

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 286**

51 Int. Cl.:

**C08F 246/00** (2006.01)

**C08F 212/14** (2006.01)

**C08F 220/56** (2006.01)

**C08F 220/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13050303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12766101 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2748208**

54 Título: **Látex fotolábil para la liberación de perfumes**

30 Prioridad:

**06.10.2011 EP 11184210**

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

**29.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERRMANN, ANDREAS;  
BERTHIER, DAMIEN;  
PARET, NICOLAS y  
THERRIEN, MYLÈNE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 592 286 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

Látex fotolábil para la liberación de perfumes

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la perfumería. Más particularmente, se refiere a partículas de látex copoliméricas derivadas de 2-oxo-2-(3- o 4-vinilfenil)acetatos capaces de liberar una molécula activa tal como, por ejemplo, un aldehído o cetona después de la exposición a la luz. La presente invención también se refiere al uso de dicho látex en perfumería, así como a las composiciones perfumantes o artículos perfumados que comprenden el látex de la invención.

### Técnica anterior

10 La industria del perfume tiene un interés particular por derivados que sean capaces de prolongar el efecto de los principios activos durante un cierto período de tiempo, por ejemplo con el fin de superar los problemas encontrados al utilizar ingredientes perfumantes que son demasiado volátiles o tienen una pobre sustancialidad. En particular, la industria se interesa por los derivados capaces de realizar un rendimiento olfativo mejorado. La mejora puede ser en tiempo, en intensidad o en la cantidad eficaz del compuesto activo liberado.

15 La solicitud de patente WO 99/60990 describe una clase de 2-oxo-2-fenilacetatos capaces de liberar aldehídos o cetonas perfumantes después de la exposición a la luz y prolongando de este modo el efecto de los ingredientes perfumantes como tales. Sin embargo, aunque dichos compuestos de la técnica anterior han mostrado un número de comportamientos prometedores en pruebas de laboratorio, en aplicaciones reales han demostrado ser de interés muy limitado, ya que sufren inestabilidad química debido a una solvólisis (hidrólisis) prematura del resto éster que influye significativamente en el rendimiento en diferentes productos de consumo.

20 Durante mucho tiempo la industria ha tratado de encontrar un sistema que permita mantener las ventajas de los compuestos de la técnica anterior y resuelva el problema de estabilidad.

25 A pesar de todos los inconvenientes que se podrían esperar razonablemente del uso de microcápsulas no huecas y látex, tales como la transparencia a la luz visible desfavorable o las velocidades de difusión reducidas del material liberado en el aire a través de las partículas orgánicas compactas (que debe conservar los ingredientes perfumantes) etc., los inventores sorprendentemente encontraron que las partículas de látex copoliméricas de la invención resuelven los problemas mencionados anteriormente y también se pueden utilizar como ingredientes perfumantes eficaces.

30 Se cree que los copolímeros de la invención nunca se han desvelado o señalado específicamente en la técnica anterior, ni tampoco su rendimiento particular en el campo de la liberación de perfume.

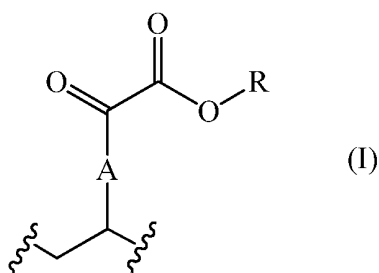
### Descripción de la invención

35 Los inventores ahora han descubierto sorprendentemente la existencia de micropartículas de polímero específicas, derivadas de 2-oxo-2-(3- o 4-vinilfenil)acetatos y un monómero de reticulación, que son capaces de liberar un aldehído o cetona perfumante después de la irradiación de luz y que proporcionan rendimientos superiores en comparación con los sistemas de foto-liberación existentes. Por "aldehído o cetona perfumante", se quiere decir en el presente documento cualquier aldehído o cetona capaz de conseguir un beneficio o efecto de olor en su ambiente circundante. Dichas partículas se pueden obtener en forma de látex, en las que por "látex" se quiere decir en el presente documento el significado clásico, por ejemplo una dispersión o emulsión coloidal estable de micropartículas de polímero en un medio acuoso o alcohólico. Dichas micropartículas de polímero son no huecas, y preferiblemente son esencialmente esféricas. Por la expresión "no huecas" se quiere decir que el interior de dichas micropartículas está hecho/relleno del mismo material que el exterior de dichas micropartículas, es decir, que no son del tipo núcleo-cubierta.

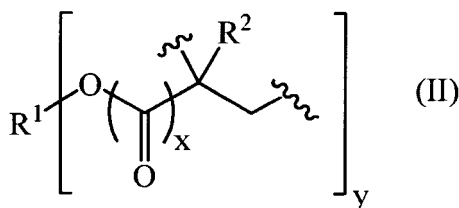
Dichas micropartículas de polímero, o los látex correspondientes, se pueden utilizar como ingredientes perfumantes.

45 Un primer objeto de la presente invención se refiere a una micropartícula de polímero, derivada de 2-oxo-2-(3- o 4-vinilfenil)acetatos capaz de liberar de una manera controlada un aldehído o cetona perfumante, comprendiendo dicha micropartícula de polímero

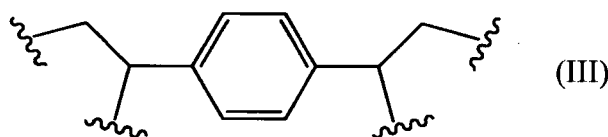
a) por lo menos una unidad de repetición de fórmula



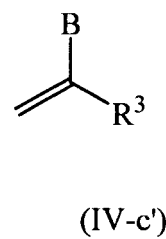
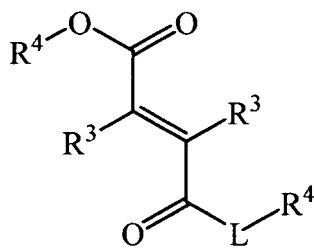
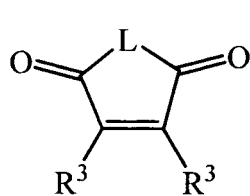
en la que A representa un resto de benceno-1,4-diilo o benceno-1,3-diilo, y R es un grupo CH(R')(R'') que corresponde a un aldehído (es decir, R' es H) o cetona perfumantes C<sub>6-20</sub> de fórmula (R')(R'')C=O; b) opcionalmente por lo menos una unidad de reticulación de fórmula



en la que todas las x son simultáneamente ya sea 0 o 1, y es 2, 3 o 4; R<sup>1</sup> representa un di-, tri- o tetra-radical hidrocarbonado C<sub>2-12</sub> (dependiendo del valor de y) que comprende opcionalmente de 1 a 5 átomos de oxígeno; y R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; alternativamente, la unidad de reticulación de repetición es de fórmula



c) opcionalmente por lo menos una unidad de repetición de fórmulas

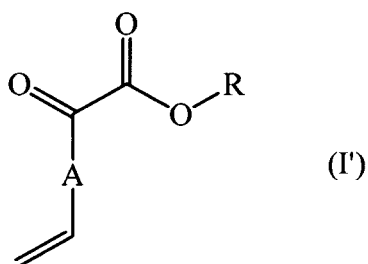


en las que L es un átomo de oxígeno o un grupo NH, B representa un grupo COOR<sup>4</sup>, un C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOR<sup>4</sup>, un OR<sup>4</sup>, un R<sup>4</sup>COO, un CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, o un grupo 2-oxopirrolidin-1-ilo o 2-oxoazepan-1-ilo y cada R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y cada R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>R<sup>3</sup>, siendo q un número entero que varía entre 1 y 10; a condición de que por lo menos el 2 % p/p de la unidad de repetición completa de fórmula (I) sean unidades en las que R sea un grupo CH(R')(R'') que corresponde a un aldehído o cetona C<sub>6-20</sub> perfumante de fórmula (R')(R'')C=O.

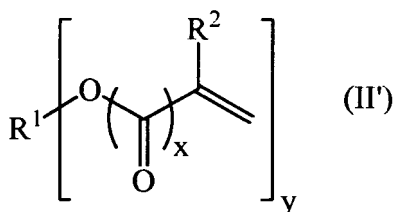
Dicha micropartícula de polímero es obtenible mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

1) preparar una solución, dispersión o emulsión de:

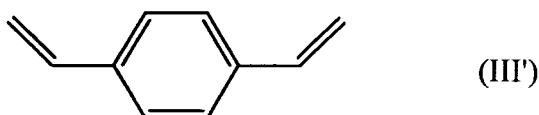
-) por lo menos un monómero de fórmula



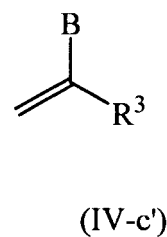
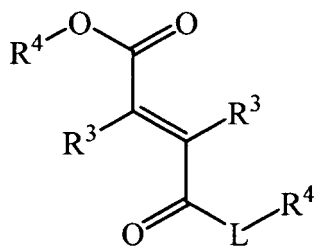
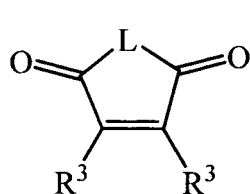
en la que A y R tienen el significado indicado en la fórmula (I);  
 -) opcionalmente por lo menos un monómero de reticulación de fórmula



5 en la que x, y, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado en la fórmula (II); o de fórmula



-) opcionalmente por lo menos un monómero de fórmulas



en las que L, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y B tienen el significado indicado en las fórmulas (IV-a), (IV-b), (IV-c);

- 10 a condición de que por lo menos el 2 % p/p del monómero completo de fórmula (I) sea un monómero en el que R sea un grupo CH(R')(R'') que corresponde a un aldehído o cetona perfumante C<sub>6-20</sub> de fórmula (R')(R'')C=O;  
 en un medio a base de agua o alcohol inferior, o en un disolvente orgánico que tenga un parámetro de solubilidad entre 15 y 25 (MPa)<sup>0,5</sup>; y  
 2) promover la polimerización (proporcionando esta etapa un látex, una dispersión o una solución), y,  
 15 3) opcionalmente, aislar el polímero como una micropartícula como tal en forma seca.

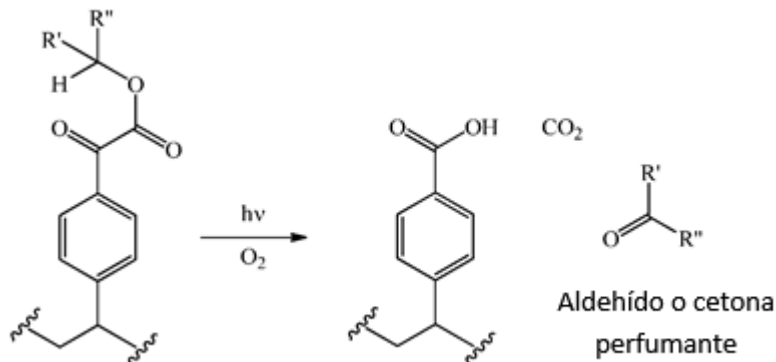
Los ejemplos no limitantes de disolventes orgánicos que pueden utilizarse para preparar el polímero de la presente invención en solución comprenden tetrahidrofurano, acetato de etilo, ciclohexano, dioxano, piridina, acetona, benceno, cloroformo o tolueno.

20 El polímero resultante preparado en un disolvente orgánico, una vez seco, se puede convertir en un látex para ser utilizado en el producto final.

El grupo R se ha definido anteriormente como derivado de un aldehído o cetona perfumante. Una lista exhaustiva de dichos aldehídos o cetonas perfumantes sería demasiado larga y tediosa para proporcionarse, sin embargo, un experto en la técnica de la perfumería sabe exactamente lo que significa y abarca la expresión "aldehído o cetona perfumante". Por ejemplo se puede hacer referencia a la definición que se proporciona más adelante cuando se menciona "coingrediente perfumante". Además, es útil enfatizar el hecho de que el aldehído o cetona perfumante en el compuesto (I) está presente en forma de su alcohol primario o secundario correspondiente (R')(R'')CH-OH, esto es debido al mecanismo específico de liberación que se ejemplifica más adelante. Estos alcoholes primarios o secundarios se pueden obtener mediante la reducción de los aldehídos o cetonas correspondientes,

respectivamente, por ejemplo, mediante la reacción con  $\text{LiAlH}_4$ .

De hecho, después de la exposición a la luz, y en presencia de oxígeno, las unidades de repetición de fórmula (I) experimentan la siguiente fragmentación:



- 5 en la que el resto  $(R')(R'')\text{CH-OH}$  (es decir, OR) se transforma en el aldehído o cetona perfumante  $(R')(R'')\text{CH-OH}$ . Se cree que el mecanismo de fotofragmentación es una fotooxidación como se describe generalmente en la literatura para 2-oxoacetatos que implica la abstracción del hidrógeno del resto  $(R')(R'')\text{CH-OH}$  en el grupo 2-oxo del grupo ceto éster como una de las etapas clave. Por tanto, y para claridad, cuando el aldehído perfumante  $(R')(R'')\text{C=O}$  es por ejemplo citronelal, el alcohol correspondiente  $(R')(R'')\text{CH-OH}$  es citronelol y R es citronelilo. De forma similar, cuando la cetona perfumante  $(R')(R'')\text{C=O}$  es, por ejemplo, 2,5-dimetil-2-octen-6-ona, el alcohol correspondiente  $(R')(R'')\text{C=O}$  es 2,5-dimetil-2-octen-6-ol y R es 2,5-dimetil-2-octen-6-ilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R es un grupo  $\text{CH}(R')(R'')$  que corresponde a un aldehído o cetona perfumante  $\text{C}_{6-15}$  de fórmula  $(R')(R'')\text{C=O}$ .

