(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 361 128**

(51) Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07805456 .6**
(96) Fecha de presentación : **05.10.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2074154**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.07.2009**

(54) Título: **Conjugados poliméricos para una liberación controlada de moléculas activas.**

(30) Prioridad: **10.10.2006 PCT/IB2006/053703**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **14.06.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **14.06.2011**

(73) Titular/es: **FIRMENICH SA**
1, route des Jeunes
Case Postale 239
1211 Genève 8, CH

(72) Inventor/es: **Berthier, Damien y Herrmann, Andreas**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 128 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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Conjugados poliméricos para una liberación controlada de moléculas activas

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se ocupa de co-polímeros que proceden de derivados del anhídrido maleico y comprenden por lo menos un grupo β-oxi o β-tio carbonilo capaz de liberar una molécula activa tal como, por ejemplo, una cetona, un aldehído o un éster carboxílico α,β-insaturados. La presente invención también se ocupa del uso de polímeros o copolímeros en perfumería así como las composiciones fragantes o artículos perfumados que comprenden los compuestos de la invención.

Antecedentes de la invención

La industria del perfume tiene un interés particular por derivados que son capaces de prolongar el efecto de ingredientes activos sobre un cierto período de tiempo, por ejemplo para superar los problemas encontrados al usar ingredientes fragantes que son demasiado volátiles o tienen una substantividad pobre. En particular, la industria está interesada por los derivados capaces de realizar un rendimiento olfativo mejorado. La mejora puede ser en tiempo, en intensidad o en la cantidad eficaz de compuesto activo liberado.

La solicitud de patente WO 03/049666 describe una clase de compuestos capaces de prolongar el efecto de los ingredientes activos. Entre estos compuestos, se mencionan los polímeros, citando como ejemplos específicos unos pocos copolímeros del estireno. Sin embargo, aunque el rendimiento descrito en los ejemplos para varios derivados monómericos es realmente bueno, el rendimiento descrito para los copolímeros de estireno es relativamente modesto (vea los ejemplos 6 y 7 de la solicitud). Hay por consiguiente todavía una necesidad de mejorar las propiedades de liberación de ingredientes basados en polímeros capaces de prolongar el efecto de ingredientes activos.

La patente de EE. UU. 6.315.987 describe una serie de copolímeros que liberan alcoholes bacteriológicamente activos, sabores o aceites esenciales para aplicaciones de cuidado oral. Estos copolímeros permiten la liberación de alcoholes vía hidrólisis del éster, pero no la liberación de derivados de enona vía una reacción de eliminación como se describe en la presente invención. Además, esta técnica anterior describe una composición oral y no hace pensar en una composición perfumada que es realmente un medio diferente. Es más, la liberación por hidrólisis de ésteres generalmente es muy lenta en la ausencia de enzimas, particularmente si se usan ésteres de alcoholes secundarios y si se injertan directamente en la cadena principal del polímero que exige estereoisomería.

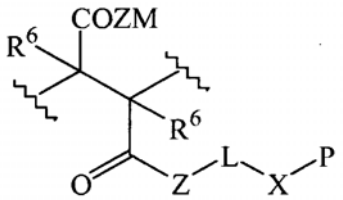
Se cree que los copolímeros de la invención nunca han sido descritos específicamente o sugeridos en la técnica anterior, ni sus rendimientos particulares en el campo de liberación de perfume.

Descripción de la invención

Hemos descubierto ahora sorprendentemente la existencia de polímeros particulares o copolímeros procedentes de un derivado de anhídrido maleico y que comprenden por lo menos un grupo β-oxi o β-tio carbonilo capaz de liberar una molécula activa, a saber una enona, y que tiene un mejor rendimiento cuando se compara con cualquiera de la técnica anterior. Como “molécula activa” nos referimos a cualquier molécula capaz de proporcionar un beneficio o efecto de olor dentro de su ambiente circundante, y en particular una molécula odorífera, es decir un ingrediente fragante, tal como una cetona, un aldehído o un éster carboxílico α,β-insaturados.

Dichos polímeros o copolímeros pueden usarse como ingredientes fragantes.

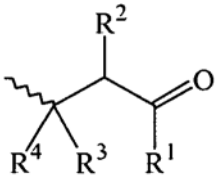
Un primer objeto de la presente invención se ocupa de un copolímero, capaz de liberar de una manera controlada una cetona, un aldehído o un éster carboxílico odoríferos α,β -insaturados, y comprendiendo por lo menos una unidad de repetición de fórmula



(I)

en la cual

- P representa a un radical susceptible de generar una cetona, un aldehído o un éster carboxílico odoríferos α,β-insaturados y se representa por la fórmula



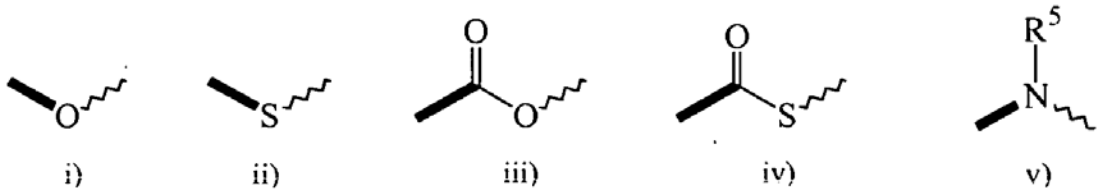
(II)

en la cual la línea ondulada indica la localización del enlace entre dichos P y X;

R^1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxilo de C_1 a C_6 o uno lineal de C_1 a C_{15}, alquilo cíclico o ramificado, un radical alquenilo o alcadienilo, posiblemente sustituidos con grupos alquilo de C_1 a C_4; y

R^2, R^3 y R^4 representan un átomo de hidrógeno, un anillo aromático de C_1 a C_{10} o un radical alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal de C_1 a C_{15}, cíclico o ramificado, posiblemente sustituidos con grupos alquilo de C_1 a C_4; o dos, o tres, de los grupos R^1 a R^4 están unidos juntos para formar un anillo saturado o insaturado que tiene 5 a 20 átomos de carbono e, incluyendo el átomo de carbono al que los grupos R^1, R^2, R^3 o R^4 están unidos, este anillo está posiblemente sustituido con grupos alquilo o alquenilo de C_1 a C_8 lineales , ramificados o cíclicos;

- X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas i) a v):



en las cuales las líneas onduladas en la fórmula son como se definió anteriormente y las líneas en negritas indican la localización del enlace entre dichos X y L, y R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_4;

- L representa un grupo hidrocarburo de C_2 a C_{15} que comprende opcionalmente de 1 a 10 átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno;

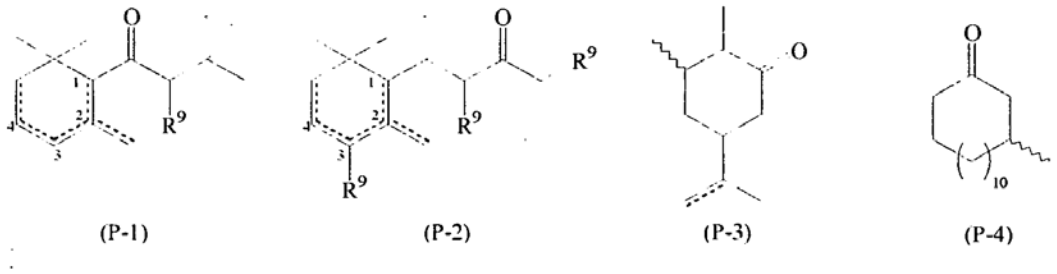
- Z representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NR^5, R^5 representando un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_4;

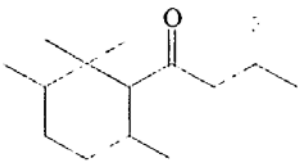
- los grupos R^6 representan independientemente cada uno del otro un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de C_1 a C_4; y

- M representa un átomo de hidrógeno, un ion metálico alcalino o alcalinotérreo si Z representa un átomo de oxígeno o de azufre o un átomo de hidrógeno si Z representa un grupo NR^5.

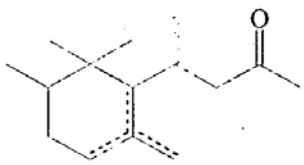
Como "cetona, aldehído o éster carboxílico odoríferos α,β-insaturados", expresión usada en la definición de P, nos referimos a una cetona, un aldehído o un éster carboxílico α,β-insaturados que una persona experta en la técnica reconoce como usado en perfumería como ingrediente fragante. En general, la cetona, el aldehído o el éster carboxílico α,β-insaturado es un compuesto que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, o más aún, de preferencia entre 10 y 15 átomos de carbono.

De conformidad con una realización particular de fórmula (I), P representa a un radical de fórmula (P-1) a (P-11), en la forma de uno cualquiera de sus isómeros:

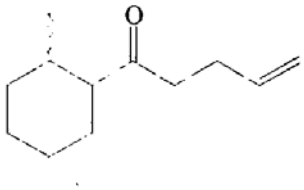




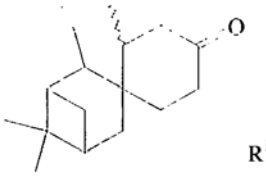
(P-5)



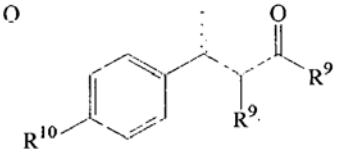
(P-6)



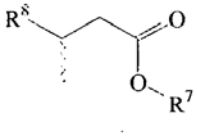
(P-7)



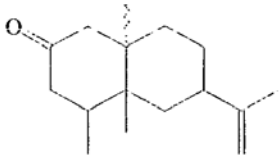
(P-8)



(P-9)



(P-10)

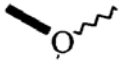


(P-11)

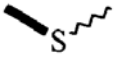
en cuyas fórmulas las líneas onduladas tienen el significado indicado anteriormente y las líneas punteadas representan un enlace sencillo o doble, R^7 indicando un grupo metilo o etilo, R^8 representa un grupo alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal o ramificado de C_6 a C_9, R^9 siendo un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^{10} representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxi o metoxi o un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_4.

En particular P también puede representar a un radical de la fórmula (P-1) o (P-7) como se definió anteriormente. Aun más en particular P puede representar un compuesto de fórmula (P-1).

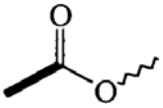
De conformidad con otra realización de la invención, X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas i) a iii)



i)



ii)



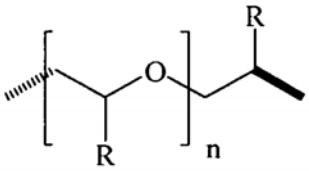
iii)

como se definió anteriormente. Más específicamente X puede representar un átomo de oxígeno o de azufre.

