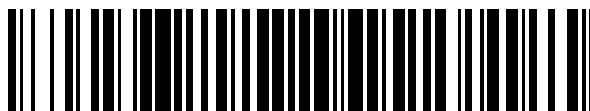


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 600**

51 Int. Cl.:

C07D 317/12 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009** **E 09764054 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014** **EP 2370421**

54 Título: **Acetales como ingredientes perfumantes**

30 Prioridad:

01.12.2008 WO PCT/IB2008/055024

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

14.03.2014

73 Titular/es:

FIRMENICH S.A. (100.0%)
1, route des Jeunes P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH

72 Inventor/es:

LEM, GEORGE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 448 600 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acetales como ingredientes perfumantes

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, concierne a algunos derivados de acetal del 3-metil citral. La presente invención concierne al uso de dichos compuestos en la industria de la perfumería así como a las composiciones o artículos que contienen dichos compuestos.

Técnica anterior

A nuestro mejor saber y entender, 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano es un nuevo compuesto.

10 El etilacetal de 3,6,7-trimetiloctadien-2,6-al ya se conoce y se reportó en el documento GB 819771 sin ninguna descripción de olor. Los acetales alifáticos como odorantes se describieron ya en el documento GB 1167776. Sin embargo, la estructura y la descripción organoléptica difieren de la mencionada en la presente solicitud.

15 Los compuestos con la estructura química más cercana y que son descritos teniendo propiedades organolépticas valiosas son algunos acetales del citral reportados en el libro de S. Arctander (Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, EE.UU.), y específicamente los acetales de dietilo (Nº. 651), dimetilo (Nº. 652) y propilenglicol (Nº. 656). Podemos también citar citronelal-ciclomonoglicolacetal (Nº. 659) como que tiene una estructura química más cercana. Estos compuestos se usaron como ingredientes perfumantes en el documento JP 2003137758. Sin embargo, estos compuestos de la técnica anterior se reportaron como que tienen siempre una nota cítrica del tipo del limón, en otras palabras una nota completamente diferente de los compuestos de la presente invención. Nada en la técnica anterior sugiere que los compuestos de la invención podrían tener su olor específico (como se reporta a continuación de manera adicional) o aún nada de olor.

20

Descripción de la invención

Ahora los inventores han descubierto, sorprendentemente, que 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano (compuesto (I)) puede ser utilizado como un ingrediente perfumante, por ejemplo para impartir notas de olor del tipo de hierba fresca.

25 Dicho compuesto posee un olor herbal, de hierba fresca, que evoca la salvia clarea con, un lado aterciopelado agradable y un subtono de hoja de violeta. Este compuesto está totalmente libre de notas cítricas de limón.

30 El olor de los compuestos de la invención carece, o no posee notas cítricas de limón significativas, que son una característica de los compuestos de la técnica anterior y en particular de los acetales de citral mencionados anteriormente. Dichas diferencias conducen a los compuestos de la invención y a los compuestos de la técnica anterior a que cada uno sea adecuados para diferentes usos, es decir para impartir diferentes impresiones organolépticas.

35 Como se mencionó anteriormente, la invención concierne al uso del compuesto (I) como el ingrediente perfumante. En otras palabras concierne a un procedimiento para conferir, mejorar, actualizar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, tal procedimiento comprende agregar a dicha composición o artículo una cantidad efectiva de un compuesto (I). Por "el uso del compuesto (I)", se debe entender en el presente documento también el uso de cualquier composición que contiene el compuesto (I) y que puede ser empleada ventajosamente en la industria de la perfumería como los ingredientes activos.

Dichas composiciones, que en efecto pueden ser empleadas ventajosamente como ingredientes perfumantes, también son un objeto de la presente invención.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es una composición perfumante que comprende:

- 40
- i) como un ingrediente perfumante, al menos un compuesto de la invención como se definió anteriormente;
 - ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste de un portador para perfumería y una base para perfumería; y
 - iii) opcionalmente al menos un adyuvante para perfumería.