- 15 Se proporcionan ejemplos de dichos aldehídos o cetonas en la literatura, tal como la literatura de patentes o libros dedicados (por ejemplo, véase el libro por S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EE.UU., o sus versiones más recientes) y son bien conocidos para un experto en la materia.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, R es un grupo  $\text{CH}(R')(R'')$  que corresponde a un perfumante:

- 20 – Aldehído, tal como benzaldehído, 1,3-benzodioxol-5-carboxaldehído (heliotropina), 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal, 3-(4-terc-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal (Mugoxal®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 2,4-decadienal, 2-decenal, 4-decenal, 8-decenal, 9-decenal, 3-(6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)propanal, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído (Triplal®, origen: International Flavors & Fragrances, Nueva York, EE.UU.), 3,5-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)-1-etanona, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, 3-(3,3- y 1,1-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-5-il)propanal, 2,6-dimetil-5-heptenal (melonal), 3,7-dimetil-2,6-octadienal (citral), 3,7-dimetil-6-octenal (citronelal), (3,7-dimetil-6-octenil)acetaldehído, 3-dodecenal, 4-dodecenal, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído (etil vainillina), 4-etil benzaldehído, 3-(2 y 4-etilfenil) 2,2-dimetilpropanal, 2-furancarbaldehído (furfural), 2,4-heptadienal, 3,5,5,6,7,8,8-heptametil-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2-carbaldehído (Vulcanolide®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 4-heptenal, 2-hexenal, 3-hexenal, 2-hexil-3-fenil-2-propenal (aldehído hexilcinámico), 2-hidroxibenzaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído (Lylal®, origen: International Flavors and Fragrances, Nueva York, EE.UU.), 4-isopropilbenzaldehído (cuminaldehído), 8-isopropil-6-metil-biciclo[2.2.2]oct-5-eno-2-carbaldehído, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, 2-(4-isopropilfenil)propanal, 2- y 4-metoxi-benzaldehído (anisaldehído), 6-metoxi-2,6-dimetilheptenal (metoximelonal), 3-(2-metoxifenil)acrilaldehído, 8(9)-metoxi-triciclo[5.2.1.0(2,6)]decano-3(4)-carbaldehído (Scentenal®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 4-metilbenzaldehído, 3-(4-metilciclohex-3-en-1-il)butanal (Liminal®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 2-(4-metilciclohexil)propanal, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenilo)-3-ciclohexen-1-carbaldehído (Precyclemone®B, origen: International Flavors & Fragrances, Nueva York, EE.UU.), 3-(4-metil-3-pentenilo)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído (Acropal®, origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza), (4-metilfenoxi)acetaldehído, (4-metilfenil)acetaldehído, 3-metil-5-fenilpentanal (Phenexal®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 2-(1-metilpropil)-1-ciclohexanona, 2-metil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclopentenil)-4-pental, 2,4-nonadienal, 2,6-nonadienal, 2-nonenal, 3-nonenal, 6-nonenal, 8-nonenal, 2-octenal, 2-pentil-3-fenil-2-propenal, fenoxiacetaldehído, 2-fenilacetaldehído, 3-fenilbutanal (Trifernal®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 3-fenilpropanal, 2-fenilpropanal (hidratropaldehído), 3-fenil-2-propenal (aldehído cinámico), 4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-enocarbaldehído (perilaldehído), 3-(4-ter-butilfenil)-2-metilpropanal (Lilial®, origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza), 3-(4-terc-butilfenil)propanal (Bourgeonal®, origen: Quest International, Naarden, Países

Bajos), triciclo[5.2.1.0 (2,6)]decano-4-carbaldehído, exo-triciclo[5.2.1.0(2,6)]decano-8exo-carbaldehído (Vertral®, origen: Symrise, Holzminden, Alemania), 2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]heptano-3-carbaldehído (formil pinano), 2,4,6- y 3,5,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-acetaldehído (aldehído canfolénico), 2,6,10-trimetil-2,6,9,11-dodecatetraenal, 2,5,6-trimetil-4-heptenal, 3,5,5-trimetilhexanal, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 2-undecenal, 10-undecenal o 9-undecenal y sus mezclas tales como aldehído Intreleven (origen: International Flavors & Fragrances, Nueva York, EE.UU.) o aldehído Supra (origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), un aldehído de fórmula (R")CHO en la que R" es un grupo alquilo lineal o  $\alpha$ -ramificado de C<sub>6</sub> a C<sub>15</sub>, o

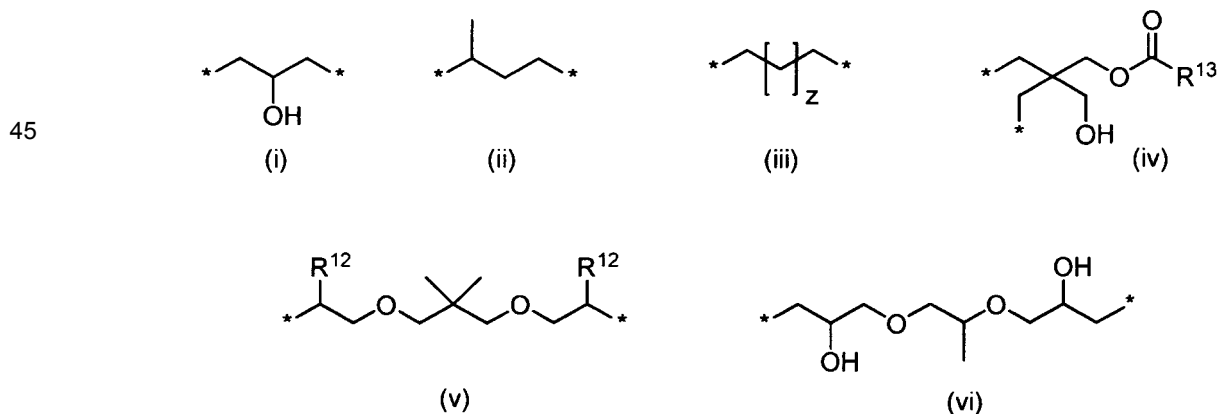
– cetona, tal como una damascenona, una damascona, una ionona o metil ionona (tal como Iralia® Total, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), irona, cetona macrocíclica tal como, por ejemplo, ciclopentadecanona (Exaltone®) o 3-metil-4-ciclopentadecen-1-ona y 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona (Muscenona Delta) o 3-metil-1-ciclopentadecanona (Muscona) todos de Firmenich SA, Ginebra, Suiza, 1-(2-aminofenil)-1-etanona, 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-penten-4-1-ona (Neobutenone®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)-1-etanona, 2,5-dimetil-2-octeno-6-ona, 4,7-dimetil-6-octeno-3-ona, (3,7-dimetil-6-octeniloxi)acetaldehído, 1-(2,4-dimetilfenil)-1-etanona, 4-(1,1-dimetilpropil)-1-ciclohexanona (Orivone®, origen: International Flavors & Fragrances, Nueva York, EE.UU.), 2,4-di-ter-butil-1-ciclohexanona, acetato de 4-oxopentanoato, 1-(4-etilfenil)-1-etanona, 1-(3,5,5,6,8,8-hexametil-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)etanona (Fixolide®, origen: Givaudan-Roure SA, Vernier, Suiza), 2-hexil-1-ciclopentanona, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 4-(4-hidroxi-1-fenil)-2-butanona (cetona de frambuesa), 1-(2 y 4-hidroxifenil)-1-etanona, 2-isopropil-5-metilciclohexanona (Mentona), 4-isopropil-2-ciclohexen-1-ona, 1-(5-isopropil-2-metilciclohex-1- o 2-en-1-il)propanona, 1-(4-isopropil-1-fenil)-1-etanona, 2-(2-mercaptopropan-2-il)-5-metilciclohexanona, 1-(4-metoxifenil)-1-etanona, 7-metil-2H,4H-1,5-benzodioxepin-3-ona (Calone®, origen: C.A.L. SA, Grasse, Francia), 5-metil-3-heptanona, 6-metil-5-hepten-2-ona, 3-oxo-2-pentil-1-ciclopentaneacetato de metilo (Hedione®, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 1-(4-metilfenil)-1-etanona (4-metilacetofenona), 5-metil-2-(propan-2-ilideno)ciclohexanona, 5-metil-2-(prop-1-en-2-il)ciclohexanona (isopulegona), 2-metil-5-(prop-1-en-2-il)ciclohex-2-enona (carvona), 5-metil-exo-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undecan-4-ona, 3-metil-4-(1,2,2-trimetilpropil)-4-penten-2-ona, 2-naftalenil-1-etanona, 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametilbenceno-2-naftalenil)-1-etanona (mezcla isomérica, Iso E Super®, origen: International Flavors & Fragrances, Nueva York, EE.UU.), 3,4,5,6,6-pentametil-3-hepten-2-ona, 2-pentil-1-ciclopentanona (Delphone, origen: Firmenich SA, Ginebra, Suiza), 4-fenil-2-butanona (bencilacetona), 1-fenil-1-etanona (acetofenona), 2- y 4-terc-butil-1-ciclohexanona, 1-(4-terc-butilfenil)-1-etanona), 3,5,6,6-tetrametil-4-metilenoheptan-2-ona, 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona, 7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona (alcanfor), 2,6,6-trimetil-1-cicloheptanona, 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona, 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-butanona (dihidroionona), 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona, 1-(3,5,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 2,2,5-trimetil-5-pentil-1-ciclopentanona o una cetona C<sub>6-15</sub> de fórmula (R')(R")C=O en la que R' y R" son grupos alquilo lineales.

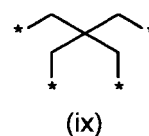
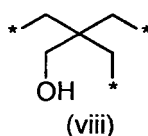
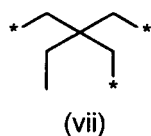
35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho A representa un grupo benceno-1,4-diilo, es decir, el compuesto de fórmula (I) es un derivado de ácido 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acético.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, las micropartículas de polímero contienen por lo menos una unidad de reticulación de repetición de fórmula (II).

40 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R<sup>1</sup> representa un di-, tri- o tetra-radical hidrocarbonado C<sub>2-9</sub> (dependiendo del valor de y) que comprende opcionalmente 1, 2, 3 o 4 átomos de oxígeno. Para claridad, en la presente invención por "que comprende ... átomos de oxígeno" se quiere decir que dichos átomos son parte de grupos funcionales tales como cetonas, éteres, ésteres o alcoholes.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R<sup>1</sup> en la fórmula (II) represente un di-, tri- o tetra radical de fórmulas





en las que el asterisco marca el enlace con el átomo de oxígeno en la fórmula (II); z es un número entero que varía entre 0 y 4, R<sup>12</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sup>13</sup> es una cadena hidrocarbonada lineal C<sub>1-4</sub>.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno.

5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho x es 1.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho y es 2 o 3.

10 El látex o la micropartícula de polímero de la invención también pueden comprender otra unidad de repetición de fórmula (IV). De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho B representa un COOH, un COOCH<sub>3</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, un OH, un CH<sub>3</sub>COO, un CONH<sub>2</sub>, o un 2-oxopirrolidin-1-ilo o un grupo 2-oxoazepan-1-ilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, dicho L representa un átomo de oxígeno.

15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, los monómeros de fórmula (I') son, en particular, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 3,7-dimetiloct-6-en-1-ilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 3,7-dimetiloctilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de hex-3-en-1-ilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 3-metil-5-fenilpentilo o 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 4-(2,6,6-trimetilciclohex-1-o 2-en-1-il)but-3-en-2-ilo. Se entiende que de acuerdo con dichas realizaciones las unidades de repetición de fórmula (I) son las que corresponden a dichos monómeros.

20

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, los monómeros de fórmula (II') son, en particular, 1,4-butanodiol divinil éter, diacrilato de 1,2-etano-diilo, diacrilato de 1,3-propano-diilo, diacrilato de butano-1,4-diilo, diacrilato de hexano-1,6-diilo, diacrilato de ((2,2-dimetilpropano-1,3-diil)bis(oxi))bis(propano-2,1-diilo), diacrilato de 2-((acrililoixi)metil)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diilo, diacrilato de 2,2-bis((acrililoixi)metil)propano-1,3-diilo, diacrilato de 2-((acrililoixi)metil)-2-etilpropano-1,3-diilo. Se entiende que de acuerdo con dichas realizaciones las unidades de repetición de fórmula (II) son las que corresponden a dichos monómeros.

25

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, los monómeros de fórmula (IV-a') son, en particular, anhídrido maleico o maleimida. Se entiende que de acuerdo con dichas realizaciones las unidades de repetición de fórmula (IV-a) son las que corresponden a dichos monómeros.

30

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, los monómeros de fórmula (IV-b') son, en particular, mono- o diéster de maleato de isopropilo, etilo o metilo o ácido maleico. Se entiende que de acuerdo con dichas realizaciones las unidades de repetición de fórmula (IV-b) son las que corresponden a dichos monómeros.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, los monómeros de fórmula (IV-c') son, en particular, estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, N-vinilpirrolidiona, acetato de vinilo, alcohol vinílico, N-vinilcaprolactama, acrilamida, metacrilamida. Se entiende que de acuerdo con dichas realizaciones las unidades de repetición de fórmula (IV-c) son las que corresponden a dichos monómeros (por ejemplo, si el compuesto (IV-C') es estireno entonces, la unidad (IV-c) es un resto 1-feniletano-1,2-diilo).

35

La micropartícula de polímero de la invención puede fabricarse con un copolímero aleatorio o con un copolímero de bloque. De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, el copolímero es preferiblemente del tipo aleatorio, o estadístico.