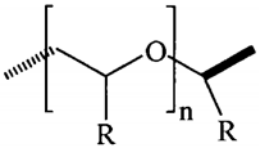
De conformidad con otra realización de la invención, Z representa un átomo de oxígeno o un grupo NR^5, R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Alternativamente, Z puede representar un átomo de oxígeno.

De conformidad con otra realización de la invención un R^6 representa un átomo de hidrógeno y el otro un grupo metilo o un átomo de hidrógeno. Alternativamente, ambos R^6 representan un átomo de hidrógeno.

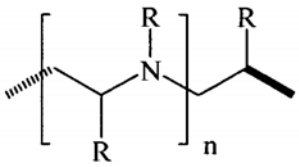
De conformidad otra realización de la invención, L representa un grupo hidrocarburo de C_2 a C_{12} que comprende opcionalmente de 1 a 7 átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. Alternativamente, L puede representar un grupo hidrocarburo de C_2 a C_{10} que comprende opcionalmente de 1 a 7 átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno. Ejemplos específicos pero no limitantes de dicho grupo L son los de fórmula (a) a (d):



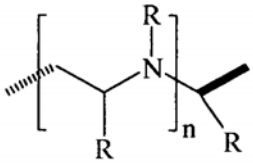
(a)



(b)



(c)



(d)

en las cuales la línea sombreada, indica la localización del enlace entre L y Z y la línea en negrita la conexión entre L y X; n representa un número entero de 1 a 5 y R un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo. En particular el grupo L de fórmula (b) o (d) puede usarse cuando X es un grupo de formula iii) o iv), mientras el grupo L de fórmula (a) o (c) puede usarse cuando X es un grupo de fórmula i), ii) o v).

Alternativamente, L también puede representar un grupo alquilo lineal o ramificado de C_2 a C_5, y en particular grupos alquilo lineales o ramificados de C_2, C_3 o C_4.

Los copolímeros de la invención pueden estar en forma de un copolímero aleatorio o de un copolímero de bloque. De conformidad con una realización particular de la invención, el copolímero es de preferencia de tipo aleatorio o estadístico.

Además, de conformidad con otra realización de la invención, el copolímero de la invención puede caracterizarse por un peso molecular comprendido en el intervalo entre 500 Da y 1000000 Da, más particularmente entre 2000 Da y 200000 Da.

Además, también es útil mencionar que la proporción molar entre la cantidad total de la unidad repetitiva (I) y la cantidad total de unidades repetitivas de los copolímeros de la invención (en lo sucesivo (I)/(Tot)) puede estar comprendido entre 1/100 y 100/100, y en particular entre 5/100 y 100/100, o incluso entre 20/100 y 95/100.

Los copolímeros de la invención comprenden por lo menos otra unidad de repetición y pueden ser opcionalmente reticulados. Las otras unidades de repetición pueden ser de fórmula

(III)

en la cual los grupos R^{11} representan independientemente uno del otro

- un átomo de hidrógeno o de halógeno;

- un grupo hidrocarburo de C_1 a C_6 que comprende opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de oxígeno y de azufre;

- un grupo carboxílico de fórmula $COOR^{12}$ en la cual R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo de C_1 a C_{60} que comprende opcionalmente de 1 a 30 átomos de oxígeno;

- un grupo OR^{13}, en el cual R^{13} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_6 o un grupo COR^{14}, R^{14} representa un grupo alquilo de C_1 a C_6; o

- una unidad de pirrolidona, conectada por el átomo de nitrógeno.

De conformidad con una realización particular de la invención uno de los grupos R^{11} representa un átomo de hidrógeno. De conformidad con una realización particular de la invención el grupo R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo de C_1-C_{25} que comprende opcionalmente de 1 a 14 átomos de oxígeno.

De conformidad con una realización particular de la invención los grupos R^{11} representan independientemente uno de otros

- un átomo de hidrógeno o de haluro;

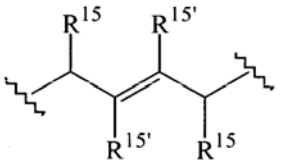
- un grupo hidrocarburo de C_1 a C_6 que comprende opcionalmente de 1 a 2 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en átomos de oxígeno y azufre;

- un grupo carboxílico de fórmula $COOR^{12}$ en la cual R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo de C_1 a C_{10} que comprende opcionalmente de 1 a 5 átomos de oxígeno;

- un grupo OR^{13}, en el cual R^{13} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_2 o un grupo COR^{14}, R^{14} representando un grupo alquilo de C_1 a C_3; o

- una unidad de pirrolidona, conectada por el átomo de nitrógeno.

Otro tipo de dichas unidades de repetición pueden ser de fórmula



(IV)

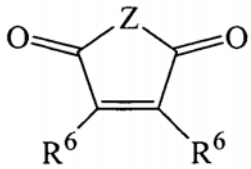
en la cual los grupos R^{15} o $R^{15'}$ representan un átomo de hidrógeno o grupo metilo o etilo, los dos R^{15} pueden unirse conjuntamente y representar un átomo de oxígeno o un grupo CH_2O.

El co-polímero de la invención puede sintetizarse a partir de los compuestos disponibles comercialmente por los procedimientos convencionales, tales como el que se menciona más a continuación.

De conformidad con cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, un tipo particular de copolímeros de la invención, en lo sucesivo llamados compuestos (V), son aquellos que se obtienen por un proceso que comprende los pasos siguientes

A) hacer reaccionar :

- un copolímero que se obtiene haciendo reaccionar por lo menos una olefina de fórmula $CH_2=CR^{11}{}_2$, R^{11} siendo como se definió anteriormente para la unidad (III), y por lo menos un derivado de fórmula



(VI)

en la cual los grupos R^6 y Z tienen el mismo significado como se indicó anteriormente; y

- un compuesto de fórmula P-X-L-Z-M, en la cual P, X, L, Z y M tienen el mismo significado indicado anteriormente;

B) hidrolizar de todo o parte del grupo funcional anhídrido no reaccionado del monómero polimerizado (VI) del copolímero con un alcohol de fórmula R^xOH, donde R^x representa un grupo alquilo de C_1-C_4, preferentemente metilo o etilo, o un poliéter que tiene un peso molecular comprendido entre 100 y 4000 g/mol; y/o

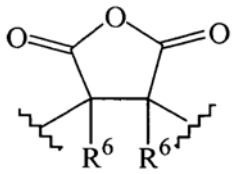
C) opcionalmente hacer reaccionar el copolímero obtenido en el paso A) o B) con una base.

De conformidad con una realización de la invención la olefina $CH_2=CR^{11}{}_2$ es de formula $CH_2=CHR^{11}$, y R^{11} tiene el significado dado anteriormente.

Ejemplos no limitantes de tales olefinas son 1-alquenos tales como 1-octadeceno, estireno, ácido (met)acrílico, acetato/alcohol de vinilo, estireno sulfonado, etileno, isobutileno o diisobutileno, metoxietileno, di éter (2-metil-2-proprenil)metil polioxietileno, vinil éter o divinil éter (DIVEMA, MVE 2, MVE 5, MVE-2, MVE-5, NSC 46015, NSC-46015, NSC46015, copolímero de pirano, ver por ejemplo el documento US 4.010.254), cloruro de vinilo, (met)acrilato de estearilo o (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de alquilo, etilenglicol metil éter (met)acrilato, polietilenglicol (met)acrilato, poli(etilenglicol) metil éter (met)acrilato, N,N-dimetilaminoetil (met)acrilato y su forma cuaternizada, difurilmetano, vinilpirrolidona, butadieno, o 2-etoxietilmetacrilato.

La estructura química del copolímero usado en el paso A) comprende las siguientes unidades de repetición (VII) y (VIII):

(VII)

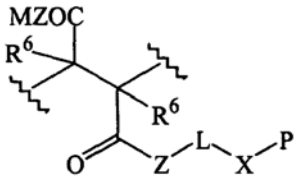


(VIII)

en las cuales R^{11} y R^6 tienen el significado indicado anteriormente.

Así que el copolímero usado en el paso A) también puede caracterizarse por una proporción molar (VII)/(VIII) comprendida entre 99/1 y 60/40, o comprendida entre 90/10 y 60/40, o incluso entre 70/30 y 55/45.

El paso A) del proceso descrito anteriormente implica la reacción de la unidad de repetición (VIII) del copolímero (V) con un compuesto de fórmula P-X-L-Z-M, pudiéndose agregar el compuesto en una proporción molar comprendida entre 1/100 y 100/100, relativa a la cantidad total de unidad de repetición (VIII) presente en el copolímero (V). Como consecuencia de la tal reacción la estructura química del compuesto (V) comprende las unidades de repetición (IX)



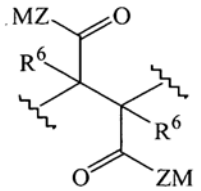
(IX)

en las cuales M, R^6, Z, L, X y P tienen el significado indicado anteriormente.

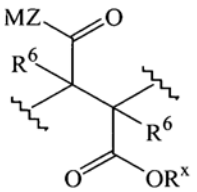
El paso C) del proceso descrito anteriormente implica la reacción de la unidad de repetición (VIII) con una base. En general, como agente hidrolítico y/o base pueden usarse un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo. El agente hidrolítico y/o la base pueden reaccionar en una cantidad molar comprendida entre 1/100 y 1/1, relativa a la cantidad total de [unidad de repetición (VIII) - unidad de repetición (IX)]. Ejemplos específicos de hidróxidos son NaOH o KOH. Como previamente se mencionó la hidrólisis también pueden realizarse con un ácido, y el ácido generalmente puede ser cualquier ácido convencional usado para hidrolizar un grupo anhídrido. Como agente hidrolítico también puede ser usado el medio del producto consumido dentro al cual se agrega el copolímero de la invención.

Alternativamente, todas o parte de las unidades de repetición (VIII) no reaccionadas del copolímero (V) pueden ser hidrolizadas con un alcohol de fórmula R^XOH, en la cual R^X representa un grupo alquilo de C_1 a C_4, de preferencia metilo o etilo, o un poliéter que tiene un peso molecular comprendido entre 100 y 4000 g/mol, de preferencia entre 200 y 1000 g/mol. De conformidad con una realización particular, el alcohol R^XOH puede ser un polietilenglicol.