45 Por "portador para perfumería" los inventores pretenden significar en el presente documento 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 de perfumería. Dicho portador puede ser un líquido o un sólido.

Como portador líquido se pueden citar, como ejemplos no limitativos, un agente emulsionante, es decir un sistema de un solvente y un agente tensioactivo, o un solvente utilizado comúnmente en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo de los solventes utilizados comúnmente en perfumería puede no ser exhaustiva. Sin embargo, se pueden citar como ejemplos no limitativos los solventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los utilizados más comúnmente.

Como portador sólido se pueden citar, como ejemplos no limitativos, gomas o polímeros absorbentes, o también materiales de encapsulación. Los ejemplos de tales materiales pueden comprender materiales plastificantes y formadores de una pared, tales como mono, di o tri-sacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o aún los materiales citados en los textos de referencia, tales como H. Scherz, *Hydrokolloids: Stabilisatoren, Dickungs – und Gehermittel in Lebensmittel*, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un proceso bien conocido para una persona experta en la técnica, y puede ser efectuado, por ejemplo, utilizando técnicas tales como secado por rociado, aglomeración o aún la extrusión; o consiste de una encapsulación de recubrimiento, incluyendo técnicas de coacervación y de coacervación compleja.

Por "base de perfumería" los inventores pretenden significar en el presente documento una composición que comprende al menos un co-ingrediente perfumante.

Dicho co-ingrediente perfumante no es compuesto (I). Además, por "co-ingrediente perfumante" se entiende en el presente documento un compuesto, que es utilizado en una preparación o composición perfumante para impartir un efecto hedónico. En otras palabras, tal co-ingrediente, que va a ser considerado que es solo uno perfumante, debe ser reconocido por una persona experta en la técnica como uno que es capaz de impartir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no solo como una que tiene un olor.

La naturaleza y el tipo de los co-ingredientes perfumantes presentes en la base no garantiza una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso podría ser no exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlas con base en su conocimiento general y de acuerdo con el uso o aplicación propuesta y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos co-ingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenosos o sulfurados y aceites esenciales, y dichos co-ingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos co-ingredientes están en cualquier caso listados en textos de referencia tales como el libro por S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes, o en otras palabras de una naturaleza semejante, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos co-ingredientes también pueden ser los compuestos que se sabe que liberan de una manera controlada varios tipos de compuestos perfumantes.

Para las composiciones que comprenden tanto un portador de perfumería como una base de perfumería, otro portador de perfumería adecuado, que aquellos especificados previamente, también puede ser el etanol, las mezclas de agua/etanol, el limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como aquellas bajo la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres del éter de glicol tales como aquellos conocidos bajo la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Por "adyuvante de perfumería" los inventores pretenden significar en el presente documento un ingrediente capaz de impartir un beneficio agregado adicional tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y el tipo del adyuvante utilizado comúnmente en las bases perfumantes puede no ser exhaustiva, pero se tiene que mencionar que dichos ingredientes son bien conocidos por una persona experta en la técnica.

Una composición de la invención que consiste de al menos un compuesto de la fórmula (I) y al menos un portador de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición perfumante que comprende un compuesto (I), al menos un portador de perfumería, al menos una base de perfumería y opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

Preferentemente, cualquier mezcla que resulte directamente de una síntesis química, por ejemplo sin una purificación adecuada, en la cual el compuesto de la invención podría estar involucrado como un producto de partida, intermedio o final, podría no ser considerado como una composición perfumante de acuerdo con la invención.

Además, el compuesto de la invención también puede ser utilizado ventajosamente en la totalidad de los campos de la perfumería moderna para impartir o modificar positivamente el olor de un producto para el consumidor en el cual es agregado dicho compuesto (I). En consecuencia, un artículo perfumado que comprende:

- i) como un ingrediente perfumante, un compuesto (I), como se definió anteriormente, o una composición

perfumante de la invención; y

ii) una base de un producto para el consumidor;

también es un objeto de la presente invención.