Además, de acuerdo con otra realización de la invención, la micropartícula de polímero de la invención puede caracterizarse por un tamaño promedio de partícula comprendido en el intervalo entre 100 nm y 100 µm, más particularmente entre 0,2 µm y 20 µm.

40

45

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, las micropartículas de polímero de la invención se caracterizan por una unidad de repetición (I) en la que el monómero correspondiente (I') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 15 y 25 (MPa)<sup>0,5</sup>.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, las micropartículas de polímero de la invención se caracterizan por una unidad de repetición (II) o (III) en la que el monómero correspondiente (II') o (III') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 10 y 29 (MPa)<sup>0,5</sup>.

- 5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, las micropartículas de polímero de la invención se caracterizan por una unidad de repetición (IV-A), (IV-b) o (IV-c) en la que el monómero correspondiente (IV-a'), (IV-b') o (IV-c') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 15 y 29 (MPa)<sup>0,5</sup>.

- 10 Para claridad, el "parámetro de solubilidad de Hansen" se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva, obtenida de acuerdo con el procedimiento de Marrero y Gani usando el ICAS 13.0, software de predicción de propiedades de componentes ProPred (Marrero y Gani, "Group-Contribution Based Estimation of pure Component Properties", *Fluid Phase Equilibria*, 183-184 (2001) 183-208).

La siguiente tabla enumera los parámetros de solubilidad de Hansen  $\delta$  para una serie de monómeros, comonómeros y aldehídos y cetonas de fragancia.

Monómeros de acuerdo con la invención	Parámetro de solubilidad de Hansen $\delta$ (MPa <sup>0,5</sup> ) <sup>a</sup>
Metacrilato de metilo	17,60
Acrilato de metilo	18,40
Ácido metacrílico	20,94
Ácido acrílico	21,78
Estireno	19,44
Ácido 4-vinilbenzoico	20,68
Acetato de vinilo	18,25
N-vinil pirrolodiona	22,39
Metacrilato N-butilo	16,99
Acrilato N-butilo	17,73
Anhídrido maleico	25,03
Ácido maleico	28,23
2-Oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (Z)-hex-3-en-1-ilo	21,07
2-Oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo	21,41
2-Oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo	23,66
2-Oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R, 2S, 5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo	22,22
2-Oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo	20,40

<sup>a</sup>Datos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de Marrero y Gani usando el ICAS 13.0, software de predicción de propiedades de componentes ProPred.

- 15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, el aldehído o cetona perfumante (R')(R'')C=O tiene un parámetro de solubilidad de Hansen entre 15 y 28 MPa<sup>0,5</sup>.

La siguiente tabla enumera los parámetros de solubilidad de Hansen  $\delta$  para una serie de monómeros, comonómeros y aldehídos y cetonas de fragancia.

Aldehídos y cetonas de fragancia y algunos disolventes	Parámetro de solubilidad de Hansen $\delta$ (MPa <sup>0,5</sup> )
Agua	47,9 <sup>p</sup>
Etolol	26,2 <sup>a</sup>
Acetona	20,3 <sup>a</sup>
(Z)-Hex-3-enal	18,95 <sup>a</sup>
Citral	20,34 <sup>a</sup>
2-Fenilacetaldehído	21,28 <sup>a</sup>



(continuación)

Aldehídos y cetonas de fragancia y algunos disolventes	Parámetro de solubilidad de Hansen $\delta$ (MPa <sup>0,5</sup> )
Mentona	16,81 <sup>a</sup>
Decanal	17,91 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Datos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de Marrero y Gani usando el ICAS 13.0, software de predicción de propiedades de componentes ProPred; <sup>b</sup>Datos obtenidos de Sheehan y Bisio, *Rubber Chemistry and Technology*, 1966, 39(1), 149-192.

5 Las micropartículas de polímero de la invención, caracterizadas por los parámetros de solubilidad descritos anteriormente, son particularmente adecuadas ya que los inventores descubrieron que, inesperadamente, combinan una hidrofobia apropiada para evitar problemas de hidrólisis con una hidrofilia apropiada para permitir una liberación eficaz del aldehído o cetona perfumante liberado.

Específicamente, cada molécula se caracteriza por tres parámetros de Hansen, que se expresan generalmente en MPa<sup>0,5</sup>.

- 10  $\delta_d$ : representa la energía de las fuerzas de dispersión entre las moléculas;  
 $\delta_p$ : representa la energía de las fuerzas intermoleculares dipolares entre las moléculas;  
 $\delta_h$ : representa la energía de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas;

y el valor del parámetro de solubilidad de Hansen se obtiene mediante la fórmula:

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0,5}.$$

15 El parámetro de solubilidad de Hansen de un copolímero se calcula a partir de los parámetros de solubilidad de Hansen de los monómeros correspondientes teniendo en cuenta la fracción molar de cada monómero en el copolímero final.

20 Como ejemplo, el copolímero preparado en el Ejemplo 1 consiste en el 70 % molar de metacrilato de metilo ( $\delta = 17,60$  MPa<sup>0,5</sup>, véase la Tabla) y el 30 % molar en peso de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo ( $\delta = 23,66$  MPa<sup>0,5</sup>). Sin considerar el agente de reticulación (0,1 %), el copolímero final tiene un parámetro de solubilidad de Hansen de 19,42 MPa<sup>0,5</sup>. Después de la exposición a la luz del día, la fragancia se libera, formando una nueva unidad de monómero (ácido 4-vinilbenzoico,  $\delta = 20,68$  MPa<sup>0,5</sup>) en el copolímero. El copolímero resultante tiene (después de la liberación de fragancia cuantitativa) un parámetro de solubilidad de Hansen de 18,52 MPa<sup>0,5</sup>. El parámetro de solubilidad de Hansen de la fragancia liberada (2-fenilacetaldehído,  $\delta = 21,28$  MPa<sup>0,5</sup>) es mucho más cercano al del copolímero restante ( $\delta = 18,52$  MPa<sup>0,5</sup>) que al del agua ( $\delta = 47,9$  MPa<sup>0,5</sup>) y es, por tanto, considerablemente más compatible con el copolímero que con su ambiente local. Por tanto, se esperaría que la fragancia preferiblemente permanezca sorbida a las partículas de copolímero en lugar de liberarse en el medio ambiente. Sobre la base en estas reflexiones, es sorprendente observar una liberación eficaz de una fragancia con un parámetro de solubilidad de Hansen que varía entre 15 y 28 MPa<sup>0,5</sup> a partir de una micropartícula de polímero de acuerdo con la presente invención con un parámetro de solubilidad de Hansen que varía entre 10 y 29 MPa<sup>0,5</sup>.

30 Además, también es útil mencionar que, de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, la proporción molar entre la cantidad total de la unidad de repetición (I) y la cantidad total de unidades de repetición de los copolímeros de la invención (en lo sucesivo en el presente documento, (I)/(Tot)) puede estar comprendida entre 1/100 y 100/100, y en particular entre 5/100 y 100/100, o incluso entre 20/100 y 100/100 (se entiende que dichos intervalos son aplicables a los monómeros utilizados en el procedimiento para la preparación de la micropartícula del polímero).

35 Además, también es útil mencionar que, de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, la proporción molar entre la cantidad total de la unidad de repetición (II) y la cantidad total de unidades de repetición de copolímeros de la invención (en lo sucesivo en el presente documento, (II)/(Tot)) puede estar comprendida entre 0/100 y 99,9/100, y en particular entre 0,02/100 y 10/100, o incluso entre 0,05/100 y 2/100 (se entiende que dichos intervalos son aplicables a los monómeros utilizados en el procedimiento para la preparación de la micropartícula de polímero).

40 Además, también es útil mencionar que de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la proporción molar de la invención entre la cantidad total de la unidad de repetición (IV-c) y la cantidad total de unidades de repetición de copolímeros de la invención (en lo sucesivo en el presente documento, (IV-c)/(Tot)) puede estar comprendida entre 0 y 99/100, y en particular entre 5/100 y 98/100, o incluso entre 25/100 y 96/100 (se entiende que dichos intervalos son aplicables a los monómeros utilizados en el procedimiento para la preparación de la micropartícula de polímero).

50 Como se mencionó anteriormente las micropartículas de polímero de la invención pueden obtenerse mediante un procedimiento de tres etapas.

Para claridad, por la expresión "medio a base de agua o alcohol inferior" se quiere decir en el presente documento un medio líquido que comprende por lo menos el 80 %, o incluso el 90 %, el 95 % o el 100 %, p/p de su peso de agua o un alcohol C<sub>1-4</sub> o mezclas de los mismos. Dicho medio puede comprender hasta el 5 %, el 10 % o el 20 %, p/p de su peso de otros disolventes que sean totalmente miscibles con agua.

- 5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, la dispersión o emulsión se pueden obtener como una emulsión, una dispersión o una solución en agua, metanol, o etanol, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, la dispersión o emulsión puede comprender adicionalmente un estabilizador coloidal, tal como poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico-ácido co-acrílico), o poli(N-vinil pirrolidinona) y copolímeros de los mismos.

- 10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, la polimerización puede iniciarse por 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), peróxido de dibenzoilo, diclorhidrato de 2,2'-azobis(N-2-metilpropionamidina), 2,2'-azo-bis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina]hidrato (VA-057), persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (VAZO®-52).

- 15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la invención, el aislamiento en forma seca se consigue mediante filtración, evaporación del disolvente o secado por pulverización.

Debido a su estructura química particular, los polímeros o copolímeros de la invención son capaces de liberar, a través de una reacción de descomposición inducida por luz, un residuo y un aldehído o cetona perfumante, como se muestra en la Figura 8, en la que solamente se muestra una unidad de repetición.

- 20 El aldehído o cetona perfumante todavía tiene que difundir fuera de la estructura de la micropartícula a una velocidad apropiada con el fin de liberarse en el aire circundante, y percibirse y entregar el efecto deseado.

Como se ha mencionado anteriormente, para sintetizar la micropartícula de polímero de la invención, es necesario utilizar como material de partida un monómero de fórmula (I). Dicho compuesto es novedoso sobre la técnica anterior y es también un objeto adicional de la presente invención como precursor esencial de la micropartícula de polímero de la invención.

- 25 Pueden prepararse monómeros basados en 2-oxo-2-fenilacetato de fórmula (I), como ejemplos no limitantes, por transesterificación de 2-2-oxo (4-vinilfenil)acetato de metilo o etilo con un alcohol primario o secundario de fórmula (R')(R'')CH-OH, o por reacción de Grignard de 3- o 4-bromoestireno con oxalatos de dialquilo previamente obtenidos por reacción de cloruro de oxalilo con un alcohol primario o secundario de fórmula (R')(R'')CH-OH.

- 30 En todos los aspectos de la invención descrita anteriormente, la micropartícula de polímero de la invención puede usarse en presencia de otros sistemas de entrega de fragancia, en particular, en presencia de otros sistemas de entrega de fragancia sensibles a la luz, tales como los 2-oxoacetatos mencionados en el documento WO 99/60990, o incluso en presencia de otros sistemas de entrega que tengan un perfil de liberación complementario.

- 35 Como se ha mencionado anteriormente, la invención se refiere al uso de la micropartícula de polímero descrita anteriormente, o látex, como ingrediente perfumante. En otras palabras, se refiere a un procedimiento para conferir, potenciar, mejorar o modificar las propiedades de olor de una composición perfumante o de un artículo perfumado, el procedimiento comprende añadir a dicha composición o artículo una cantidad eficaz de por lo menos una micropartícula de polímero, o látex, de acuerdo con la invención. Por "uso de una micropartícula de polímero de una invención, o látex", tiene que entenderse en el presente documento también el uso de cualquier composición que contenga dicha micropartícula de polímero, o látex, y que se pueda emplear ventajosamente en la industria de la perfumería como principio activo.

- 40 Dichas composiciones, que de hecho se pueden emplear ventajosamente como ingrediente perfumante, son también un objeto de la presente invención.

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

- 45 i) como ingrediente perfumante, por lo menos una micropartícula de polímero de la invención, o látex, como se ha definido anteriormente;  
 ii) por lo menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y  
 iii) opcionalmente por lo menos un adyuvante de perfumería.

- 50 Por "vehículo de perfumería" se quiere decir en el presente documento un material que es prácticamente neutro desde el 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 vehículos líquidos se pueden citar, como ejemplos, un sistema emulsionante, es decir, un disolvente y un sistema tensoactivo, o un disolvente frecuentemente utilizado en perfumería. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de disolventes frecuentemente utilizados en perfumería no puede ser exhaustiva. Sin embargo, se

pueden citar como ejemplos no limitantes disolventes tales como dipropilenglicol, ftalato de dietilo, miristato de isopropilo, benzoato de bencilo, 2-(2-etoxietoxi)-1-etanol o citrato de etilo, que son los más frecuentemente utilizados. Para las composiciones que comprenden tanto un vehículo de perfumería y una base de perfumería, otros portadores de perfumería adecuados que los especificados anteriormente, también pueden ser agua, etanol, mezclas de agua/etanol, limoneno u otros terpenos, isoparafinas tales como las conocidas con la marca registrada Isopar® (origen: Exxon Chemical) o éteres de glicol y ésteres de glicol éter tales como los conocidos con la marca registrada Dowanol® (origen: Dow Chemical Company).