Por consiguiente, la estructura química del compuesto (V) puede comprender opcionalmente también la unidad repetitiva (X) o (X')



(X)



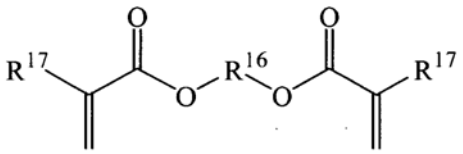
(X')

en las cuales M, Z, R^X y R^6 tienen el significado indicado anteriormente.

Así los compuestos (V) también pueden caracterizarse por una proporción molar (VIII)/[(IX)+(X)+(X')] comprendida entre 0/100 y 95/5, o comprendida entre 2/98 y 70/30.

Dichos copolímeros (V) también pueden comprender otros comonómeros y pueden ser opcionalmente reticulados. Por ejemplo, tales comonómeros pueden representar hasta el 10 % de la cantidad total de unidad de repetición.

Ejemplos no limitativos de tales otros comonómeros son los compuestos de fórmula (XI)



(XI)

en la que R^{17} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^{16} representa un grupo alcadienilo C_2 a C_8 o un grupo $-[CH_2CHR^{17}O]mCH_2CHR^{17}$, m representa un número entero de 0 a 10 y R^{17} tiene el significado indicado anteriormente.

Ejemplos específicos, pero no limitantes, de los copolímeros, y qué están comercialmente disponibles, son los siguientes: copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de ácido (met)acrilico-anhídrido maleico, copolímero de acetato/alcohol de vinilo-anhídrido maleico, copolímero de estireno sulfonado-anhídrido maleico, copolímero de etileno-anhídrido maleico, copolímero de isobutileno o diisobutileno-anhídrido maleico, copolímero de metilviniléter-anhídrido maleico (como por ejemplo aquéllos comercializados bajo el nombre comercial Gantrez®), copolímero de polioxietilen(2-metil-2-proprenil)metil diéter-anhídrido maleico, copolímero de viniléter o diviniléter-anhídrido maleico (DIVEMA, MVE 2, MVE 5, MVE-2, MVE-5, NSC 46015, NSC-46015, NSC46015, copolímero de pirano) (ver por ejemplo patente US 4.010.254), copolímero de cloruro de vinilo-anhídrido maleico, copolímero de metacrilato de estearilo-anhídrido maleico, copolímero de metacrilato de laurilo-anhídrido maleico, copolímero de difurilmetano-anhídrido maleico, copolímero de vinil pirrolidona-anhídrido maleico, copolímero de butadieno-anhídrido maleico, copolímero de 2-etoxietilmetacrilato-estireno-anhídrido maleico.

De conformidad con una realización particular de compuestos (V), los copolímeros son aquéllos en donde P es como se definió anteriormente;

X representa un átomo de azufre;

L representa un grupo lineal, ramificado o cíclico saturado o insaturado de C_2 a C_6;

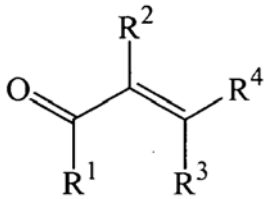
M representa un átomo de sodio, potasio, calcio, magnesio o hidrógeno;

Z representa un átomo de oxígeno; y

el copolímero es uno obtenido por copolimerización de anhídrido maleico y una olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-octadeceno, etileno, isobutileno o metoxietileno.

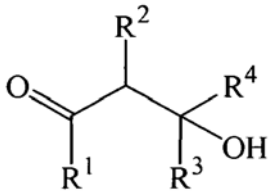
En dicha realización, si es aplicable, R^X puede ser como se definió anteriormente.

Los compuestos de fórmula P-X-L-Z-M se obtienen mediante la reacción de adición [1,4] entre una cetona, un aldehído o un éster carboxílico α,β-insaturados odoríferos de fórmula (P')



(P')

en la cual la configuración del doble enlace carbono-carbono puede ser del tipo (E) o (Z) y los símbolos R^1, R^2, R^3 y R^4 tiene el significado indicado en la fórmula (II); y un compuesto apropiado de fórmula M-X-L-Z-M, en la cual todos los símbolos tienen el significado dado en la fórmula (I). Por razones prácticas, y de conformidad con la naturaleza y nucleofilicidad del grupo funcional X, los compuestos de la invención pueden obtenerse más ventajosamente por la reacción entre el compuesto de fórmula (P'') el cual es el derivado aldol del compuesto odorífero de fórmula (P'),



(P")

en la cual los símbolos R^1, R^2, R^3 y R^4 tienen el significado indicado en la fórmula (II); y un compuesto apropiado (bien conocido por una persona experimentada en la técnica) proporcionando la molécula L-Z-M o un equivalente del mismo, tal como por ejemplo una lactona.

El uso del derivado aldol es en particular interesante para la síntesis de todos los compuestos de fórmula (I) en la cual X representa, por ejemplo, un átomo de oxígeno o un grupo carboxílico. Por otro lado, el uso directo de la molécula odorífera como material de partida es en particular interesante para la síntesis de todos los compuestos de fórmula (I) en la cual X representa, por ejemplo, un átomo de azufre.

Debido a su estructura química particular los polímeros o copolímeros de la invención son capaces de liberar, vía una reacción de descomposición, un residuo y una molécula odorífera tal como, por ejemplo, una cetona , un aldehído o un éster carboxílico α, β-insaturados de fórmula (P').

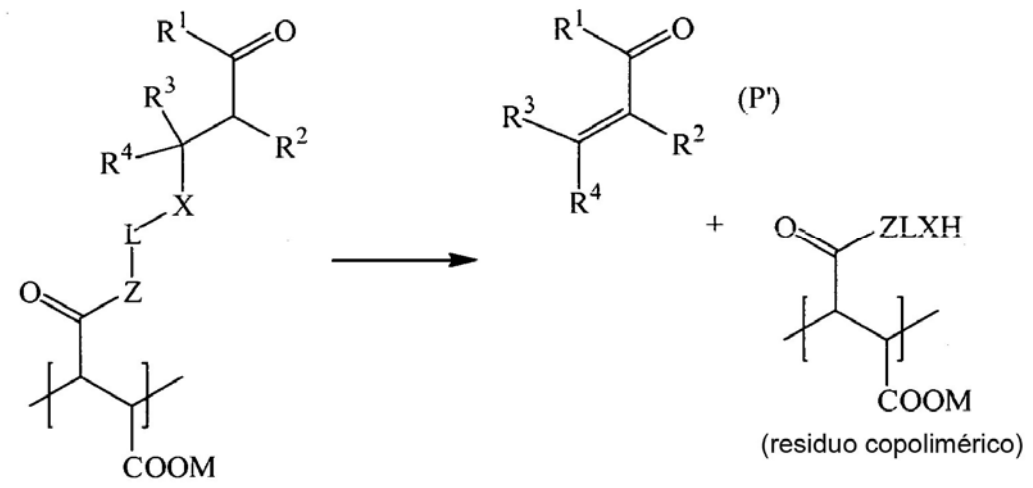
No es posible proporcionar una lista exhaustiva de compuestos de fórmula (P') que pueden usarse en la síntesis del compuesto (I) y como consecuencia ser liberados. Sin embargo, los siguiente pueden nombrarse como ejemplos preferidos: 2-alquenil-2-ciclopenten-1-ona, 2-alquil-2-ciclopenten-1-ona, 2-ciclopentadecen-1-ona, 6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]hept-2-eno-2-carbaldehido, 1-(3,3 o 5, %dimetil-1-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(5, %dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, (E)-1-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-2-buten-1-ona (γ-damascona), (E)-4-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona (γ-ionona), 2, %dimetil- %fenil-1-hexen-3-ona, etil 2,4-decadienoato, etil 2-octenoato, etil 2,4-undecadienoato, 4,4A,5,6,7,8-hexahidro-6-isopropenil-4,4A-dimetil-2(3H)-naftalenona (Nootkatona), 2-hexenal, (E)-2-hexil-3-fenil-2-propenal, 4-isopropil-2-ciclohexen-1-ona, 4-(4-hidroxifenil)-3-buten-2-ona, %isopropil-2-metil-2-ciclohexen-1-ona (1(6)-p-menten-2-ona), 1,8-p-mentadien-7-al, 1(6),8-p-mentadien-2-ona, 1-p-menten-7-al, 1-(4-metoxi-1-fenil)-1-penten-3-ona, metil 5,9-dimetil-2,4,8-decatrienoato, %metil-2-hepten-4-ona, metil 2-nonenoato, metil 2-octenoato, 3-metil- %propil-2-ciclohexen-1-ona, (E)-3-metil-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona, 2,6-nonadienal, 2-nonenal, 2-octenal, (E)-3-fenil-2-propenal (aldehído cinámico), (E)-4-(2,5,6,6-tetrametil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona, (E)-4-(2,5,6,6-tetrametil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona, 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-2-buten-1-ona, 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona, 2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]heptano-3-spiro-2'-ciclohexen-4'-ona, (E)-1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona (β-damascenona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (β-damascona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (α-damascona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (δ-damascona), (E)-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (β-ionona), (E)-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (α-ionona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1-penten-3-ona y (E)-1-(2,6, 6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1penten-3-ona. Por supuesto, los aldoles derivados de fórmula (P'') de los últimos compuestos también se usan en la síntesis de los compuestos de la invención.

De conformidad con una realización particular de la invención pueden citarse los compuestos siguientes de fórmula (P'): 2-ciclopentadecen-1-ona, 1-(5, % dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, (E)-1-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-2-buten-1-ona, (γ-damascona), (E)-4-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona (γ-ionona), 2, %dimetil- %fenil-l-hexen-3-ona, etil 2,4-decadienoato, etil 2-octenoato, etil 2,4-undecadienoato, 4,4A,5,6,7,8-hexahidro-6-isopropenil-4,4A-dimetil-2(3H)-naftalenona (Nootkatona), 1(6),8-p-mentadien-2-ona, metil 5,9-dimetil-2,4,8-decatrienoato, metil 2-nonenoato, metil 2-octenoato, 3-metil- % propil-2-ciclohexen-1-ona, 2-octenal, (E)-3-fenil-2-propenal (aldehído cinámico), 1-(2,2,3,6-tetrametil-l-ciclohexil)-2-buten-1-ona, 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona, 2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1] heptano-3-espiro-2'-ciclohexen-4'-ona, (E)-1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona (β-damascenona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-l-il)-2-buten-1-ona (β-damascona), (E)-1-(2,6, 6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-l-ona (α-damascona), (E)-1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-l-ona (δ-damascona), (E)-4-(2,6,6-trimetil-l-ciclohexen-l-il)-3-buten-2-ona (β-ionona) y (E)-4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona (α-ionona).