5 Por razones de claridad, se debe mencionar que por "base de producto para el consumidor" los inventores pretenden significar en la presente memoria un producto para el consumidor, que es compatible con los ingredientes perfumantes. En otras palabras, un artículo perfumado de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden a un producto para el consumidor, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad efectiva olfativamente de al menos un compuesto de la invención.

10 La naturaleza y el tipo de los constituyentes del producto para el consumidor no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, lo cual en cualquier caso podría no ser exhaustiva, la persona experta es capaz de seleccionarlos con base en su conocimiento general y de acuerdo con la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

15 Los ejemplos de las bases del producto para el consumidor adecuadas incluyen detergentes sólidos o líquidos y suavizantes de tejidos así como la totalidad de los otros artículos comunes en perfumería, especialmente los perfumes, colonias para después de afeitarse, jabones perfumados, sales para la ducha o para el baño, espumas, aceites o geles, productos para la higiene o productos para el cuidado del cabello tales como champús, productos para el cuidado corporal, desodorantes o antitranspirantes, ambientadores y también preparaciones cosméticas. Cuando los detergentes son aplicaciones propuestas tales como composiciones detergentes o productos de limpieza para lavado o para la limpieza de varias superficies, por ejemplo propuestos para el tratamiento de una superficie textil, de los platos o de una superficie dura, ya sea si los mismos están propuestos para uso doméstico o industrial. Otros artículos perfumados son suavizantes de tejidos, refrescantes de tejidos, agua para plancha, papeles, blanqueadores o toallitas húmedas.

Algunas de las bases del producto para el consumidor mencionadas anteriormente pueden representar un medio agresivo para el compuesto de la invención, de modo que puede ser necesario proteger este último de la descomposición prematura, por ejemplo por encapsulación.

25 Las proporciones en las cuales los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser incorporados en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores son dependientes de la naturaleza del artículo que va a ser perfumado y del efecto organoléptico deseado así como de la naturaleza de los co-ingredientes en una base dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención son mezclados con co-ingredientes perfumantes, solventes o aditivos utilizados comúnmente en la técnica.

30 Por ejemplo, en el caso de las composiciones perfumantes, las concentraciones típicas son del orden de 0,01 % hasta 15 % en peso, o aún mayores, de los compuestos de la invención basado en el peso de la composición en la cual los mismos son incorporados. Las concentraciones inferiores que estas, tales como del orden de 0,001 % hasta 5 % en peso, pueden ser utilizadas cuando estos compuestos son incorporados en los artículos perfumados, siendo el porcentaje con relación al peso del artículo.

35 Los compuestos de la invención pueden ser preparados a partir del compuesto de metil citral conocido (Arctander N^o. 1956) haciendo reaccionar la materia prima con un alcohol o diol adecuado. Un ejemplo típico es provisto en los ejemplos en el presente documento dados a continuación.

Ejemplos

40 La invención será descrita ahora en más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (°C); los datos espectrales de RMN son registrados en CDCl₃ (si no se establece de otra manera) con una máquina de 360 o 400 MHz para ¹H y ¹³C, los cambios químicos δ están indicados en ppm con respecto a TMS como un estándar, las constantes de acoplamiento J son expresadas en Hz.

Ejemplo 1

45 2-(Z-2,5,6-trimetil-hepta-1,5-dienil)-[1,3]dioxolano

Un recipiente de 3 bocas de 3 litros equipado con un termómetro, barra de agitación magnética y una trampa de Dean-Stark se carga con 675 g de E y Z-metil-citral (4,07 mol), 1210 g de etilenglicol (19,5 mol), 23,3 g de MgCl₂ (0,24 mol) y 844 g de tolueno. La mezcla completa se somete a reflujo durante 27 horas tiempo durante el cual el agua y algo del etilenglicol son removidos azeotrópicamente desde la reacción hasta que el 92 % de la materia prima es consumida.

