los almizcles macrocíclicos.
9. Perfumes según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizados** porque la mezcla de almizcles contiene al menos hexadecanolida y ciclopentadecanona.
10. Perfumes según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizados** porque la mezcla de almizcles comprende al menos un 0,01 % en peso del perfume.
11. Mezclas de hexadecanolida con uno o ambos de ciclopentadecanona y pentadecanolida.
12. Mezclas según la reivindicación 11, que contienen hexadecanolida y ciclopentadecanona y, opcionalmente, pentadecanolida.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.