Como excipientes sólidos se pueden citar, como ejemplos no limitantes, gomas o polímeros absorbentes, o incluso materiales encapsulantes. Los ejemplos de dichos materiales pueden comprender materiales formadores de pared y plastificantes, tales como mono, di- o trisacáridos, almidones naturales o modificados, hidrocoloides, derivados de celulosa, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, proteínas o pectinas, o incluso los materiales citados en textos de referencia tales como H. Scherz, *Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs und Geliemittel en Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität*, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburgo, 1996. La encapsulación es un procedimiento bien conocido para un experto en la materia, y se puede realizar, por ejemplo, usando técnicas tales como el secado por pulverización, la aglomeración o incluso la extrusión, o consiste en una encapsulación de recubrimiento, incluyendo la coacervación y la técnica de coacervación compleja.

Por "base de perfumería" se quiere decir en el presente documento una composición que comprende por lo menos un coingrediente perfumante.

Dicho coingrediente perfumante no es un látex de la invención. Además, por "coingrediente perfumante" se quiere decir en el presente documento un compuesto, que se utiliza en una preparación perfumante o una composición para transmitir un efecto hedónico. En otras palabras un coingrediente de este tipo, para ser considerado como que es un perfumante, debe ser reconocido por un experto en la materia como capaz de transmitir o modificar de una manera positiva o agradable el olor de una composición, y no sólo como que tiene olor.

La naturaleza y tipo de los coingredientes perfumantes presentes en la base no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo el experto en la materia capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo a su aplicación o uso previsto y el efecto organoléptico deseado. En términos generales, estos coingredientes perfumantes pertenecen a clases químicas tan variadas como alcoholes, lactonas, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitrilos, terpenoides, compuestos heterocíclicos nitrogenados o sulfurados y aceites esenciales, y los coingredientes perfumantes pueden ser de origen natural o sintético. Muchos de estos coingredientes, en cualquier caso, se enumeran en textos de referencia tales como el libro de S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, Nueva Jersey, EEUU., o sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar, así como en la abundante literatura de patentes en el campo de la perfumería. También se entiende que dichos coingredientes también pueden ser compuestos conocidos por liberar de una manera controlada diversos tipos de compuestos perfumantes (precursores de fragancia o cápsulas de núcleo-cubierta que contienen un perfume).

Por "adyuvante de perfumería" se quiere decir en el presente documento un ingrediente capaz de transmitir un beneficio adicional añadido tal como un color, una resistencia a la luz particular, estabilidad química, etc. Una descripción detallada de la naturaleza y tipo de adyuvante utilizado frecuentemente en las bases perfumantes no puede ser exhaustiva, pero debe mencionarse que dichos ingredientes son bien conocidos para un experto en la materia.

Una composición de la invención que consiste en por lo menos un látex y por lo menos un vehículo de perfumería representa una realización particular de la invención así como una composición perfumante que comprende por lo menos un látex, 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 en el presente documento que la posibilidad de tener, en las composiciones mencionadas anteriormente, más de uno de los copolímeros de la invención es importante ya que permite al perfumista preparar acordes, perfumes, que poseen la tonalidad de olor de diversos compuestos de la invención, creando de este modo nuevas herramientas para su trabajo.

Además, el látex de la invención, o una composición perfumante que lo comprende, es un ingrediente perfumante útil, que puede utilizarse ventajosamente en todos los campos de la perfumería moderna, tal como la perfumería fina o la perfumería funcional. De hecho, el látex de la invención puede emplearse ventajosamente en perfumería fina o funcional para lograr un depósito más controlado, y la consecuente liberación, de compuestos odoríferos. Por ejemplo, el látex de acuerdo con la invención, debido a una liberación bien controlada de moléculas odoríferas, se puede incorporar en cualquier aplicación que requiera el efecto de liberación rápida o prolongada de un componente odorífero como se ha definido anteriormente en el presente documento y, además, puede transmitir una fragancia y una frescura a una superficie tratada que durará más allá de los procedimientos de aclarado y/o secado. Las superficies adecuadas son, en particular, textiles, superficies duras, cabello y piel.

Como consecuencia, un producto de consumo perfumante, que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, por lo menos una micropartícula de polímero, o látex, como se ha definido anteriormente, y
- ii) una base de consumo de perfumería;

es también un objeto de la presente invención.

- 5 El látex de la invención se puede añadir como tal o como parte de una composición perfumante de la invención.

Para claridad, tiene que mencionarse que, por "productos de consumo perfumantes" se quiere decir un producto de consumo que se espera que libere por lo menos un efecto perfumante, en otras palabras, es un producto de consumo perfumado. Para claridad, tiene que mencionarse que, por "base de consumo de perfumería" se quiere decir en el presente documento la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden a un producto de consumo que es compatible con los ingredientes perfumantes y se espera que entregue un olor agradable a la superficie a la que se aplica (por ejemplo, superficies de piel, cabello, textiles, u hogar). En otras palabras, un producto de consumo perfumante de acuerdo con la invención comprende la formulación funcional, así como opcionalmente agentes beneficiosos adicionales, que corresponden al producto de consumo deseado, por ejemplo un detergente o un ambientador, y una cantidad eficaz olfativa de por lo menos un compuesto de la invención.

La naturaleza y tipo de los componentes de la base de consumo de perfumería no garantizan una descripción más detallada en el presente documento, que en cualquier caso no sería exhaustiva, siendo el experto en la materia capaz de seleccionarlos sobre la base de su conocimiento general y de acuerdo a la naturaleza y el efecto deseado de dicho producto.

20 Pueden ser ejemplos no limitantes de una base de consumo de perfumería apropiada, un perfume, tal como una fragancia fina, una colonia o una loción para después del afeitado, un producto de cuidado de tejidos, tal como un detergente líquido o sólido, un suavizante de telas, un ambientador de telas, un agua de planchado, un papel, o un blanqueador; un producto para el cuidado corporal, tal como un producto de cuidado del cabello (por ejemplo, un champú, una preparación de coloración o una pulverización para el cabello), una preparación cosmética (por ejemplo, una crema de desvanecimiento o un desodorante o antitranspirante), o un producto para el cuidado de la piel (por ejemplo, un jabón perfumado, crema, espuma de ducha o baño, aceite o gel, o un producto de higiene), un producto para el cuidado del aire, como un ambientador o un ambientador de aire en polvo "listo para usar", o un producto de cuidado del hogar, como una toallita, un detergente para vajilla o detergente para superficies duras.

30 Como se ha anticipado anteriormente, la composición de la invención se puede utilizar ventajosamente para traer un beneficio para los productos de consumo, tal como su efecto perfumante. Debido a que algunos de los aldehídos perfumantes  $C_{6-20}$  y cetonas perfumantes  $C_{6-20}$  volátiles descritos anteriormente también pueden tener propiedades atrayentes o repelentes de insectos, farmacéuticas, bactericidas, fungicidas o que contrarrestan el mal olor, es evidente que las micropartículas de polímero de la invención, o látex, también se puede utilizar en formulaciones con fines de atraer o repeler insectos, farmacéuticos, bactericidas, fungicidas o de contrarrestar el mal olor. De hecho, dichas micropartículas de polímero, o látex, poseen varias otras propiedades que las hacen particularmente adecuadas para este fin.

40 Las proporciones en las que la micropartícula polimérica de acuerdo con la invención se pueden incorporar en los diversos artículos o composiciones mencionados anteriormente varían dentro de un amplio intervalo de valores. Estos valores dependen de la naturaleza del artículo o producto que se perfume y del efecto olfativo deseado así como de la naturaleza de los coingredientes en una composición dada cuando los compuestos de acuerdo con la invención se mezclan con coingredientes perfumantes, disolventes o aditivos frecuentemente usados en la técnica anterior.

45 Por ejemplo, las concentraciones típicas están en el orden del 0,001 % al 20 % en peso, o incluso más, de la micropartícula de polímero de la invención o látex sobre la base del peso de la composición en la que se incorporan. Concentraciones más bajas que éstas, tales como en el orden del 0,001 % al 5 % en peso, se pueden utilizar cuando esta micropartícula de polímero se aplica directamente en el perfumante de los diversos productos de consumo mencionados anteriormente.

50 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, caracterizado porque la superficie se trata en presencia de una micropartícula de polímero de la invención o látex. Son superficies apropiadas, en particular, textiles, superficies duras, cabello y piel.

#### **Breve descripción de los dibujos**

55 Figura 1: Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de 2-fenilacetaldehído puro, o de 2-fenilacetaldehído liberado de 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo o del Látex 1a en una aplicación de suavizante de telas (Figura 1a: con lámpara de xenón; Figura 1b: con luz del día).

Figura 2: Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de citral puro o de citral liberado del Látex 2 en una aplicación de suavizante de telas.

Figura 3: Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de (Z)-3-hexenal o de (Z)-3-hexenal del Látex 3 en una aplicación de suavizante de telas.

Figura 4: Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 2-fenilacetaldehído del 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo y de los Látex 1a y 1b en una crema de día recién preparada.

5 Figura 5: Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 1-decanal del Látex 5a en una crema de día recién preparada. (Figura 5a: con lámpara de xenón; Figura 5b: con luz de día).

Figura 6: Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 2-fenilacetaldehído del 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo y de los Látex 1a y 1c en una crema de día después del almacenamiento durante 3 meses a 45 °C.

10 Figura 7: Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de 2-fenilacetaldehído puro o de 2-fenilacetaldehído (Fig. 7a) o decanal (Fig. 7b) liberados de los Látex 1a y 5b, respectivamente, en una aplicación de limpiador de superficies multiusos.

Figura 8: Reacción de descomposición de un polímero de la invención en la que se libera citronelal.

## Ejemplos

15 La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los que las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica, las temperaturas se indican en grados centígrados (°C); los datos del espectro de RMN se registraron en CDCl<sub>3</sub> (si no se indica otra cosa) en un espectrómetro Bruker DPX 400 con 400 MHz para <sup>1</sup>H y 100,6 MHz para <sup>13</sup>C, los desplazamientos químicos δ se indican en ppm con respecto a Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (TMS) como patrón, a. representa una señal ancha. Las mediciones de dispersión de luz dinámica (DLD) se realizaron con un aparato Zetasizer, Nanoseries, Nano-ZS (Malvern Instruments, Reino Unido) equipado con un láser de He-Ne de 4 mW a una longitud de onda de 633 nm. Las intensidades dispersas se midieron a 90° y 20 °C.

Algunos de los polímeros en los siguientes ejemplos comprenden unidades con un resto de pireno, este resto está presente para permitir un análisis por fluorescencia.

### Ejemplo 1

25 **Preparación de un látex a base de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (Látex 1, que es capaz de liberar 2 fenilacetaldehído)**

#### (a) Síntesis de oxalato de bis(2-feniletilo)

Se añadió cloruro de oxalilo (10,2 g, 80,4 mmol) gota a gota durante 20 min a una solución agitada de 2-feniletanol (20,0 g, 163,7 mmol) en piridina (165 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió éter (300 ml, 2 veces) y la mezcla se extrajo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %, 300 ml, 3 veces), una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (300 ml, 3 veces) y una solución saturada de NaCl (300 ml, 2 veces, pH6). La capa orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentró. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter dietílico 1:1) proporcionó 20,1 g (84 %) de un sólido.

30 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,26 (m, 10H), 4,46 (t, 4H), 3,03 (m, 4H).

35 RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 157,47, 136,67, 128,93, 128,62, 126,86, 67,35, 34,62.

#### (b) Síntesis de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo

Se añadió un reactivo de Grignard preparado a partir de 4-bromoestireno recién destilado (9,45 g, 51,6 mmol) y magnesio (1,31 g, 54,0 mmol) en THF (70 ml) gota a gota a una solución agitada de bis(2-feniletil)oxalato (14,0 g, 46,9 mmol) en THF (120 ml) a -60 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente, y después se vertió sobre una mezcla de hielo (200 g) y una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (200 ml). La extracción con éter dietílico (500 ml), el lavado con una solución saturada de NaCl (300 ml, 3 veces), la re-extracción de la fase acuosa con éter, el secado de las fases orgánicas combinadas (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la adición de terc-butil hidroquinona (TBHQ, aproximadamente 0,3 mg), la concentración y el secado al vacío (0,5 mbares, 0,5 h) proporcionaron 19,40 g del compuesto en bruto. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/acetato de etilo 98:2), la adición de TBHQ (0,32 mg) a las fracciones de producto, la concentración y el secado al vacío proporcionaron 8,95 g (68 %) del compuesto deseado.

40 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,82 (d, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,28 (m, 5H), 6,74 (dd, 1H), 5,90 (d, 1H), 5,45 (d, 1H), 4,61 (t, 2H), 3,08 (t, 2H).

45 RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,59, 163,71, 143,83, 136,98, 135,71, 131,49, 130,47, 129,01, 128,69, 126,85, 126,53, 117,97, 66,39, 34,95.

50 (c) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Diámetro = 356 nm, Látex 1a)

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,60 g, 6,01 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (1,12 g, 4,00 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (1,70 mg, 12,0 μmol) y poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-glicopolietileno (0,17 g) en agua (6,65 ml) para proporcionar una emulsión de color amarillo. La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 2 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de dihidruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (35,90 mg, 6,01 μmol) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 4

horas. Se añadió 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamida) adicional (21,00 mg, 4,61  $\mu\text{mol}$ ). La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 h 30. El medio se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación. El análisis termogravimétrico (ATG) indicó un contenido de sólidos del 21,6 % y el análisis por DLD un diámetro de 356 nm.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,73 (m, 2H), 7,26 (m, 5H), 7,09 (m, 2H), 4,59 (m, 2H), 3,59 (m, 6H), 3,08 (m, 2H), 1,80 (m, 8H), 0,83 (m, 8H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,64, 178,08, 177,82, 176,89, 163,59, 136,91, 130,29, 129,95, 129,01, 128,69, 126,89, 51,80, 51,04, 45,66, 44,80, 44,51, 34,94, 18,73, 16,51.