Después del enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la fase inferior que contiene el etilenglicol que no reaccionó es desechada y la fase de tolueno superior se lava con NaHCO₃ saturado, luego agua. Después de la remoción del tolueno a presión reducida, el concentrado sin refinar es destilado súbitamente bajo vacío para dar 789 g del E y Z-metil-citralacetal puro al 95 % (E/Z = 57/43). Este último es fraccionado entonces cuidadosamente por destilación para dar un total de 678 g del material destilado de los cuales 133 g son de Z-metil-citralacetal puro y 222 g es de E-metil-citralacetal puro.

¹³C-RMN: 18,48, 20,07, 20,56, 23,72, 31,28, 33,73, 64,89, 100,155, 121,73, 124,71, 127,16, 145,27.

¹H-RMN: 1,64 (s, 3H), 1,66 (s a, 6H), 1,80 (d, J = 1, 3H), 2,15 (s a, 4H), 3,86 (m, 2H), 4,00 (m, 2H), 5,24 (d.d. J = 1, J = 7, 1 H), 5,47 (d, J = 7, 1H).

10 Ejemplo 2

Preparación de una composición perfumante

Un perfume, que tiene una connotación de hierba fresca-floral, con olor de naranja, fue preparada mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Acetato de terpenilo	1350
	Aceite esencial de apio 10%*	50
	Damascone Alpha 10%*	370
	Habanolide® ¹⁾	350
	Hedione® ²⁾	300
20	Hivernal® ³⁾	100
	Iso E Super® ⁴⁾	250
	Lilial® ⁵⁾	2000
	Neobutenone® 10%* ⁶⁾	30
25	Aceite de Neroli	1500
	Fenetilol	250
	Salicilato de amilo	400
	Sclareolate® ⁷⁾	1250
	Yara Yara	300
30	2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído	<u>500</u>
		9000

* en dipropilenglicol

1) pentadecenolida: origen: Firmenich SA, Suiza

2) hidrojasmonato de metilo; origen: Firmenich SA, Suiza

35 3) 3-(3,3/1,1-dimetil)-5-indanil)propanal; Firmenich SA, Suiza

4) 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-naftalenil)-1-etanona; origen: International Flavors & Fragrances, EE.UU.

5) 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal; origen Givaudan SA, Suiza

6) 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; origen: Firmenich SA, Suiza

7) (S)-2-(1,1-dimetilpropoxi)propanoato de propilo; origen: Firmenich SA, Suiza

5 La adición de 1000 partes en peso de 2-(Z-2,5,6-trimetil-hepta-1,5-dienil)-[1,3]dioxolano a la composición perfumante descrita anteriormente impartió una nota de salvia herbal y reforzó la nota de hierba fresca provista por el 2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-carbaldehído.

Cuando en lugar del compuesto de la invención se agregaron las mismas cantidades del citral dietil acetal (Arctander 651), el citral dimetil acetal (Arctander 652) o el citral propilenglicol acetal (Arctander 656), entonces el perfume adquirió una connotación de cáscara de limón clara y dominante.

REIVINDICACIONES

1. Como un compuesto 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano.
2. El uso como un ingrediente perfumante de 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano.
3. Una composición perfumante, que comprende:
 - 5 i) 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano;
 - ii) al menos un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en un portador para perfumería y una base para perfumería; y
 - iii) opcionalmente al menos un adyuvante para perfumería.
4. Un artículo perfumado, que comprende:
 - 10 i) 2-[(1Z)-2,5,6-trimetil-1,5-heptadienil]-1,3-dioxolano; y
 - ii) una base de un producto para el consumidor.
5. Un artículo perfumado según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la base del producto para el consumidor es un detergente sólido o líquido, un suavizante de tejidos, un perfume, una colonia o una loción para después del afeitado, un jabón perfumado, una sal de la ducha o baño, una espuma, un aceite o un gel, un producto para la higiene, un producto para el cuidado del cabello, un champú, un producto para el cuidado corporal, un desodorante o un antitranspirante, un ambientador, una preparación cosmética, un refrescante del tejido, agua para plancha, un papel, una toallita húmeda o un blanqueador.
 - 15