Entre los compuestos odoríferos citados en las listas anteriores en este documento, los preferidos son: β-damascenona, damasconas, iononas, 2-ciclopentadecen-1-ona, 1-(5, % dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, 1(6),8-p-mentadien-2-ona, 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-2-buten-1-ona y 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona.

Por consiguiente, los compuestos de la invención capaces de liberar tales compuestos (P') son también una realización particularmente apreciada de la invención.

Un ejemplo de la reacción de descomposición anteriormente mencionada se ilustra en el esquema siguiente, en donde sólo se muestra una unidad:



Se cree, que la reacción de descomposición que conlleva la liberación de las moléculas odoríferas, es influida por los cambios del pH o por el calor, pero también puede activarse por otros tipos de mecanismos.

Como se mencionó anteriormente, la invención se ocupa del uso de los copolímeros anteriormente descritos como ingredientes fragantes. En otras palabras se ocupa de un procedimiento para conferir, reforzar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición fragante o de un artículo perfumado, procedimiento que comprende la adición a la composición o artículo de una cantidad eficaz de por lo menos un copolímero de conformidad con la invención. Por el "uso de un copolímero de la invención" tiene también que ser entendido aquí el uso de cualquier composición que contiene el copolímero y la cual puede usarse ventajosamente en la industria de la perfumería como ingredientes activos.

Las composiciones, las cuales de hecho pueden usarse ventajosamente como ingrediente fragante, también son un objeto de la presente invención.

Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es una composición fragante que comprende:

i) como ingrediente fragante, por lo menos un copolímero de la invención como se define anteriormente;

ii) por lo menos un ingrediente seleccionado a partir del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente por lo menos un adyuvante de perfumería.

Por "vehículo de perfumería" nosotros queremos que se entienda en la presente un material que es prácticamente neutral desde un punto de vista de la perfumería, es decir que no altera significativamente las propiedades organolépticas de los ingredientes fragantes. Tal vehículo puede ser un líquido.

Como vehículo líquido uno puede citar, como ejemplos no limitativos, un sistema emulsionante, es decir un disolvente y un sistema surfactante, o un disolvente normalmente usado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de disolventes normalmente usados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, uno puede citar como ejemplos no limitativos disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo los cuales son los más comúnmente usados.

De manera general, por "base de perfumería" nosotros queremos que se entienda en la presente como una composición que comprende por lo menos un co-ingrediente fragante.

Dicho co-ingrediente fragante no es un copolímero de conformidad con la invención. Es más, "co-ingrediente fragante" significa en la presente un compuesto que se usa en una preparación o composición de perfumería para impartir un efecto hedónico. En otras palabras para que tal co-ingrediente sea considerado como un perfumante, debe reconocerlo una persona experimentada en la técnica como capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo por tener un olor.

La naturaleza y tipo de los co-ingredientes fragantes presentes en la base no justifican una descripción más detallada en la presente, que en cualquier caso no sería exhaustiva, la persona experimentada puede seleccionarlos en base a su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación pretendidos y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes fragantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, hidrocarburos terpénicos, compuestos

heterocíclicos nitrogenados o azufrados y aceites esenciales, y los co-ingredientes fragantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes están en cualquier caso recogidos en los textos de referencia tal como el libro por S. Arctander, Perfume and Flavour Chemicals, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE. UU., o sus versiones más recientes, o en otros trabajos de naturaleza similar, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de perfumería. También se entiende que los co-ingredientes también pueden ser compuestos conocidos para liberar de una manera controlada varios tipos de compuestos fragantes.

De manera general, por "adyuvante de perfumería" nosotros queremos que se entienda en la presente un ingrediente capaz de impartir un beneficio adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante normalmente usado en bases de perfumería no puede ser exhaustiva, pero tiene que ser mencionado que los ingredientes son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica.

Una composición de la invención que consiste en por lo menos un copolímero y por lo menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición fragante comprende por lo menos un copolímero, por lo menos un vehículo de perfumería, por lo menos una base de perfumería, y opcionalmente por lo menos un adyuvante de perfumería.

Es útil mencionar aquí que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de uno de los copolímeros de la invención es importante porque permite que el perfumista prepare armonías, perfumes, poseyendo la tonalidad de olor de varios compuestos de la invención, creando así nuevas herramientas para su trabajo.

Además, un copolímero de la invención, o una composición fragante que lo contenga, es un ingrediente fragante útil, el cual puede usarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna tales como perfumería fina o perfumería funcional. De hecho, los compuestos de la invención pueden usarse ventajosamente en perfumería fina o funcional para lograr una deposición más controlada, y consecuente liberación, de compuestos odoríferos. Por ejemplo, los copolímeros de conformidad con la invención, debido a una buena substantividad, una volatilidad baja y una liberación bien controlada de moléculas odoríferas, pueden incorporarse en cualquier aplicación que requiera el efecto de liberación rápida o prolongada de un componente odorífero como se definiço anteriormente y además puede impartir una fragancia y una frescura a una superficie tratada que durará después del enjuague y/o procesos secantes. Las superficies convenientes son, en particular, textiles, superficies duras, cabello y piel.

Por consiguiente, un artículo perfumado que comprende:

i) como ingrediente fragante, por lo menos un copolímero de la invención como se definió anteriormente; y

ii) una base de producto de consumo;

también es un objeto de la presente invención.

Para mayor claridad, tiene que ser mencionado que, por "producto de consumo básico" nos referimos a un producto de consumo, el cual es compatible con los ingredientes fragantes. En otras palabras, un artículo perfumado de conformidad con la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente los agentes beneficiosos adicionales, que corresponden a un producto de consumo, por ejemplo un detergente o un refrescante de ambiente, y una cantidad eficaz olfativa de por lo menos un polímero o copolímero de la invención.

La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto de consumo no justifican una descripción muy detallada aquí, la cual en cualquier caso no sería exhaustiva, pudiendo seleccionarlos la persona experimentada en base a su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado del producto.

Ejemplos adecuados de bases de producto de consumo incluyen detergentes y suavizantes de tejido sólidos o líquidos así como todos los otros artículos comunes en perfumería, a saber, perfumes, colonias o lociones para después de afeitar, jabones perfumados, sales , espumas, aceites o geles de ducha o baño, productos de higiene o productos para el cuidado del cabello como los champús, productos para el cuidado del cuerpo, desodorantes o antitranspirantes, refrescadores de ambiente y también preparaciones cosméticas. Como detergentes hay aplicaciones como composiciones de detergente o los productos de limpieza para lavar o para limpieza de varias superficies, por ejemplo destinados al tratamiento de textiles, platos o superficies duras, así se destinen para el uso doméstico o industrial. Otros artículos perfumados son los acondicionadores de telas, aguas de planchado, papeles, toallitas o blanqueadores.

Algunas de las bases de productos de consumo anteriormente mencionadas pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que pueda ser necesario proteger a este último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación.

Composiciones de perfumado o artículos perfumados preferidos son perfumes, detergentes de tejido o bases de suavizantes.

Ejemplos típicos de detergentes de tejido o composiciones suavizantes dentro de las cuales los compuestos de la invención pueden ser incorporados se describen en el documento WO 97/34986 o en las patentes de EE. UU. 4.137.180 y 5.236.615 o el documento EP 799 885. Otras composiciones detergentes y suavizantes típicas las cuales pueden ser usados se describen en los trabajos tales como Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A8, páginas 31 %448 (1987) y vol. A25, páginas 747-817 (1994); Flick, Advanced Clearing Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, Nueva Jersey (1989); Showell, en Surfactant Science Series, vol. 71: Powdered Detergents, Marcel Dekker, Nueva York (1988); Proceedings of the World Conference on Detergents (4, 1998, Montreux, Switzerland), impresión de AOCS.

Las bases de productos de consumo mencionadas anteriormente están todas caracterizados por ser prácticamente neutras (por ejemplo productos para el cuidado del cuerpo o perfumes), ácidas (por ejemplo suavizantes de tejido) o básicas (por ejemplo detergentes, jabones), mientras los copolímeros de la invención pueden ser tanto no-iónicos como iónicos (catiónicos o aniónicos).

Hemos encontrado que, de conformidad con una realización particular de la invención, cuando las bases de producto de consumo tienen un valor de pH por debajo de 6, (como los suavizantes) después es preferible combinar tal base con un copolímero de la invención que tiene una mayor carga negativa a pH básico o neutro comparado con el pH ácido, es decir un copolímero que comprende grupos COOM.

Las proporciones en que los compuestos de conformidad con la invención pueden incorporarse en los diferentes artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de una gama amplia de valores. Estos valores son dependientes en la naturaleza del artículo o producto que va a ser perfumado y del efecto olfativo deseado así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una composición dada cuando los compuestos de conformidad con la invención son mezclados con co-ingredientes fragantes, disolventes o aditivos comúnmente usados en la técnica.

Por ejemplo, las concentraciones típicas están en el orden del 0,001 % al 20 % en peso, o más aún, del compuesto de la invención basado en el peso de la composición dentro de la cual están incorporados. Las concentraciones menores que éstas, tal como en el orden del 0,001 % al 5 % en peso, puede usarse cuando este compuesto es directamente aplicado en el perfumado de varios productos de consumo mencionados en la presente anteriormente.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el perfumado de una superficie o a un procedimiento para intensificar o prolongar el efecto de difusión de la fragancia característica de un ingrediente odorífero sobre una superficie, caracterizada porque la superficie se trata en presencia de un compuesto de la invención. Las superficies convenientes son, en particular, textiles, superficies duras, cabello y piel.

Ejemplos

La invención se describirá ahora en mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes, en los cuales las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (ºC); los datos del espectro de RMN se registraron en $CDCl_3$ (si no se declara otra cosa) en un espectrómetro Bruker DPX 400 con 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto al TMS como estándar, las constantes de acoplamiento J se expresan en Hz.