(d) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Diámetro = 1,28  $\mu\text{m}$ , Látex 1b)

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,461 g, 4,61 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (0,53 g, 1,90 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (1,00 mg, 7,03  $\mu\text{mol}$ ) y poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,10 g) en agua (3,30 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 2 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (19,80 mg, 4,61 mmol) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 4 horas. Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamida) adicional (21,00 mg, 4,61 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 horas. El medio se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación. El análisis por ATG indicó un contenido de sólidos del 29,9 % y el análisis por DLD un diámetro de 1,28  $\mu\text{m}$ .

(e) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 1c)

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,61 g, 6,01 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo de etilo (1,12 g, 4,00 mmol), N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (1,50 mg, 5,01  $\mu\text{mol}$ ), 1,4-bis(viniloxi)butano (1,70 mg, 12,0  $\mu\text{mol}$ ) y poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,17 g) en agua (6 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 2 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (34,70 mg) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 4 horas. Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) adicional (3,70 mg) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente con agitación. El análisis por ATG indicó un contenido de sólidos del 17,8 % y el análisis por DLD un diámetro de 349 nm.

(f) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de n-butilo, N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 1d)

En un vaso de precipitados de 10 ml, una solución de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (1,14 g, 4,05 mmol), metacrilato de n-butilo (0,86 g, 6,06 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (3,20 mg, 0,02 mmol) y N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (2,00 mg, 6,68  $\mu\text{mol}$ ) se añadió a una solución de poli(vinil pirrolidona) PVP K30 (origen: Aldrich, 0,40 g) en agua (16 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. Se obtuvo una emulsión con un Ultra-Turrax (24000 rpm durante 2 minutos). La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (35 mg, 4,05 mmol) en agua (0,5 ml). La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 horas. Se añadió una segunda solución de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (34 mg, 4,05 mmol) en agua (0,5 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante un tiempo de 24 horas. La suspensión se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación.

(g) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de acetato de vinilo, N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida, 2-oxo-2-(4-vinilfenil) acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 1e)

En un vaso de precipitados de 10 ml, una solución de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (1,12 g, 4,01 mmol), acetato de vinilo (0,35 g, 4,04 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (3,20 mg, 0,02 mmol) y N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (1,50 mg, 5,01  $\mu\text{mol}$ ) se añadió a una solución de PVP K30 (0,44 g) en agua (12 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. Una emulsión se obtuvo con un Ultra-Turrax (24000 rpm durante 2 min). La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (36,80 mg) en agua (0,5 ml). La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 horas. Se añadió una segunda solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (36,7 mg) en agua (0,5 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante un tiempo total de 48 horas. La suspensión se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación.

(h) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de estireno, N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida, 2-oxo-2-(4-vinilfenil) acetato de 2-feniletilo y 1,4-butanodiol divinil éter por polimerización por dispersión en etanol (Latex 1f)

En un vaso de precipitados de 50 ml, se añadieron 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletilo (1,95 g, 6,96 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (0,31 g, 0,02 mmol), N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (3,08 mg, 10,30  $\mu\text{mol}$ ), y estireno (1,08 g,

10,32 mmol) a una solución de PVP K30 (0,36 g) en etanol (5,60 g) para proporcionar una solución. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 200 rpm. Se añadió una solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN, 0,11 g, 0,66 mmol) en etanol (5 g) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 15 horas. El medio finalmente se enfrió a temperatura ambiente con agitación para proporcionar una dispersión.

*(i) Preparación de un copolímero aleatorio de 4-vinilbenzoato de 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etileno y 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletano (Látex 1g)*

Se añadieron 4-vinilbenzoato de 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etileno (1,58 g, 5,36 mmol) y 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de 2-feniletano (0,5 g, 1,79 mmol) a una solución de AIBN (90 mg) en THF seco (30 ml, destilado sobre KNa). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 19 horas. Se añadió más AIBN (90 mg) y la reacción se calentó durante otras 24 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se añadió metanol (50 ml), después el producto se concentró y se recogió en THF (3 ml). Este procedimiento se repitió 3 veces. El disolvente se evaporó y el producto se recogió en THF (3 ml). Se añadió heptano (3 ml) y, después de agitar durante un par de minutos, la solución sobrenadante se pipeteó y el producto se concentró. Este procedimiento se repitió 8 veces. La concentración y el secado al vacío (aprox. 0,2 mbar, 2 h) finalmente proporcionó 1,46 g de un aceite de color amarillo.

**Ejemplo 2**

**Preparación de un látex a base de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo (Látex 2, que es capaz de liberar citral)**

*(a) Síntesis de oxalato de (E)-bis(3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo).*

Se añadió cloruro de oxalilo (12,5 g, 98,5 mmol) gota a gota durante 20 min a una solución agitada de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ol (geraniol, 30,4 g, 197,1 mmol) en piridina (200 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante el fin de semana y se hidrolizó con agua (100 ml, reacción exotérmica). Se añadió éter (200 ml, 2 veces) y la mezcla se extrajo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 %, 100 ml, 3 veces), una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (100 ml, 3 veces) y una solución saturada de NaCl (100 ml). La capa orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentró. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter dietílico 4:1) y la destilación bulbo a bulbo (70 °C, 0,1 mbar) proporcionaron 26,3 g (74 %) de un aceite.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 5,41 (t, 2H), 5,07 (t, 2H), 4,80 (d, 4H), 2,08 (m, 8H), 1,74 (s, 6H), 1,67 (s, 6H), 1,59 (s, 6H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 157,97, 144,27, 131,98, 123,57, 116,83, 63,81, 39,55, 26,19, 25,66, 17,69, 16,58.

*(b) Síntesis de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo.*

Se añadió un reactivo de Grignard preparado a partir de 4-bromoestireno (2,78 g, 15,2 mmol) y magnesio (0,39 g, 15,9 mmol) en THF (23 ml) gota a gota (durante 20 min) a una solución agitada de oxalato de (E)-bis(3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo) (5,00 g, 13,8 mmol) en THF (40 ml) a -60 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente, y después se vertió en una mezcla de hielo (70 g) y una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (60 ml). La extracción con éter dietílico (200 ml), el lavado con una solución saturada de NaCl (100 ml, 3 veces), el secado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la adición de hidroquinona (10 mg) y la concentración proporcionaron 6,44 g del compuesto en bruto. La cromatografía en columna repetitiva (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter 9:1 y 98:2), la adición de hidroquinona a la fracción de producto, la concentración y el secado al vacío (0,2 mbar, 1 h) proporcionaron 0,90 g (21 %) de un aceite.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,97 (d, 2H), 7,51 (d, 2H), 6,76 (dd, 1H), 5,92 (d, 1H), 5,45 (m, 2H), 5,09 (m, 1H), 4,90 (d, 2H), 2,10 (m, 4H), 1,77 (s, 3H), 1,67 (s, 3H), 1,60 (s, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,79, 163,90, 144,38, 143,82, 135,74, 132,03, 131,71, 130,49, 126,57, 123,56, 117,94, 117,09, 116,80, 62,99, 39,56, 26,25, 25,68, 17,71, 16,63.

*(c) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo, y diviniléter 1,4-butanodiol (Látex 2).*

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,50 g, 5,02 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (E)-3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-ilo (1,03 g, 3,30 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (1,50 mg, 10,55 μmol). Se agregaron poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,15 g) y agua (5,97 ml). La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 5 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (30,90 mg, 5,02 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 4 horas.

Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) adicional (33,40 mg, 5,02 mmol). El análisis por ATG indicó un contenido de sólidos del 16,6 %.

**Ejemplo 3****Preparación de un látex a base de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (Z)-3-hexenilo Llátex 3, que es capaz de liberar (Z)-3-hexenal)***(a) Síntesis de oxalato de bis[(Z)-3-hexenilo]*

- 5 Se añadió cloruro de oxalilo (12,7 g, 100,0 mmol) gota a gota durante 20 min a una solución agitada de (Z)-3-hexenol (20,0 g, 200,0 mmol) en piridina (240 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante el fin de semana, después se añadió a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 %, que contenía hielo, 400 ml), se extrajo con éter (400 ml y 200 ml), se trató nuevamente con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 %, que contenía hielo, 400 ml), se lavó con una solución saturada de NaCl (200 ml) y una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (200 ml, 2 veces). La capa orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentró. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter dietílico 9:1) proporcionó, después de secar al vacío (0,5 mbar, 1H), 20,9 g (82 %) de un aceite.
- 10 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 5,54 (m, 2H), 5,32 (m, 2H), 4,27 (t, 4H), 2,48 (c, 4H), 2,07 (quint., 4H), 0,97 (t, 6H).  
RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 157,84, 135,41, 122,57, 66,35, 26,42, 20,62, 14,16.

*(b) Síntesis de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (Z)-3-hexenilo*

- 15 Se añadió un reactivo de Grignard preparado a partir de 4-bromoestireno (6,95 g, 38,0 mmol) y magnesio (0,97 g, 39,9 mmol) en THF (100 ml) gota a gota (durante un período de 20 min) a una solución agitada de oxalato de bis[(Z)-3-hexenilo] (9,20 g, 36,2 mmol) en THF (35 ml) a -60 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla de hielo (100 g) y una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (100 ml). La extracción con éter dietílico (200 ml, 2 veces), el lavado con una solución saturada de NaCl (50 ml, 4 veces, pH 7), el secado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y la concentración proporcionaron 11,47 g del compuesto en bruto en forma de un aceite de color marrón. La destilación bulbo a bulbo de 8,68 g del producto en bruto (0,06 mbar, 60 °C) y la cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter 95:5, después, 1:1, después, éter puro) proporcionaron 3,53 g (50 %) de un aceite.
- 20 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,97 (d, 2H), 7,51 (d, 2H), 6,75 (dd, 1H), 5,92 (d, 1H), 5,54 (m, 1H), 5,44 (d, 1H), 5,35 (m, 1H), 4,39 (t, 2H), 2,53 (c, 2H), 2,06 (quint, 2H), 0,94 (t, 3H).
- 25 RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,67, 163,87, 143,87, 135,72, 135,35, 131,60, 130,49, 126,57, 122,88, 117,98, 65,60, 26,63, 20,65, 14,15.

*(c) Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (Z)-3-hexenilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 3)*

- 30 Se mezclaron metacrilato de metilo (0,56 g, 5,57 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (Z)-3-hexenilo (1,01 g, 3,90 mmol), y 1,4-bis(viniloxi)butano (1,60 mg, 0,01 mmol) para proporcionar una solución de color amarillo. Se agregaron poli (etilenglicol)-bloque-polipropilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,16 g) y agua (5,80 ml). La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 5 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (30,90 mg, 5,02 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a 70 °C. El análisis por ATG indicó un contenido de sólidos del 21,9 %.
- 35 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,86 (m, 2H), 7,02 (m, 2H), 5,55 (m, 1H), 5,35 (m, 2H), 4,38 (m, 2H), 3,59 (m, 3H), 2,54 (m, 2H), 2,07 (m, 2H), 0,96 (m, 7H).  
RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,72, 177,85, 176,93, 163,76, 135,42, 130,31, 128,44, 122,84, 70,58, 66,35, 65,61, 54,41, 51,80, 51,02, 45,57, 44,90, 44,53, 26,62, 26,40, 20,65, 18,74, 17,47, 16,50, 14,19.

**Ejemplo 4****Preparación de un látex a base de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexil (Látex 4, que es capaz de liberar (-)-mentona)***(a) Síntesis de oxalato de bis[(1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo]*

- 45 Se añadió cloruro de oxalilo (12,1 g, 9622 mmol) gota a gota durante 20 min a una solución agitada de (-)-mentol (30,0 g, 192,0 mmol) en piridina (240 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante la noche, después se añadió a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 %, que contenía hielo, 400 ml), se extrajo con éter (400 ml y 200 ml), se trató de nuevo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 %, que contenía hielo, 400 ml), se lavó con una solución saturada de NaCl (200 ml) y una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (200 ml, 2 veces). La capa orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentró. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter dietílico 9:1) proporcionó, después de secar al vacío (0,5 mbar, 1 h), 26,2 g (74 %) de un aceite.
- 50 RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 4,82 (td, 2H), 2,07 (m, 2H), 1,88 (m, 2H), 1,70 (m, 4H), 1,11 (m,4H), 0,91 (dd, 12H), 0,78 (d, 6H).  
RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 158,19, 77,55, 46,71, 40,27, 34,05, 31,43, 26,38, 23,64, 21,93, 20,55, 16,47.

*(b) Síntesis de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo*

- 55 Se añadió un reactivo de Grignard preparado a partir de 4-bromoestireno (2,75 g, 15,0 mmol) y magnesio (0,39 g, 16,0 mmol) en THF (20 ml) gota a gota (durante un período de 20 min) a una solución agitada de oxalato de



bis[(1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (5,00 g, 13,7 mmol) en THF (15 ml) a -60 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla de hielo (200 g) y una solución saturada de NH<sub>4</sub>Cl (10 ml). La extracción con éter dietílico (2 veces), el lavado con agua (3 veces), el secado (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y la concentración proporcionaron 6,42 g del compuesto en bruto en forma de un aceite. La cromatografía en columna repetitiva (SiO<sub>2</sub>, heptano/éter 7:3 y heptano/éter 95:5) proporcionó 2,03 g (47 %) de un aceite.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7,94 (d, 2H), 7,52 (m, 2H), 6,76 (dd, 1H), 5,92 (d, 1H), 5,45 (d, 1H), 5,00 (td, 1H), 2,18 (m, 1H), 1,95 (m, 1H), 1,73 (m, 2H), 1,18 (m, 2H), 0,95 (d, 3H), 0,90 (d, 3H), 0,84 (d, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 186,18, 163,91, 143,78, 135,75, 131,71, 130,35, 126,61, 117,91, 46,82, 40,64, 34,07, 31,56, 26,17, 23,34, 21,97, 20,69, 16,16.

10 (c) *Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 4a)*

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,59 g, 5,90 mmol), 2-2-oxo-2-(4-vinilfenil)-acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo (1,22 g, 3,90 mmol), y 1,4-bis(viniloxi)butano (1,80 mg, 0,01 mmol) para proporcionar una solución de color amarillo. Se agregaron poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,19 g) y agua (5,80 ml). La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 5 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (18,00 mg, 5,02 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a 70 °C. El análisis por ATG indicó un contenido de sólidos del 17,2 %.

20 (d) *Preparación de un copolímero aleatorio reticulado a base metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo, n-(piren-1-ilmetil)metacrilamida, y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 4b)*

Se mezclaron metacrilato de metilo (0,60 g, 6,02 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo (1,26 g, 3,98 mmol), N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (1,50 mg, 5,01 μmol), y 1,4-bis(viniloxi)butano (1,60 mg, 0,01 mmol) para proporcionar una solución de color amarillo. Se añadieron poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etileno glicol) (0,17 g) y agua (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 2 min y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (38,50 mg, 3,98 mmol) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante 25 horas a 70 °C. Se añadió una segunda solución de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (37,50 mg, 3,96 mmol) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas 30 a 70 °C. La mezcla de reacción se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente para proporcionar una dispersión.

30 (e) *Preparación de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato] de poli[(1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo (Látex 4c)*

Se añadió 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de (1R,2S,5R)-2-isopropil-5-metilciclohexilo (2,00 g, 6,37 mmol) a una solución de AIBN (80 mg) en THF seco (30 ml, destilado sobre KNa). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 2 días. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se añadió etanol (50 ml), después, el producto se concentró y se recogió en THF (5 ml). Este procedimiento se repitió 8 veces. El THF se evaporó y el producto se secó al vacío (aprox. 0,1 mbar, 2 h) para proporcionar 2,05 g de un sólido de color amarillo.

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 185,67 (a.), 163,55 (a.), 150,95 (a.), 131,24 (a.), 130,35 (a.), 130,17 (a.), 127,92 (a.), 77,24 (a.), 76,93 (a.), 46,78 (a.), 40,55 (a.), 34,07, 31,58, 26,17, 23,40, 22,00, 20,72, 16,24.

GPC (THF, poliestireno): N<sub>m</sub> = 6933 Da, P<sub>m</sub> = 17662 Da.

40 **Ejemplo 5**

**Preparación de un látex a base de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo (Látex 5, que es capaz de liberar 1-decanal)**

(a) *Síntesis de oxalato de didecilo*

Se añadió cloruro de oxalilo (6,35 g, 50,0 mmol) gota a gota durante 25 min a una solución agitada de decanol (15,83 g, 100,0 mmol) en piridina (7,91 g, 100 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 %, 400 ml) y hielo (400 g) y se extrajo con acetato (200 ml). La fase acuosa se volvió a extraer con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200 ml) y hielo, una solución saturada de NaCl (100 ml) y una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> (100 ml, 2 veces). La capa orgánica se secó (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se concentró. La cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, heptano/acetato 7:3) proporcionó 18,45 g (cuantitativo) de un aceite.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 4,28 (t, 4H), 1,73 (quint, 4H), 1,43-1,20 (m, 28H), 0,88 (t, 6 H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 158,11, 67,17, 31,91, 29,53, 29,49, 29,32, 29,18, 28,31, 25,73, 22,70, 14,11.

(b) *Síntesis de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo*

Se añadió un reactivo de Grignard preparado a partir de 4-bromoestireno (5,86 g, 32,0 mmol) y magnesio en THF (45 ml) gota a gota a una solución agitada de oxalato de didecilo (10,82 g, 29,2 mmol) en THF (50 ml) a -70 °C. La mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente y se vertió sobre una mezcla de hielo y una solución de NH<sub>4</sub>Cl

55

(10 %, 50 ml). La extracción con acetato de etilo (100 ml, 2 veces), el lavado con agua (100 ml, 2 veces), el secado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y la concentración proporcionaron 12,00 g del compuesto en bruto en forma de un aceite. La cromatografía en columna repetitiva ( $\text{SiO}_2$ , heptano/acetato 95:5 a 7:3) finalmente proporcionó 3,98 g (43 %) de un aceite.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,00-7,95 (m, 2H), 7,55-7,50 (m, 2H), 6,76 (dd, 1H); 5,92 (d, 1H), 5,46 (d, 1H), 4,38 (t, 2H), 1,82-1,73 (m, 2H), 1,46-1,21 (m, 14H), 0,88 (t, 3H).

RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 185,82, 164,01, 143,85, 135,74, 131,68, 130,46, 126,58, 117,94, 66,38, 31,89, 29,51, 29,48, 29,30, 29,17, 28,48, 25,80, 22,68, 14,11.

(c) *Preparación de poli[decil 2-oxo-2-(4-vinilfenil)etilo] (Látex 5a)*

En un matraz de fondo redondo de 25 ml de tres bocas, se disolvió PVP K30 (0,042 g, 0,764  $\mu\text{mol}$ ) en etanol (0,850 ml). Se añadieron 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo (0,111 g, 0,352 mmol) y AIBN (0,011 g, 0,069 mmol) a la mezcla de reacción para proporcionar una solución incolora que se agitó a 45 °C durante 72 h. La mezcla de reacción finalmente se enfrió lentamente a temperatura ambiente para proporcionar una dispersión que tenía un diámetro de partícula en etanol de cerca de 1,3  $\mu\text{m}$  como se observó por microscopía de luz.

(d) *Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de metacrilato de metilo, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato] de decilo, N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida y 1,4-butanodiol diviniléter (Látex 5b).*

En un vaso de precipitados de 10 ml, se mezclaron metacrilato de metilo (0,60 g, 6,01 mmol), 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo (1,26 g, 3,98 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (1,60 mg, 11  $\mu\text{mol}$ ), N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (1,5 mg, 5,01  $\mu\text{mol}$ ) y poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (0,17 g) en agua (10 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. La mezcla de reacción se agitó a 24000 rpm con un Ultra-Turrax a temperatura ambiente durante 2 minutos y después se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (38,50 mg) en agua (0,50 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 25 horas. Se añadió una segunda solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (37,50 mg) en agua (0,5 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 h 30. El medio finalmente se enfrió a temperatura ambiente con agitación.

(e) *Preparación de un copolímero aleatorio reticulado de estireno, 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo y 1,4-butanodiol divinil éter (Látex 5c).*

En un vaso de precipitados de 10 ml, una solución de 2-oxo-2-(4-vinilfenil)acetato de decilo (1,27 g, 4,00 mmol), 1,4-bis(viniloxi)butano (0,01 g, 0,04 mmol), N-(piren-1-ilmetil)metacrilamida (1,9 mg, 6,35  $\mu\text{mol}$ ), y estireno (0,64 g, 6,14 mmol) se dispersó en una solución de PVP K30 (0,38 g) en agua (16 ml) para proporcionar una suspensión de color amarillo. Se obtuvo una emulsión con un Ultra-Turrax (24000 rpm durante 2 min). La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de 25 ml de fondo redondo y se agitó a 400 rpm. Se añadió una solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (0,04 g) en agua (0,5 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 2 horas. Se añadió una segunda solución de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) (34 mg) en agua (0,5 ml) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante un tiempo total de 20 h. El medio se enfrió lentamente a temperatura ambiente con agitación.

## Ejemplo 6

### **Análisis del espacio libre superior dinámico de la liberación de un ingrediente perfumante de muestras recién preparadas de copolímeros de la invención incorporadas en un producto de consumo (suavizante de telas)**

Se preparó una base de suavizante de telas con la siguiente composición final:

Stepantex®VL90 A (origen: Stepan)	16,5 % en peso
Cloruro de calcio (Solución ac. al 10 %)	0,6 % en peso
Agua	82,9 % en peso

En un vial pequeño, una dispersión de Látex 1a recién preparada descrita en el Ejemplo 1 (0,026 mmol con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) se añadió al suavizante de telas (1,8 g). Dos muestras de referencia recién preparadas que consistían en una cantidad equimolar de 2-fenilacetaldéido puro (0,026 mmol) y 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990) (0,026 mmol) en el suavizante de telas (1,8 g) se prepararon en dos viales adicionales, respectivamente. Después de la homogeneización, las muestras se dispersaron en un vaso de precipitados con 600 ml de agua del grifo fría desmineralizada. Una hoja de algodón (aprox. 12 x 12 cm) se añadió a cada vaso de precipitados y se agitó manualmente durante 3 min, se dejaron reposar durante 2 minutos, después se escurrieron a mano, y se pesaron para obtener una cantidad constante de agua residual. Las tres hojas (una con látex 1a, una con 2-oxo-2-fenilacetato y una con la fragancia correspondiente que se libera) se secaron en línea durante 24 horas en la oscuridad. A continuación, se analizaron las hojas de algodón. Para las mediciones, las hojas con el látex o el 2-oxo-2-fenilacetato se pusieron en una celda de muestreo con espacio libre superior (aprox. 160 ml de volumen interno) y se irradió con una lámpara de xenón (Heraeus Suntest cps a aproximadamente 90000 lux), mientras que la hoja con el perfume se puso en la celda de muestreo con espacio libre superior expuesta a la luz del día de interior natural. Las células de muestreo de espacio libre superior se trataron térmicamente a 25 °C y se expusieron a un flujo de aire constante de aprox. 200 ml/min. El aire se filtró a través de carbón activo y

se aspiró a través de una solución saturada de NaCl (para asegurar una humedad constante del aire de aprox. el 75 %). Los volátiles se adsorbieron inmediatamente sobre un cartucho limpio Tenax® durante 10 min, a continuación, durante 5 min sobre un cartucho de residuos. A continuación, cuatro veces consecutivamente, los volátiles se adsorbieron durante 10 min en un cartucho limpio y 20 min en un cartucho de residuos. Los cartuchos de residuos se desecharon; los otros cartuchos se desorbieron en un desorbedor Perkin Elmer TurboMatrix ATD 350 acoplado a un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL equipado con una columna capilar J & W Scientific DB1 (30 m, d.i. 0,32 mm, película de 1,50 µm) y un espectrómetro de masas Perkin Elmer Turbomass Upgrade. Se analizaron los compuestos volátiles usando un gradiente de temperatura a partir de 60 °C durante 5 min, después a 260 °C a 45 °C/min. Las concentraciones de espacio libre superior (en aire ng/L) se obtuvieron mediante calibraciones de patrón externo utilizando cinco concentraciones de 2-fenilacetaldehído diferentes en metanol. Cada solución de calibración se inyectó en un cartucho limpio Tenax®, que se desorbió y se analizó en las mismas condiciones. Los resultados obtenidos para la liberación de 2-fenilacetaldehído se resumen en la Figura 1a.

Como se puede ver en la figura 1a, el látex de la invención se comporta mejor que el sistema de la técnica anterior conocido por varias veces, incluso cuando se utilizaron las muestras recién preparadas (para evitar los problemas de estabilidad del compuesto de la técnica anterior).

De forma similar, otra muestra de látex 1a se dispersó en el suavizante de telas y se aplicó a una hoja de algodón como se describió anteriormente. Después de 24 horas de secado en línea, la hoja de algodón se puso en la celda de muestreo con espacio libre superior y se expuso a la luz del día de interior natural (aprox. 9000 lux corresponde a la luz solar sencilla detrás de la ventana). Como referencia, se prepararon y se analizaron muestras de 2-fenilacetaldehído y 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990) en las mismas condiciones. Después de equilibrar durante 15 minutos, los volátiles se adsorbieron sobre un cartucho limpio Tenax® durante 15 min, después, durante 45 min sobre un cartucho de residuos. El muestreo de espacio libre superior se repitió tres veces cada hora. Los cartuchos de residuos se desecharon; los otros cartuchos se desorbieron como se ha descrito anteriormente. Los datos de espacio libre superior obtenidos se resumen en la Figura 1a (valores promedio de dos mediciones).

Los datos obtenidos en la Figura 1b fueron diferentes de los obtenidos por fotoirradiación con luz de xenón, que es probablemente debido a la intensidad de luz más baja. Después de 3 horas de irradiación, la concentración de espacio libre superior medida para el látex 1a era considerablemente más alta que la registrada para 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo y la materia prima.

### 30 Ejemplo 7

#### **Análisis del espacio libre superior dinámico de la liberación de un ingrediente perfumante de muestras recién preparadas de copolímeros de la invención incorporados en un producto de consumo (suavizante de telas)**

Como se ha descrito en el Ejemplo 6, el análisis de espacio libre superior dinámico se realizó para medir la liberación de 3,7-dimetilocta-2,6-dien-1-al (citral, 0,026 mmol con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) del látex 2 descrito en el Ejemplo 2. La liberación de este copolímero se comparó con una muestra de referencia que consistía en una cantidad equimolar de citral puro (0,026 mmol) en el suavizante de telas (1,8 g). Los resultados se resumen en la Figura 2.

De forma similar, el análisis de espacio libre superior dinámico se realizó para medir la liberación de (Z)-3-hexenal (0,02 mmol con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) del Látex 3 descrito en el Ejemplo 3. La liberación de este copolímero se comparó con una muestra de referencia que consistía en una cantidad equimolar de (Z)-3-hexenal puro (0,026 mmol) en el suavizante de telas (1,8 g). Los resultados se resumen en la Figura 3.