Se usaron reactivos y disolventes disponibles comercialmente sin mayor purificación, si no se declara otra cosa. Los espectros de IR: en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One FTIR, v en cm^{-1}. Los Análisis de Cromatografía Analítica por Exclusión de Tamaño (SEC) se realizaron a temperatura ambiente (ca. 22 ºC) en un sistema ThermoFinnigan Surveyor compuesto de una línea de vacío desgasificadora, bomba cuaternaria LC, auto muestreador y detector de UV/Vis combinados con un refractómetro de ThermoSeparationProducts (tsp) Spectra System IR-150 y un viscosímetro Viscotek 270 Dual Detector. Las muestras se eluyeron en una columna Macherey-Nagel Nucleogel GPC 104-5 (300x7,7 mm i.d., tamaño de partícula 5 µm) a una proporción de flujo de 1,0 ml/min usando THF grado HPLC de SDS. Las calibraciones universales se llevaron a cabo con el viscosímetro y el detector RI usando los patrones de polímeros comerciales de poli(metilmetacrilato) (PMMA) de Fluka. Aproximadamente 40 mg de los patrones de polímeros se pesaron con precisión y se disolvieron en 10 ml de disolvente, después 50 µl de esta solución se inyectaron para calibración.

Los siguientes materiales poliméricos de partida son copolímeros alternados de varios monómeros olefínicos y anhídrido maleico, significando una proporción del 50 % entre las dos unidades de repetición.

En la síntesis de los copolímeros de la invención, por "conversión" se entiende la cantidad, en porcentaje, de la unidad de repetición (VIII) convertida en la unidad de repetición (IX).

Ejemplo 1

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil-propilsulfanil]-etil} éster del ácido 1-octadecen-alt-maleico)

a) Preparación de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona : se agregó gota a gota 2-mercaptoetanol (origen: Aldrich, 3,5 ml, 50 mmol) en 20 ml de THF a 45 ºC, a una solución de (E)-1-(2,6,6-trimetil-3-

ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (δ-damascenona, 52,1 mmol)y 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (1, %5) (DBU, 0,78 ml, 5,21 mmol) en 50 ml de THF. El medio de reacción se agito durante 12 h y después se trató con una solución acuosa de HCl (5 %). La fase acuosa se extrajo con Et_2O y se unió a la fase orgánica que se lavó con una solución saturada $NaHCO_3$ y después con una solución de NaCl. La fase orgánica se seco sobre Na_2SO_4, se filtró y se concentró. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

^{1}H-RMN: 5,53 (m, 1H); 5,45 (m, 1H); 3,77 (m, 2H); 3,35 (sext, 1H); 2,96 (m, 1H); 2,88 (m, 1H); 2,86-2,63 (m, 4H); 2,60-2,45 (m, 1H); 2,23 (m, 1H); 1,97 (m, 1H); 1,70 (m, 1H); 1,31 (m, 3H); 1,02 (m, 1H); 0,96 (m, 5H); 0,92 (d, 2H); 0,88 (d, 1H);

^{13}C-RMN: 212,76s; 212,61s, 131,81d; 131,68d; 124,23d; 124,13d; 67,96t; 62,89d; 61,15t; 61,13t; 55,13t; 41,75t; 41,70t; 36,48q; 34,38t; 34,27t; 34,05d; 33,98d; 33,20q; 33,13q; 31,75d; 31,69d; 31,44d; 31,38d; 29,85q; 29,75q; 25,60t; 22,32q; 22,14q; 20,75q; 20,73q; 19,92q; 19,88q;

IR: 3415w-3018w-2956m-2928m-2871m-2830w-1703s-1667m-1625w-1457m-1430w-1386m-1366s-1286w-1250w-1212w-1153m-1115m-1044s-999s-953w-932w-895w-843w-690s.

b) Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil} éster del ácido 1-octadecen-alt-maleico): se disuelve poli(anhídrido 1-octadecen-alt-maleico) (5 mmol, origen: Aldrich) en 30 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona (5 mmol) en 10 ml de THF se agrega gota a gota. Después una solución de trietilamina (5 mmol) y N,N-dimetilaminopiridina (DMAP, 30,50 mg, 0,25 mmol, 5 % mol) en 20 ml de THF se agrega gota a gota. El medio de se calentó a 70 ºC durante 48 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido blanco (m = 0,70 g). Rendimiento = 23 % con una conversión del 28 %.

^{1}H-RMN: 5,52 (m, 1H); 5,46 (m, 1H); 4,21 (m, 2H); 3,78 (m, 1H); 3,37 (m, 3H); 2,96 (s, 3H); 2,89 (s, 3H); 2,85 (s, 1H); 2,73 (m, 4H); 2,51 (m, 1H); 2,38 (m, 1H); 2,21 (m, 2H); 2,00 (m, 4H); 1,69 (m, 4H); 1,26 (m, 78H); 0,96 (m, 6H); 0,87 (m, 12H);

^{13}C-RMN: 162,64s; 131,85d; 124,14d; 62,97d; 61,12t; 55,17t; 49,49t; 41,79t; 36,51q; 34,36t; 34,10t; 33,19t; 31,97t; 31,79d; 31,48q; 30,69t; 29,81t; 29,62t; 29,41t; 22,71t; 22,36q; 22,18q; 20,76q; 19,94q; 19,90q; 17,69q; 14,12q;

IR: 3783 a 2190m-3019w-2921s-2852s-1781w-1720m-1708m-1649m-1550m-1456m-1404m-1387m-1299w-1171m-1114w-1069w-998w-932w-841w-796w-719m-690m-666m.

M_w (SEC) = 108000 Da.

Ejemplo 2

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil}éster del ácido isobutilen-alt-maleico)

Se disolvió poli(anhídrido isobutilen-alt-maleico) (5 mmol, origen: Aldrich), en 30 ml de N-metilpirolidinona (NMP). Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona (5 mmol, preparada como se describe en el ejemplo 1a) de , en 10 ml de NMP se agregó gota a gota. Después, una solución de trietilamina (5 mmol) y DMAP (30,50 mg, 0,25 mmol, %% mol) en 20 ml de NMP se agregó gota a gota. El medio se calentó a 70 ºC durante 48 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido blanco (m = 1,20 g). Rendimiento = 57 % con una conversión de 8 %.

IR: 3771 a 2150m-2969m-2882m-1850w-1776s-1734s-1718s-1637s-1472m-1449m-1399m-1375m-1301m-1171s-1063s-980s-912s-831w-792w-661w.

M_w (SEC) = 91000 Da.

Ejemplo 3

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil} éster del ácido etilen-alt-maleico)

Se disolvió poli(anhídrido etilen-alt-maleico) (5 mmol, origen: Aldrich) en 30 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona (5 mmol, preparada como en el ejemplo 1a) , en 10 ml de THF se agrego gota a gota. Después, una solución de trietilamina (5 mmol) y DMAP (30,50 mg, 0,25 mmol, 5 % mol) en 20 ml de THF se agregó gota a gota. El medio se calentó a 70 ºC durante 48h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido blanco (m = 1 g). Rendimiento = 50 % con una conversión del 91 %.

IR: 3750 a 2150m-3017w-2956m-2934m-2872m-1779w-1722s-1703s-1698s-1652m-1506w-1453m-1391m-1367m-1153s-999w-936w-896w-761m-691w-673w-611w.

Ejemplo 4

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil} éster del ácido metoxietilen-alt-maleico)

Se disolvió poli(anhídrido metoxietilen-alt-maleico) (5 mmol, Gantrez® AN-119 BF, origen: ISP Technologies) en 30 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona(5 mmol, preparada como se describe en el Ejemplo Ia) , en 10 ml de THF se agrega gota a gota. Después, una solución de trietilamina (5 mmol) y DMAP (30,50 mg, 0,25 mmol, 5 % mol) en 20 ml de THF se agregó gota a gota. El medio se calentó a 70 ºC durante 48 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido (m = 1 g). Rendimiento = 47 % con una conversión del 80 %.

^{1}H-RMN (MeOD): 5,54 (m, 1H); 5,46 (m, 1H); 4,22 (m, 2,4H); 3,67 (m, 3H); 3,36 (m, 9H); 2,96 (s, 5H); 2,81 (m, 3H); 2,66 (m, 1H); 2,47 (m, 2H); 2,32 (m, 1H); 2,02 (m, 3H); 1,69 (m, 2H); 1,38-1,22 (m, 7H); 1,01 (m, 3H); 0,92 (m, 7H);

^{13}C-RMN (MeOD): 175,5s; 132,92d; 125,50d; 78,50d; 63,85d; 58,20s; 56,10t; 47,99t; 42,60t; 35,80d; 34,16d; 33,06d; 30,17q; 23,75t; 22,40q; 21,70q; 20,60q; 14,45q; 9,30q;

IR: 3750 a 2323m-3011w-2954m-2934m-2903w-2832w-1779m-1727s-1705s-1650m-1455m-1441m-1387m-1367m-1165s-1088s-998w-924w-836w-798w-751w-690w.

M_w (SEC) = 98000 Da.

Ejemplo 5

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-2-enil)-propilsulfanil]-etil} éster del ácido metoxietilen-alt-maleico)

a) Preparación de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-2-enil)-butan-1-ona: Se agregó gota a gota, 2-mercaptoetanol (3,5 ml, 50 mmol) en 20 ml de THF a 45 ºC, a una solución de (E)-1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona (α-damascenona, 52,1 mmol) y DBU (0,78 ml, 5,21 mmol) en 50 ml de THF. El medio de reacción se agitó durante 12 h y después se trató con una solución acuosa de HCl (5 %). La fase acuosa se extrajo con Et_2O y se unió a la fase orgánica la cual se lavó con una solución saturada de $NaHCO_3$ y después con una solución saturada de NaCl. La fase orgánica se seco sobre Na_2SO_4, se filtró y se concentró. El producto se obtuvo como aceite incoloro (m = 13,7 g). Rendimiento = 98 %.

IR: 3418m-3030w-2959s-2919s-2870m-1707s-1670w-1623w-1448m-1400m-1386m-1364m-1347m-1315w-1259w-1223w-1176w-1139w-1131w-1048s-1012s-967w-934w-887m-811m-738w-647w-631w.

b) Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-2-enil)-propilsulfanil]-etil} éster del ácido metoxietilen-alt-maleico): Se disolvió poli(anhídrido metoxietilen-alt-maleico) (5 mmol, Gantrez® AN-119 BF) en 30 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-2-enil)-butan-1-ona (5 mmol) en 10 ml de disolvente se agregó gota a gota. Después, una solución de trietilamina (5 mmol) y DMAP (30,50 mg, 0,25 mmol, 5 % mol) en 20 ml de THF se agregaron gota a gota. El medio se calentó a 70 ºC durante 48 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido (m = 1 g). Rendimiento = 47 % con una conversión del 88 %.

IR: 3782 a 2166w-2933m-2836w-1779m-1767m-1723s-1717s-1708s-1666m-1648m-1578m-1438m-1385m-1363m-1164s-1083s-995m-923m-835w-658w.

M_w (SEC) = 26700 Da.