### Ejemplo 8

#### **Evaluación olfativa de la liberación de 2-fenilacetaldehído a partir de muestras frescas de los Látex 1a y 1b incorporados en un producto de consumo (crema de día)**

Los ensayos se realizaron utilizando una crema de día convencional formulada a partir de las fases A-D y que tiene la siguiente composición final:

A.	Arlacel® 985 (origen: Atlas Powder Company)	5,0 % en peso
	Alcohol cetílico (origen: Sigma-Aldrich)	0,5 % en peso
50	Tefose® 2561 (origen: Gattefosse SA)	4,0 % en peso
	Biolip P 90 (Escualano) (origen: Gattefosse SA)	1,0 % en peso
	Aceite mineral 30-40 CPS (Aceite de parafina)	2,0 % en peso
	Vaselina líquida (vaselina) (origen: Holler & Co. GmbH)	5,5 % en peso
55	B. Agua (desionizada)	76,2 % en peso
	Propilenglicol	5,0 % en peso
	C. Nipaguard PO 5 (fenoxietanol (y) piroctona olamina)(Origen: Clariant)	0,6 % en peso
	D. PNC 400 (carbómero de sodio) (origen: 3V Internacional)	0,2 % en peso

Las Fases A y B se calentaron por separado a 70-75 °C, a continuación, la fase A se añadió a la fase B. Se aplicó vacío y las fases se mezclaron antes de que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente. El molino coloidal (de Tipo MZ, que se incorpora en un mezclador Fryma VME-120 y compuesto por un conjunto de molienda de dentado transversal) se encendió (0,4 de apertura) durante el enfriamiento de 65 °C a 55 °C (durante aprox. 15 min). La fase C (Nipaguard PO 5) se añadió a 45-50 °C y la mezcla se mantuvo con mezclado durante 5 min antes de que se agregara la fase D (PNC 400). Después de 3 min, el molino coloidal se encendió (0,4 de apertura) y se mantuvo funcionando durante 15 min. El mezclado se reanudó a temperatura ambiente, a 30 °C, el molino se conectó de nuevo durante otros 15 minutos hasta que la crema se volvió homogénea, brillante y sin grumos.

Por último, en caso necesario, el pH se ajustó al valor solicitado (por ejemplo, con una solución de ácido cítrico).

10 Se añadieron dispersiones de Látex 1a y 1b recién preparadas obtenidas como se describió en el Ejemplo 1 (0,05 % en peso o 0,42 mM con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) a la crema de día descrita anteriormente (20,0 g). Además, se preparó una muestra de referencia que consistía en 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990, 0,42 mM) en la crema de día (2,0 g).

15 Después, se depositaron alícuotas de las muestras de crema día (0,15 g) que contenían el látex o 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo, respectivamente, sobre un papel secante y se dejaron durante 1 hora en la oscuridad (a temperatura ambiente), o, alternativamente, se expusieron a la luz a 365 nm durante 1 hora a 22 °C (utilizando una lámpara UVP Upland UVL-28, 365 nm, 8 W). La liberación de 2-fenilacetaldehído del látex 1a y 1b se evaluó mediante análisis sensorial (intensidad olfativa) por 13 o 14 panelistas. Se pidió a los panelistas evaluar la intensidad de la muestra en una escala que va desde 0 (sin olor) hasta 10 (olor muy fuerte). Los resultados obtenidos para la liberación de 2-fenilacetaldehído se resumen en la Figura 4.

### Ejemplo 9

#### **Evaluación olfativa de la liberación de 1-decanal de muestras frescas de látex 5a incorporado en un producto de consumo (crema de día)**

25 Se preparó una crema de día con la composición final como se describió en el Ejemplo 8. Se añadieron dispersiones recién preparadas de látex 5a obtenidas como se describió en el Ejemplo 5 (0,05 % en peso o 0,42 mM con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) a la crema de día descrita anteriormente (20,0 g).

30 Después, se depositaron alícuotas de las muestras de crema de día (0,15 g) que contenían látex 5a sobre un papel secante y se dejaron durante 1 hora en la oscuridad (a temperatura ambiente), o, alternativamente, se expusieron a la luz a 365 nm durante 1 hora a 22 °C (usando una lámpara UVP Upland UVL-28, 365 nm, 8 W). La liberación de 1-decanal del látex 5a se evaluó mediante análisis sensorial (intensidad olfativa) por 6 panelistas. Se pidió a los panelistas evaluar la intensidad de la muestra en una escala que va desde 0 (sin olor) a 10 (olor muy fuerte). Los resultados obtenidos para la liberación de 1-Decenal se resumen en la Figura 5a.

35 De forma similar, otra muestra de látex 5a en una crema de día preparada como se ha descrito anteriormente se expuso a la luz del día interior natural durante 3,25 h (luz solar sencilla detrás de la ventana). La liberación de 1-decanal del látex 5a se evaluó por análisis sensorial (intensidad olfativa) por 5 panelistas como los descritos anteriormente. Los resultados obtenidos para la liberación de 1-Decenal se resumen en la Figura 5b.

Los datos mostraron que el sistema liberó satisfactoriamente el aldehído de fragancia durante la exposición a la luz artificial o natural.

### Ejemplo 10

40 **Evaluación olfativa de la liberación de un ingrediente perfumante de las muestras envejecidas de los látex 1a y 1c incorporados en un producto de consumo (crema de día)**

Se preparó una crema de día con la composición final como se describió en el Ejemplo 8.

45 Una dispersión recién preparada de los látex 1a y 1c obtenida como se describió en el Ejemplo 1 (0,05 % en peso o 0,42 mM con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) se añadió a la crema de día descrita anteriormente (20,0 g). Además, una muestra de referencia que consistía en 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990, 0,42 mM) se preparó en la crema de día (2,0 g). Las muestras se almacenaron a 45 °C durante 3 meses. Después, se depositaron alícuotas de las muestras de crema día (0,15 g) que contenían los látex 1a o 1c, o 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo, respectivamente, sobre un papel secante y se dejaron durante 1 hora en la oscuridad (a temperatura ambiente), o, alternativamente, expuesta a la luz a 365 nm durante 1 hora a 22 °C (usando una lámpara UVP Upland UVL-28, 365 nm, 8 W). La liberación de 2-fenilacetaldehído se evaluó mediante análisis sensorial (intensidad olfativa) por 5 o 15 panelistas. Se pidió a los panelistas evaluar la intensidad de la muestra en una escala que va desde 0 (sin olor) a 10 (olor muy fuerte). Los resultados obtenidos para la liberación de 2-fenilacetaldehído se resumen en la Figura 6.

Solamente la muestra que contenía los látex 1a y 1c proporcionó una intensidad olfativa fuerte de 2-fenilacetaldehído después de exponerse a la luz durante 1 h.

### Ejemplo 11

#### 5 Estabilidad de los copolímeros de la invención en una crema de día medida por análisis del espacio libre superior dinámico:

Se añadió una dispersión recién preparada de látex 1a obtenida como se describió en el Ejemplo 1 (0,05 % en peso o 0,42 mM con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera) a la crema de día (20,0 g) descrita en el ejemplo anterior. La liberación de este copolímero se comparó con una muestra de referencia que consistía en una cantidad equimolar de 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990, 0,42 mM) en la crema de día (2,0 g). Las muestras se almacenaron a 3 °C y 45 °C durante 3 meses. A continuación, cada muestra (2,15 g) se depositó sobre dos placas de vidrio; una de las placas se almacenó en la oscuridad durante 1 hora; la segunda se expuso a la luz a 365 nm durante 1 hora (utilizando una lámpara UVL-28 UVP Upland, 365 nm, 8 W).

Las diferentes placas se pusieron en dos células de muestreo con espacio libre superior (28 ml de volumen interno) y un flujo constante de nitrógeno se hizo pasar sobre las muestras (80 ml/min). En diferentes intervalos de tiempo, se tomó 1 ml de aire sobre las diferentes muestras con una jeringa de vidrio impermeable a gases y la concentración de 2-fenilacetaldehído (de la fragmentación inducida por la luz deseada) y de 2-feniletanol (de la solvólisis prematura no deseada (hidrólisis) de la fracción de éster) se midió por análisis de CG para todas las muestras. Los datos (expresados en % en peso) se resumen en las tablas 1 y 2. Se descubrió que el 2-fenilacetaldehído, utilizado como referencia, era inestable en la crema de día a 3 °C con sólo el 20 % restante después de 3 meses. Se corrigieron en consecuencia los valores obtenidos de espacio libre superior en base a esta muestra de referencia.

Tabla 1: Cantidades de 2-fenilacetaldehído y 2-feniletanol liberadas de una muestra de crema de día que contenía 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo o látex 1a después del almacenamiento a 3 °C durante tres meses

Muestras de crema de día almacenadas a 3 °C durante 3 meses que contenían				
	2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990)		Látex 1a	
Exposición	Oscuridad	Luz	Oscuridad	Luz
2-fenilacetaldehído [% en peso]	0	2	0	16
2-feniletanol [% en peso]	50	52	1	0

Las mediciones mostraron que las muestras que contenían 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo generaron una cantidad significativa de 2-feniletanol (más del 50 % en peso), debido a la hidrólisis prematura de la profragancia. No se detectó 2-fenilacetaldehído en las muestras almacenadas en la oscuridad, y solamente se detectaron el 11 % después de exponerse a la luz durante 1 h. Este resultado señala que la mayoría del 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo que se describe en la técnica anterior se hidroliza durante el almacenamiento a 3 °C.

Por otra parte, las muestras que contenían látex 1a mostraron una modesta liberación de 2-feniletanol (1-2 %) que indica una muy baja tasa de hidrólisis. El aldehído correspondiente no se detectó en las muestras almacenadas en la oscuridad, mientras que el 16 % del aldehído deseado se liberó después de la exposición a la luz. Este resultado señala que el copolímero de acuerdo con la presente invención impide eficientemente la hidrólisis prematura y permite la liberación de 2-fenilacetaldehído durante la exposición a la luz.

La misma medición se realizó con las muestras almacenadas a 45 °C durante 3 meses. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

35 Tabla 2: Cantidades de 2-fenilacetaldehído y 2-feniletanol liberadas de una muestra de crema de día que contenía 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo o látex 1a después del almacenamiento a 45 °C durante tres meses

Muestras de crema día almacenadas a 45 °C por 3 meses que contienen				
	2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (documento WO 99/60990)		Látex 1a	
Exposición	Oscuridad	Luz	Oscuridad	Luz
2-fenilacetaldehído [% en peso]	1	1	0	14
2-feniletanol [% en peso]	53	74	5	6

Las mediciones mostraron que las muestras que contenían 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo generaron una cantidad significativa de 2-feniletanol (más del 50 % en peso), debido a la hidrólisis prematura de la profragancia. Aproximadamente se detectó el 5 % de 2-fenilacetaldehído después de exponerse a la luz durante 1 h.

Por otra parte, las muestras que contenían látex 1a mostraron la formación de solo cantidades pequeñas de 2-feniletanol, lo que indica una velocidad de hidrólisis muy baja en las muestras almacenadas en la oscuridad, mientras que se liberó el 14 % del aldehído deseado después de exponerse a luz. Este resultado señala que el copolímero de acuerdo con la presente invención es estable en una crema de día después del almacenamiento durante 3 meses a 45 °C, pero libera el aldehído deseado durante la exposición a la luz.

De forma similar, se preparó una crema de día que contenía látex 1c y se analizó como se ha descrito anteriormente. Los resultados se resumen en las Tablas 3 y 4. Las muestras que contenían látex 1c mostraron la formación de más del 20 % del aldehído deseado después de exponerse a la luz.