Ejemplo 6

Preparación de poli(mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohexa-2,4-dienil)-propilsulfanil]-etil] éster del ácido maleico y metoxietileno)

a) Preparación de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1I-(2,6,6-trimetil-ciclohexa-1,3-dienil)-butan-1-ona: Se agregó gota a gota 2-Mercaptoetanol (3,5 ml, 50 mmol) en 20 ml de THF a 45 ºC, a una solución de (E)-1-(2,6,6-trimetil-I,3-ciclohexadien-1-il)-2-buten-1-ona (damascenona, 52,1 mmol) y DBU (0,78 ml, 5,21 mmol) en 50 ml de THF. El medio de reacción se agito durante 12 h y después se trató con una solución acuosa de HCl (5 %). La fase acuosa se extrajo con Et_2O y se unió a la fase orgánica la cual se lavó con una solución saturada de $NaHCO_3$ y después con una solución saturada de NaCl. La fase orgánica se seco sobre Na_2SO_4, se filtró y se concentró. El producto se obtuvo como aceite incoloro (m = 13,4 g). Rendimiento = 47 % con una conversión del 95 %.

IR: 3434m-3036w-2958m-2921m-2869m-2813w-1683s-1645m-1585w-1462m-1450m-1420w-1397m-1379m-1358m-1345m-1288m-1172m-1149m-1122w-1044s-1001s-971w-933w-731s.

b) Preparación de poli(metoxietileno y ácido maleico mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohexa-2,4-dienil)-propilsulfanil]-etil} éster): Se disolvió poli(metoxietilen-alt-anhídrido maleico) (5 mmol, llamado Gantrez® AN-119 BF) en 30 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohexa-1,3-dienil)-butan-1-ona (5 mmol) en 10 ml de disolvente, se agregó gota a gota. Después, una solución de trietilamina (5 mmol) y DMAP (30,50 mg, 0,25 mmol, 5 % mol) en 20 ml de THF, se agregó gota a gota. El medio se calentó a 70 ºC durante 48 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en heptano. El producto se obtuvo como un sólido (m = 1 g). Rendimiento = 47 %.

IR: 3773 a 2162m-3032w-2934m-2832w-1780m-1722s-1711s-1651s-1565m-1508m-1439s-1385s-1359m-1210s-1170s-1084s-999w-972w-924w-834w-793w-771w-737w-662m.

Ejemplo 7

Preparación de poli(ácido metoxietilen-alt-maleico mono(α-metoxi-poli(óxido de etileno)) y mono-{2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimeti-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil} éster)

Se disolvió poli(anhídrido metoxietilen-alt-maleico)(10 mmol de Gantrez® AN.119 BF, origen: ISP Technologies) en 40 ml de THF. Una solución de 3-(2-hidroxi-etilsulfanil)-1-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-butan-1-ona (8 mmol, preparada como se describe en el Ejemplo 1a) y α-metoxi-poli(óxido de etileno) (PEO, 2 mmol, Mn = 550 g/mol) en 30 ml de THF se agregó gota a gota. Después, una solución de trietilamina (19 mmol) y DMAP (61 mg, 0,5 mmol, 5 % mol) en 30 ml de THF se agregó gota a gota a 0 ºC. El medio se calentó a 40 ºC durante 24 h. La solución del polímero se diluyó con cloruro de metileno y se extrajo con una solución acuosa de HCl (5 %), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró, se concentró y se precipitó en pentano. El producto se obtuvo como un sólido (m = 4 g). Rendimiento = 75 % con una conversión de 20 % mol de PEO y 50 % mol de 2-[1-metil-3-oxo-3-(2,6,6-trimetil-ciclohex-3-enil)-propilsulfanil]-etil éster.

^{1}H-RMN (MeOD): 5,54 (m, 1H); 5,45 (m, 1H); 4,18 (m, 3,5H); 3,63 (m, 66H); 3,54 (m, 4H); 3,42 (m, 4,5H); 3,35 (m, 8H); 3,30 (m, 4,5H); 2,97 (s, 4H); 2,80 (m, 3H); 2,68 (m, 1,5H); 2,46 (m, 1H); 2,31 (m, 1H); 2,01 (m, 3H); 1,69 (m, 1H); 1,08-0,81 (m, 7H);

^{13}C-NMR (MeOD): 214,45s; 150,46s; 140,71d; 132,90d; 125,33d; 108,22d; 73,69t; 72,98t; 71,58t; 71,42t; 71,37t; 73,69t; 65,05t; 63,76d; 62,76s; 62,25t; 59,14d; 59,11d; 56,40t; 56,17t; 47,53t; 42,74t; 40,35q; 35,71d; 34,10d; 32,96s; 30,21s; 21,32d; 21,18d; 9,31q;

IR: 3445m-2931m-2881w-2075w-2507w-1980w-1782w-1721s-1647m-1563m-1452m-1389m-1348m-1213m-1172s-1084s-1037m-948m-837m-792m-653m.

Ejemplo 8

Análisis dinámico de espacio en cabeza (HSA) de la liberación de un ingrediente fragante de los copolímeros de la invención incorporado en un producto de consumo (suavizante de tejido)

El uso como ingrediente fragante del copolímero de la presente invención se ha probado en una aplicación de suavizante de tejido usando una base de suavizante de tejido con la composición siguiente: Stepantex® VK90 (origen: Stepan) 16,5 %, cloruro de calcio 0,2 % y agua 83,3 %. El rendimiento como perfume de la cetona, el aldehído o el ester carboxílico odoríferos libres α,β-insaturados y del copolímero de la invención se comparó en el tejido seco después de 1 y 3 días, usando el análisis dinámico de espacio en cabeza.

En un vaso de precipitados, 1 ml de una solución de copolímero con base de poli(anhídrido maleico) preparado en el Ejemplo 4 (204,2 mg en 10 ml de acetona) se agregó a 1,80 g de la base de suavizante de tejido homogeneizada y se enrasó con 600 g de agua corriente fría desmineralizada. Tres toallas de algodón (prueba de ropa de algodón EMPA Nº 221, origen: Eidgenössische Materialprüfanstalt (EMPA), prelavadas con un detergente en polvo sin perfumar y cortadas en hojas de ca. 12x12 centímetros) se agregaron y se agitó manualmente durante 3 min, se dejaron reposar durante 2 min, después se escurrieron manualmente y se pesaron para asegurar una cantidad constante de agua residual. Como una muestra de referencia, 1 ml de una solución que contiene una cantidad equimolar de δ-damascona no modificada (87,2 mg en 10 ml de acetona) se agregó a otros 1,80 g de la base de suavizante de tejido original la cual fue tratada como se describió anteriormente. Todas las toallas de algodón fueron secadas en línea durante 1 o 3 días, respectivamente.

Para determinar la concentración de espacio en cabeza de δ-damascona, se puso una de las toallas secas en una celda de prueba de espacio en cabeza (de volumen interior ca. 160 ml), termostato a 25 ºC y expuesto a un flujo de aire constante de 200 ml/min, respectivamente. El aire se filtró a través de carbón vegetal activado y se aspiró a través de una solución saturada de NaCl. Durante 15 min los elementos volátiles eran adsorbidos hacia un cartucho para desechos Tenax®, después durante 15 min en un cartucho Tenax® limpio. La prueba se repitió 7 veces cada

60 min (45 min que entrampan en el cartucho para desechos y 15 min en un cartucho limpio). Los cartuchos fueron desorbidos en un Perkin Elmer TurboMatrix ATD desorbedor acoplado a un cromatógrafo de gases Carlo Erba MFC 500 equipado con una columna capilar J&W Scientific DBl (30 m, i.d. 0,45 mm, película 0,42 µm) y un detector FID. Los volátiles se analizaron usando un gradiente de temperatura de dos pasos que empieza en 70 ºC a 130 ºC a 3 ºC/min y después yendo a 260 ºC a 25 ºC/min. La temperatura de inyección fue de 240 ºC, el detector de temperatura a 260 ºC. Para cuantificar la cantidad de δ-damascona en el espacio en cabeza, calibraciones estándares externas se llevaron a cabo usando seis diferentes concentraciones de δ-damascona en acetona (variando entre 1,96 x 10^{-6} y 9,26 x 10^{-4} mo1/l). 2µl de cada solución de calibración se inyectaron dentro de tres cartuchos Tenax® limpios, respectivamente. Todos los cartuchos fueron desorbidos inmediatamente bajo las mismas condiciones como aquellas resultantes del espacio en cabeza de prueba (ver anteriormente).

Las cantidades siguientes de δ-damascona se detectaron a partir de la muestra que contiene el copolímero preparado en Ejemplo 4 como comparada para la muestra de referencia con la δ-damascona no modificada (entre corchetes). Todos los valores son promedio de dos determinaciones:

Tiempo de muestreo del espacio en cabeza [min]	Cantidad de δ-damascona después del secado por 1 d [ng/L]	Cantidad de δ-damascona después del secado por 3 d [ng/L]
30	10,5 (1,3)	9,9 (0,4)
90	29,1 (0,9)	31,6 (0,5)
150	40,0 (2,2)	41,4 (0,8)
210	41,3(1,6)	44,8 (0,8)
270	42,8 (1,0)	43,8 (0,6)
330	43,6 (1,5)	43,9 (1,4)
390	44,1 (1,6)	42,6 (1,0)
450	45,2 (1,4)	42,2 (0,8)

Los datos muestran que la cantidad de δ-damascona en el espacio en cabeza sobre el tejido seco aumenta significativamente en presencia del copolímero de la invención comparado con la molécula libre de fragancia no modificada. Después de 450 minutos de prueba, se observó un aumento de la concentración del espacio en cabeza por un factor de 30 después de 1 día y un aumento por un factor de 50 después de 3 días, ilustrando así el aumento deseado de larga durabilidad obtenido mediante el uso de copolímeros de conformidad con la invención.

Ejemplo 9

Análisis dinámico de espacio en cabeza de la liberación de un ingrediente fragante de los copolímeros de la invención incorporado en un producto de consumo

El uso como ingrediente fragante del copolímero de la presente invención se ha probado en una aplicación de suavizante de tejido como se describe anteriormente (Ejemplo 8) usando una base de suavizante de tejido con la composición siguiente: Stepantex® VL90A (origen: Stepan) 16,50 %, cloruro de calcio (10 %) 0,60 %, Proxel® GXL (origen: Arch Chemicals) 0,04 % y agua 82,86 %. El rendimiento como perfume de la cetona, aldehído o ester carboxílico odorífero libre α,β-insaturado y del copolímero de la invención se comparó con el tejido seco después de 1 y 3 días usando el análisis dinámico de espacio en cabeza .

Para las mediciones de los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) preparados en el Ejemplo 1 (68,7 mg), Ejemplo 2 (99,6 mg), Ejemplo 3 (18,5 mg) y Ejemplo 7 (41,3 mg, disueltos en 2 ml de agua desmineralizada) así como copolímeros del documento WO 2007/007216 (Ejemplo 1 (3d)) (16,4 mg) y del documento WO 03/049666 (Ejemplo 6b) (35,5 mg, disueltos en 1 ml de THF) fueron agregados cada uno (para dar un contenido de δ-damascona aproximadamente equimolar) para 1,8 g de base de suavizante de tejido y las muestras se agitaron durante 1 h. Las muestras se transfirieron después a un vaso de precipitados y se enrasó con 600 g de agua corriente fría desmineralizada, respectivamente. Dos toallas de algodón (tela de algodón para prueba EMPA Nº 221, prelavada con un detergente en polvo no perfumado y se cortaron hojas de ca. 12 X 12 centímetros) se agregó y agitó manualmente durante 3 min, reposando por 2 min, después exprimidos manualmente, pesados para asegurar una cantidad constante de agua residual y analizados como se describiço anteriormente (Ejemplo 8). Como una muestra de referencia, una cantidad equimolar de δ-damascona no modificada (8,8 mg) se agregó a otros 1,80 g de la base de suavizante de tejido original con el cual se trató como se describió anteriormente (Ejemplo 8). Todas las toallas de algodón estaban secas en línea durante 1 o 3 días, respectivamente.

Para cuantificar la cantidad de de δ-damascona en el espacio en cabeza, se llevaron a cabo calibraciones estándares externas usando cuatro concentraciones diferentes de δ-damascona en acetona (variando entre 1,06 x 10^{-6} y 1,06 x 10^{-3} mo1/l). Se inyectaron 2µl de cada solución de calibración hacia tres cartuchos Tenax® limpios,

respectivamente. Todos los cartuchos fueron inmediatamente desorbidos bajo las mismas condiciones como aquellos resultantes a partir del muestreo del espacio en cabeza de prueba (ver anteriormente).

Las cantidades siguientes de δ-damascona fueron detectadas a partir de la muestra que contiene el copolímero preparado en los Ejemplos 1-3, 7 o aquéllos de las solicitudes de patentes WO 2007/007216 y WO 03/049666 (mediciones individuales) como comparado con la muestra de referencia con la δ-damascona no modificada (promedio de tres determinaciones).

Datos del espacio en cabeza obtenidos después de 1 día de secado:

Tiempo de muestreo del espacio en cabeza [min]	Cantidad de δ-damascona no modificada (referencia) [ng/L]	Cantidad de δ-damascona del copolímero del ejemplo 1 [ng/L]	Cantidad de δ-damascona del copolímero del ejemplo 2 [ng/L]	Cantidad de δ-damascona del copolímero del ejemplo 3 [ng/L]
30	2,4	6,9	3,7	3,2
90	2,4	18,5	3,8	7,1
150	3,2	22,1	5,1	8,1
210	3,2	22,8	4,0	10,2
270	2,7	24,1	3,8	10,3
330	2,2	23,5	4,0	10,4
390	2,7	24,5	4,6	11,2
450	2,6	24,1	4,8	12,1

Datos del espacio en cabeza obtenidos después de 3 días de secado:

Tiempo de muestreo del espacio en cabeza [min]	Cantidad de δ-damascona no modificada (referencia) [ng/L]	Cantidad de δ-damascona del copolímero del ejemplo 1 [ng/L]	Cantidad de δ-damascona a del copolímero del ejemplo 2 [ng/L]	Cantidad de δ-damascona del copolímero del ejemplo 3 [ng/L]
30	2,9	23,3	3,6	4,1
90	2,7	54,7	5,1	9,2
150	2,6	89,1	7,0	10,9
210	2,0	77,0	6,4	9,8
270	1,8	57,1	6,5	9,7
330	1,6	45,8	6,0	9,3
390	2,8	41,3	6,2	10,5
450	2,1	39,6	5,7	11,7

Datos del espacio en cabeza obtenidos después de 3 días de secado:

		Presente invención		Técnica anterior	
Tiempo de muestreo del espacio en cabeza [min]	* Referencia [ng/l]	** copolímero ejemplo 7 [ng/l]	** copolímero ejemplo 4 [ng/l]	** copolímero WO 07/007216 ejemplo 1(3d) [ng/l]	** copolímero WO 03/049666 ejemplo 6b [ng/l]
30	2,9	8,8	9,9	5,9	3,0
90	2,7	18,2	31,6	6,2	6,5
150	2,6	23,7	41,4	11,2	7,5
210	2,0	28,6	44,8	11,7	6,8
270	1,8	31,8	43,8	13,2	6,6
330	1,6	33,3	43,9	13,6	6,4
390	2,8	32,7	42,6	14,3	6,6
450	2,1	34,6	42,2	12,2	8,7
* La cantidad de δ-damascona * * La cantidad de δ-damascona liberada de					

Los datos muestran que la cantidad de δ-damascona en el espacio en cabeza sobre el tejido seco aumenta significativamente en presencia de los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) de la invención como comparación a la molécula de fragancia libre no modificada (referencia). Las concentraciones medidas del espacio en cabeza muestran además el efecto particular de liberación lenta de los copolímeros preparados en los Ejemplos 1 y 2 en la cual incluso las concentraciones del espacio en cabeza medidas después de 3 días fueron incluso más altas que las medidas después de 1 día.

Polímeros con las cantidades comparables de δ-damascona injertada y las funciones del ácido carboxílico libre en la cadena principal, tal como por ejemplo el copolímero basado en poli(anhídrido maleico) del presente Ejemplo 4 (ver Ejemplo 8) y el polimetacrilato del WO 2007/007216 (Ejemplo 1 (3d))), tiene la polaridad y/o hidrofilia similar . Una comparación del comportamiento de estos dos tipos de polímeros muestran claramente que los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) muestran un mejor rendimiento de liberación.

Modificando la polaridad del polímero (por ejemplo injertando restos del poli(óxido de etileno) en la cadena principal del poli(anhídrido maleico) también puede influir en las propiedades de liberación. La comparación de las concentraciones del espacio en cabeza medidas para el copolímero basado en poli(anhídrido maleico) del presente Ejemplo 7 con aquéllos obtenidos con el polimetacrilato del documento WO 2007/007216 (Ejemplo 1 (3d)) o con el poliestireno del documento WO 03/049666 (Ejemplo 6b) muestra un incremento en el rendimiento del copolímero basado en poli(anhídrido maleico) de la presente invención.

Además, la comparación olfativa directa de las toallas de algodón tratadas con los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) del Ejemplo 7 con el poliestireno del documento WO 03/049666 (Ejemplo 6b) dos días después del muestreo del espacio en cabeza reveló todavía un fuerte olor tipo damascona en el primer caso y un olor mucho menos pronunciado en el último caso.

La eficiencia de liberación y/o la dispersabilidad de los polímeros en agua pueden ser modulados ajustando la polaridad de la cadena principal del polímero. Los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) del Ejemplo 4 (con un grupo metoxi que contiene el comonómero, ver Ejemplo 8) y del Ejemplo 7 son por ejemplo más polares que aquéllos de los Ejemplos 2 y 3 (con isobutileno hidrófobico o comonómeros de etileno, respectivamente).

Además de los efectos de polaridad del comonómero, la deposición de los polímeros sobre el tejido es otro aspecto importante a ser considerado. Se sabe que los materiales hidrófobos se depositan más eficazmente sobre los tejidos. Por consiguiente, nosotros atribuimos el buen rendimiento del copolímero basado en poli(anhídrido maleico) del Ejemplo 1 como comparados con aquéllos de los Ejemplos 2 y 3 para un incremento de la superficie de deposición del anterior con respecto al último.

Para cantidades comparables de δ-damascona en el polímero y/o para polaridades similares de los polímeros, los copolímeros basados en poli(anhídrido maleico) de la presente invención muestran mejores propiedades de liberación que otros polímeros de la técnica anterior. Un buen equilibrio entre hidrofobicidad (buena deposición, menor dispersión en medio acuoso) e hidrofilicidad (menor deposición, buena dispersión en medio acuoso) es un criterio importante para la elección del material apropiado con respecto al objetivo de la aplicación.

Ejemplo 10

Evaluación olfativa de liberación de un ingrediente fragante a partir de copolímeros de la invención incorporados en un producto de consumo (suavizante de tejido)

Las pruebas se llevaron a cabo usando una base de suavizante de tejido estándar, generalmente usada para las toallas de felpa.

Se preparó la base del suavizante de tejido con la composición final siguiente: Stepantex® VK90 (origen: Stepan) 16,5 %, cloruro de calcio 0,2 % y agua 83,3 %. El lavado de las toallas de felpa se llevó a cabo con 85 g de una base del detergente no perfumado (VÍA, origen: Unilever), seguido por un ciclo de enjuague que usa 35 g del suavizante base descrito anteriormente al cual que se agregaron previamente 0,5 mmol de δ-damascona pura o, alternativamente, la cantidad molar correspondiente del copolímero liberador de δ-damascona preparado en el Ejemplo 4.

Una lavadora (Miele Novotronic W300-33CH) se cargó con 10 toallas de felpa pequeñas (18 cm*18 cm, aproximadamente 30 g cada una) y 2 kg de toallas de algodón grandes. La carga se lavó a 40 ºC usando un programa de ciclo corto y un enjuagado a 900 rpm.

Al final del lavado, las 17 toallas de felpa pequeñas se secaron en línea durante 24 h y se envolvieron en papel aluminio para su almacenamiento, antes de que 20 panelistas evaluaran la intensidad y valoración después de 3 y 7 d, usando una escala que va de "1" (ningún olor) a "10" (muy fuerte).

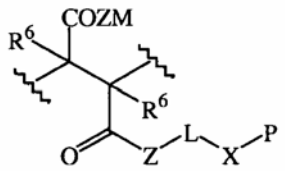
Se determinaron los siguientes promedios de intensidad y frescura (entre corchetes) para las diferentes muestras:

Molécula probada	Evaluación después de 3 días	Evaluación después de 7 días
δ-damascona (referencia) Copolímero del ejemplo 4	3,24 (3,01) 5,75 (4,83)	2,86 (2,82) 5,75 (5,36)

La evaluación mostró diferencias significativas en la intensidad al comparar las dos muestras (con > 99,9 % de significancia estadística). Se encontró que las toallas conteniendo el copolímero de conformidad con la invención eran más fuertes y más frescas que la muestra de referencia. Considerando que la intensidad de la referencia disminuyó con el tiempo, la intensidad de la fragancia para la muestra que contiene el copolímero permanece constante.

REIVINDICACIONES

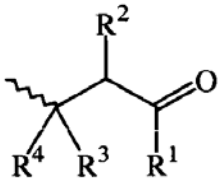
1. Un copolímero, capaz de liberar de una manera controlada una cetona, un aldehído o un éster carboxílico odoríferos α,β-insaturados, y que comprende por lo menos una unidad de repetición de fórmula



(I)

en la cual

- P representa un radical susceptible de generar una cetona, un aldehído o un éster carboxílico odoríferos α,β-insaturados y se representa por la fórmula



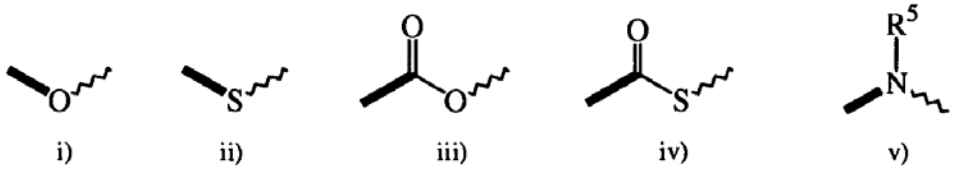
(II)

en la cual la línea ondulada indica la localización del enlace entre dichos P y X;

R^1 representa un átomo de hidrógeno, un radical alcoxilo de C_1 a C_6 o un radical alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal, cíclico o ramificado de C_1 a C_{15}, posiblemente sustituido con grupos alquilo de C_1 a C_4; y

R^2, R^3 y R^4 representan un átomo de hidrógeno, un anillo aromático de C_6 a C_{10}, o un radical alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal, cíclico o ramificado de C_1 a C_{15}, posiblemente sustituido con grupos alquilo de C_1 a C_4; o dos, o tres, de los grupos R^1 a R^4 se unen juntos para formar un anillo saturado o insaturado que tiene de 5 a 20 átomos de carbono e, incluyendo el átomo de carbono al cual están unidos dichos grupos R^1, R^2, R^3 o R^4, este anillo siendo posiblemente sustituido con grupos alquilo o alquenilo lineales, ramificados o cíclicos de C_1 a C_8;

- X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas i) a v):



en las cuales las líneas onduladas de las fórmulas son tal como se definió anteriormente y las líneas en negrita indican la localización del enlace entre dichos X y L, y R^5 representa un átomo de hidrogeno o un grupo alquilo de C_1 a C_4;

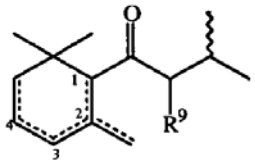
- L representa un grupo hidrocarburo de C_2 a C_{15} que comprende opcionalmente de 1 a 10 átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno;

- Z representa un átomo de oxígeno o azufre o un grupo NR^5, representando R^5 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_4;

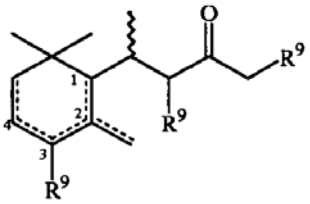
- los grupos R^6 representan independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo de C_1 a C_4; y

- M representa un átomo de hidrógeno, un ion de metal alcalino o alcalinotérreo si Z representa un átomo de oxígeno o azufre o un átomo de hidrógeno si Z representa un grupo NR^5.

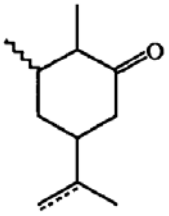
2. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** P representa un radical de fórmulas (P-1) a (P-11), en la forma de cualquiera de sus isómeros:



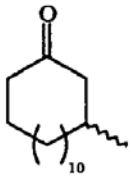
(P-1)



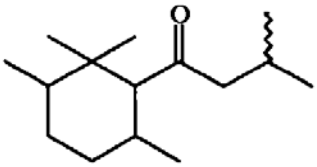
(P-2)



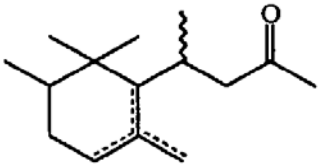
(P-3)



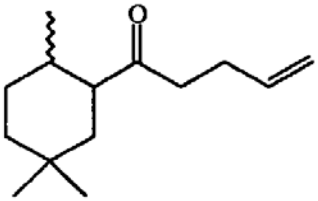
(P-4)



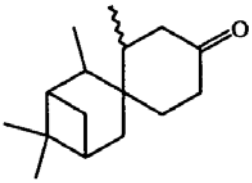
(P-5)



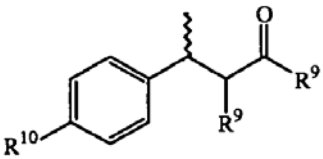
(P-6)



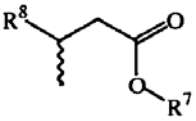
(P-7)



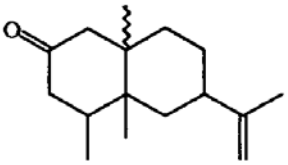
(P-8)



(P-9)



(P-10)

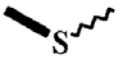


(P-11)

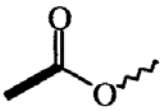
en las cuales las líneas onduladas tienen el significado indicado en la reivindicación 1 y las líneas punteadas representan un enlace doble o sencillo, indicando R^7 un grupo metilo o etilo, representando R^8 un grupo alquilo, alquenilo o alcadienilo lineal o ramificado de C_6 a C_9, siendo R^9 un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y representando R^{10} un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxi o metoxi o un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_4.

3. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas i) a iii)

i)



ii)

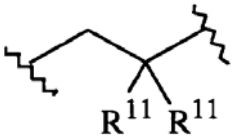


iii)

tal como se define en la reivindicación 1.

4. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** Z representa un átomo de oxígeno.

5. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** además comprende una unidad de repetición de fórmula (III)



(III)

en la cual los grupos R^{11} representan independientemente uno del otro

- un átomo de hidrógeno o haluro;

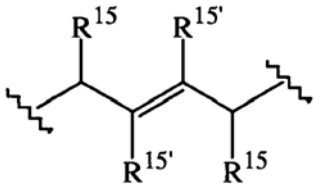
- un grupo hidrocarburo de C_1 a C_6 que opcionalmente comprende de 1 a 4 heteroátomos seleccionados a partir del grupo que consiste en átomos de oxígeno y azufre;

- un grupo carboxílico de fórmula $COOR^{12}$ en la cual R^{12} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo de C_1 a C_{60} que opcionalmente comprende de 1 a 30 átomos de oxígeno;

- un grupo OR^{13}, en el cual R^{13} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 a C_6 o un grupo COR^{14}, representando R^{14} un grupo alquilo de C_1 a C_6; o

- una unidad de pirrolidona, conectada por el átomo de nitrógeno;

o de fórmula (IV)



(IV)

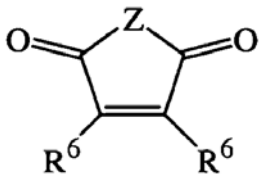
en la cual los grupos R^{15} o $R^{15'}$ representan un átomo de hidrógeno o grupo metilo o etilo, los dos R^{15} pueden unirse conjuntamente y representar un átomo de oxígeno o un grupo CH_2O.

6. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho copolímero libera una cetona, un aldehído o un éster carboxílico odoríferos α,β-insaturados seleccionados del grupo que consiste en β-damascenona, damasconas, iononas, 2-ciclopentadecen-1-ona, 1-(5, %dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, 1(6),8-p-mentadien-2-ona, 1-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-2-buten-1-ona y 4-(2,2,3,6-tetrametil-1-ciclohexil)-3-buten-2-ona.

7. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 5, **caracterizado porque** dicho copolímero se obtiene por un procedimiento que comprende los pasos siguientes:

A) hacer reaccionar:

- un copolímero que se puede obtener al hacer reaccionar por lo menos una olefina de fórmula $CH_2=CR^{11}{}_2$, siendo R^{11} tal como se define en la reivindicación 5, y por lo menos un derivado de fórmula



(VI)

en la cual los grupos R^6 y Z tienen el mismo significado que se indicó anteriormente; y

- un compuesto de fórmula P-X-L-Z-M, en la cual P, X, L, Z y M tienen el mismo significado indicado en la reivindicación 1;

B) hidrolizar todo o parte del grupo funcional anhídrido no reaccionado del monómero polimerizado (VI) del copolímero con un alcohol de fórmula R^xOH, donde R^x representa un grupo alquilo de C_1 a C_4, preferentemente metilo o etilo, o un poliéter que tiene un peso molecular comprendido entre 100 y 4000 g/mol; y/o

C) opcionalmente hacer reaccionar el copolímero obtenido en el paso A) o B) con una base.

8. Un copolímero de conformidad con la reivindicación 7, **caracterizado porque** dicho copolímero es aquél en el que P es como se define en la reivindicación 2;

X representa un átomo de azufre;

L representa un grupo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado de C_2 a C_6;

Z representa un átomo de oxígeno;

M representa un átomo de sodio, potasio, calcio, magnesio o hidrógeno; y

el copolímero es uno obtenido por copolimerización de anhídrido maleico y una olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-octadeceno, etileno, isobutileno o metoxietileno.

9. Una composición fragante que comprende:

i) como ingrediente fragante, por lo menos uno de los copolímeros de la invención tal como se define en la reivindicación 1;

ii) por lo menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y

iii) opcionalmente por lo menos un adyuvante de perfumería.

10. Un artículo perfumado, que comprende:

i) como ingrediente fragante, por lo menos un copolímero de la invención tal como se define en la reivindicación 1; y

ii) una base de producto de consumo.

11. Un artículo perfumado de conformidad con la reivindicaron 10, **caracterizado porque** la base de producto de consumo es un detergente sólido o líquido, un suavizante de tejido, un perfume, una colonia o loción para después del afeitado, un jabón perfumado una sal, una espuma, un aceite o un gel de ducha o baño, un producto de higiene, un producto de cuidado de cabello, un champú, un producto para el cuidado del cuerpo, un desodorante o antitranspirante, un refrescante de ambiente, una preparación cosmética, un acondicionador de tejido, un agua de planchado, un papel, una toallita o un blanqueador de ropa.