**Tabla 3:** Cantidades de 2-fenilacetaldehído liberadas de una muestra de crema de día que contenía látex 1c después del almacenamiento a 3 °C durante tres meses

Muestra de crema día almacenada a 3 °C durante 3 meses que contenía			
Exposición	Látex 1c		Ref 2-fenilacetaldehído
	Oscuridad	Luz	Luz
2-fenilacetaldehído [% en peso]	1	26	20

**Tabla 4:** Cantidades de 2-fenilacetaldehído liberadas de una muestra de crema de día que contenía látex 1c después del almacenamiento a 45 °C durante tres meses

Muestra de crema día almacenada a 45 °C durante 3 meses que contenía			
Exposición	Látex 1c		Ref 2-fenilacetaldehído
	Oscuridad	Luz	Luz
2-fenilacetaldehído [% en peso]	1	23	3

## 15 Ejemplo 12

### **Análisis de espacio libre superior dinámico de la liberación de un ingrediente perfumante de las muestras recién preparadas de los copolímeros de la invención incorporadas en un producto de consumo (limpiador de superficies multiusos)**

El uso como ingrediente perfumante de la mezcla de la presente invención se ha ensayado en un limpiador multiusos (LM). Se preparó una base de LM con la siguiente composición final:

Neodol® 91-8 (origen: Shell Chemicals)	5,0 % en peso
Marlon® A 375 (origen: Hüls AG)	4,0 % en peso
Cumolsulfonato de sodio	2,0 % en peso
Kathon® CG (origen: Rohm and Haas)	0,2 % en peso
Agua	88,8 % en peso

El LM (1 ml) se añadió a una dispersión recién preparada de látex 1a descrita en el Ejemplo 1 (0,012 mmol con respecto a la cantidad total de fragancia que se libera). La muestra se diluyó mediante la adición de 9 ml de agua de grifo desmineralizada. Otra muestra, que servía como referencia, que contenía 2-fenilacetaldehído (0,012 mmol) se preparó de la misma manera. Las muestras se depositaron en forma de una película sobre una placa de cerámica porosa (aprox. 5 x 10 cm) pipeteando cuidadosamente 0,75 ml de la muestra sobre la superficie del sustrato. Después, las muestras se cubrieron con un plato de cristalización de 2 l y se expusieron a la luz del día interior a temperatura ambiente. Después de 24 horas, la placa de cerámica se colocó dentro de una celda de muestreo con espacio libre superior (aprox. 625 ml). La muestra con el látex se expuso a una lámpara de xenón (Heraeus Suntest cps a aproximadamente 90000 lux), mientras que la muestra de referencia con la fragancia libre se expuso a la luz del día interior. Un flujo de aire constante de aprox. 200 ml/min se hizo pasar sobre las muestras. El aire se filtró a través de carbón activo y se aspiró a través de una solución saturada de NaCl (para asegurar una humedad constante del aire de aprox. el 75 %). Durante 15 minutos, el sistema de espacio libre superior se dejó en equilibrio, y después los volátiles se adsorbieron sobre un cartucho limpio Tenax® durante 10 min, después, durante 20 min sobre un cartucho de residuos. Después, cuatro veces consecutivamente, los volátiles se adsorbieron durante 10 min en un cartucho limpio y 20 min sobre un cartucho de residuos. Los cartuchos se desorbieron en un dispositivo de desorción Perkin Elmer ATD TurboMatrix acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 7890 equipado con una columna capilar HP 1 (30 m, d.i. 0,32 mm, película de 0,25 µm) y un detector FID. Los volátiles se analizaron por cromatografía de gases (CG) usando un gradiente de temperatura de dos pasos empezando a 60 °C, pasando después a 130 °C a 15 °C/min, después a 220 °C a 40 °C/min. Las concentraciones del espacio libre superior (en ng/L de aire) se obtuvieron mediante calibraciones con patrón externo utilizando siete concentraciones diferentes de 2-fenilacetaldehído en etanol. Se inyectaron 0,2 µl de las diferentes soluciones de calibración en cartuchos Tenax®, que se desorbieron inmediatamente en las mismas condiciones que las resultantes de la toma de

muestras de espacio libre superior. Las mediciones se realizaron por duplicado. Los resultados obtenidos para la liberación de 2-fenilacetaldehído se resumen en la Figura 7a.

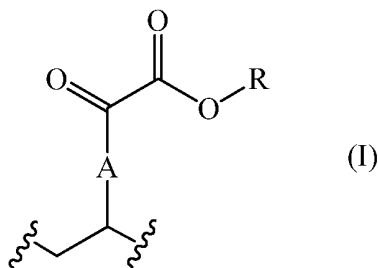
De forma similar, un LM que contenía látex 5b y otro que contenía una cantidad equimolar de decanal se prepararon y analizaron como se ha descrito anteriormente. Los resultados se resumen en la Figura 7b.

- 5 Como se puede ver a partir de la Figura 7, los látex de la invención funcionan mejor que los aldehídos de referencia libres en varios órdenes de magnitud. Después de 25 min, se midió casi 400 veces más 2-fenilacetaldehído en el espacio libre superior sobre el látex 1a, y se midió aproximadamente 180 veces más decanal en el espacio libre superior sobre el látex 5b, en comparación con las muestras de referencia correspondientes con el aldehído libre.
- 10 Después de 145 minutos, aún se evaporaron aproximadamente 30 veces más de ambos 2-fenilacetaldehído y decanal de los látex respectivos, que de la referencia.

## REIVINDICACIONES

1. Una micropartícula de polímero capaz de liberar de forma controlada un aldehído o cetona perfumante, comprendiendo dicha micropartícula de polímero:

a) al menos una unidad de repetición de fórmula



5

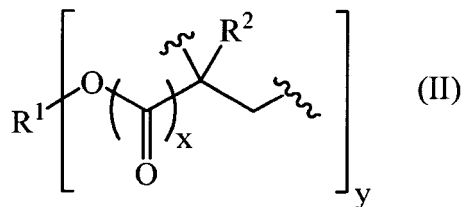
en la que A representa un benceno-1,4-diilo o un resto benceno-1,3-diilo, y R es un grupo CH(R')(R'') que corresponde a un perfumante:

- aldehído seleccionado entre el grupo que consiste en benzaldehído, 1,3-benzodioxol-5-carboxaldehído, 3-(1,3-benzodioxol-5-il)-2-metilpropanal, 3-(4-terc-butil-1-ciclohexen-1-il)propanal, 2,4-decadienal, 2-decenal, 4-decenal, 8-decenal, 9-decenal, 3-(6,6-dimetil-biciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)propanal, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 3,5-dimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)-1-etanona, 5,9-dimetil-4,8-decadienal, 3-(3,3- y 1,1-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-inden-5-il)propanal, 2,6-dimetil-5-heptenal, 3,7-dimetil-2,6-octadienal, 3,7-dimetil-octanal, 3,7-dimetil-6-octenal, (3,7-dimetil-6-octenil)acetaldehído, 3-dodecenal, 4-dodecenal, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído, 4-etil benzaldehído, 3-(2 y 4-etilfenil) 2,2-dimetilpropanal, 2-furancarbaldehído, 2,4-heptadienal, 3,5,5,6,7,8,8-heptametil-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2-carbaldehído, 4-heptenal, 2-hexenal, 3-hexenal, 2-hexil-3-fenil-2-propenal, 2-hidroxibenzaldehído, 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído, 4- y 3-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 8-isopropil-6-metil-biciclo[2.2.2]oct-5-eno-2-carbaldehído, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanal, 2-(4-isopropilfenil)propanal, 2- y 4-metoxi-benzaldehído, 6-metoxi-2,6-dimetilheptanal, 3-(2-metoxifenil)acrilaldehído, 8(9)-metoxi-triciclo[5.2.1.0(2,6)]decano-3(4)-carbaldehído, 4-metilbenzaldehído, 3-(4-metilciclohex-3-en-1-il)butanal, 2-(4-metilciclohexil)propanal, 1-metil-4-(4-metil-3-pentenilo)-3-ciclohexen-1-carbaldehído, 3-(4-metil-3-pentenilo)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 4-(4-metil-3-pentenil)-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, (4-metilfenoxi)acetaldehído, (4-metilfenil)acetaldehído, 3-metil-5-fenilpentanal, 2-(1-metilpropil)-1-ciclohexanona, 2-metil-4-(2',2',3'-trimetil-3'-ciclohexenil)-4-pentenal, 2,4-nonadienal, 2,6-nonadienal, 2-nonenal, 3-nonenal, 6-nonenal, 8-nonenal, 2-octenal, 2-pentil-3-fenil-2-propenal, fenoxiacetaldehído, 2-fenilacetaldehído, 3-fenilbutanal, 3-fenilpropanal, 2-fenilpropanal (hidratropaldehído), 3-fenil-2-propenal, 4-(prop-1-en-2-il)ciclohex-1-enocarbaldehído (perilaldehído), 3-(4-ter-butilfenil)-2-metilpropanal, 3-(4-ter-butilfenil)propanal, triciclo[5.2.1.0 (2,6)]decano-4-carbaldehído, exo-triciclo[5.2.1.0(2,6)]decano-8-exo-carbaldehído, 2,6,6-trimetil-biciclo[3.1.1]heptano-3-carbaldehído, 2,4,6- y 3,5,6-trimetil-3-ciclohexeno-1-carbaldehído, 2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-acetaldehído, 2,6,10-trimetil-2,6,9,11-dodecatetraenal, 2,5,6-trimetil-4-heptenal, 3,5,5-trimetilhexanal, 2,6,10-trimetil-9-undecenal, 2-undecenal, 10-undecenal o 9-undecenal y sus mezclas, y un aldehído de fórmula (R'')CHO en la que R'' es un grupo alquilo lineal o  $\alpha$ -ramificado de C<sub>6</sub> a C<sub>15</sub>, o
- cetona seleccionada entre el grupo que consiste en una damascenona, una damascona, una ionona o metil ionona, irona, cetona macrocíclica tal como ciclopentadecanona o 3-metil-4-ciclopentadecen-1-ona y 3-metil-5-ciclopentadecen-1-ona o 3-metil-1-ciclopentadecanona, 1-(2-aminofenil)-1-etanona, 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona, 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-penten-4-1-ona, 1-(3,3-dimetil-1-ciclohexil)-1-etanona, 2,5-dimetil-2-octeno-6-ona, 4,7-dimetil-6-octeno-3-ona, (3,7-dimetil-6-octeniloxi)acetaldehído, 1-(2,4-dimetilfenil)-1-etanona, 4-(1,1-dimetilpropil)-1-ciclohexanona, 2,4-di-ter-butil-1-ciclohexanona, acetato de 4-oxopentanoato, 1-(4-etilfenil)-1-etanona, 1-(3,5,5,6,8,8-hexametil-5,6,7,8-tetrahidronaftalen-2-il)etanona, 2-hexil-1-ciclopentanona, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, 4-(4-hidroxi-1-fenil)-2-butanona, 1-(2 y 4-hidroxifenil)-1-etanona, 2-isopropil-5-metilciclohexanona, 4-isopropil-2-ciclohexen-1-ona, 1-(5-isopropil-2-metilciclohex-1- o 2-en-1-il)propanona, 1-(4-isopropil-1-fenil)-1-etanona, 2-(2-mercaptopropan-2-il)-5-metilciclohexanona, 1-(4-metoxifenil)-1-etanona, 7-metil-2*H*,4*H*-1,5-benzodioxepin-3-ona, 5-metil-3-heptanona, 6-metil-5-hepten-2-ona, 3-oxo-2-pentil-1-ciclopentaneacetato de metilo, 1-(4-metilfenil)-1-etanona (4-metilacetofenona), 5-metil-2-(propan-2-ilideno)ciclohexanona, 5-metil-2-(prop-1-en-2-il)ciclohexanona, 2-metil-5-(prop-1-en-2-il)ciclohex-2-enona, 5-metil-exo-triciclo[6.2.1.0(2,7)]undecan-4-ona, 3-metil-4-(1,2,2-trimetilpropil)-4-penten-2-ona, 2-naftalenil-1-etanona, 1-(octahidro-2,3,8,8-tetrametilbenceno-2-naftalenil)-1-etanona, 3,4,5,6,6-pentametil-3-hepten-2-ona, 2-pentil-1-ciclopentanona, 4-fenil-2-butanona, 1-fenil-1-etanona, 2- y 4-terc-butil-1-ciclohexanona, 1-(4-terc-butilfenil)-1-etanona, 3,5,6,6-tetrametil-4-metilenoheptan-2-ona, 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona, 1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ona, 2,6,6-trimetil-1-cicloheptanona, 2,6,6-trimetil-2-ciclohexeno-1,4-diona, 4-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-butanona, 1-(2,4,4-

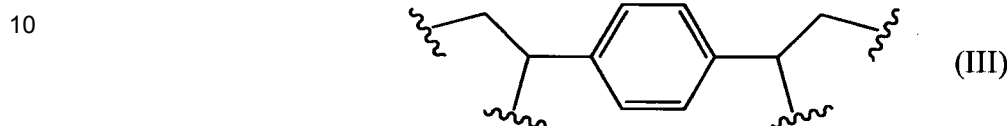


trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona, 1-(3,5,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 2,2,5-trimetil-5-pentil-1-ciclopentanona y una cetona C<sub>6-15</sub> de fórmula (R')(R'')C=O en la que R' y R'' son grupos alquilo lineales,

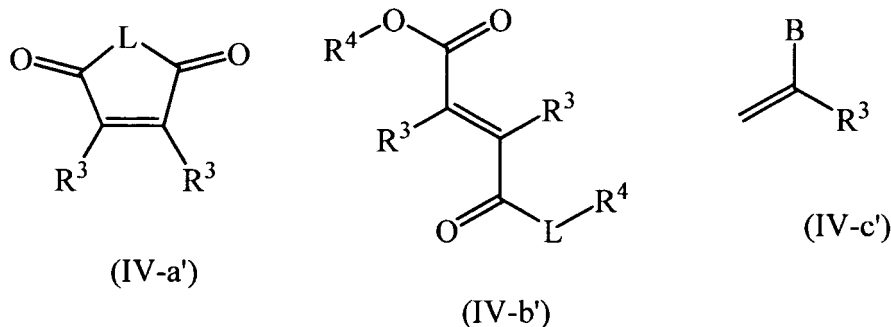
b) opcionalmente al menos una unidad de reticulación de repetición de fórmula



5 en la que todas las x son simultáneamente ya sea 0 o 1, y es 2, 3 o 4;  
 R<sup>1</sup> representa un di-, tri- o tetra-radical hidrocarbonado C<sub>2-12</sub> (dependiendo del valor de y) que comprende opcionalmente de 1 a 5 átomos de oxígeno; y  
 R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;  
 alternativamente, la unidad de reticulación de repetición es de fórmula



c) opcionalmente al menos una unidad de repetición de fórmulas



15 en las que L es un átomo de oxígeno o un grupo NH, B representa un grupo COOR<sup>4</sup>, un C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOR<sup>4</sup>, un OR<sup>4</sup>, un R<sup>4</sup>COO, un CON(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, o un grupo 2-oxopirrolidin-1-ilo o 2-oxoazepan-1-ilo y cada R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y cada R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>R<sup>3</sup>, siendo q un número entero que varía entre 1 y 10;  
 a condición de que al menos el 2 % p/p de la unidad de repetición completa de fórmula (I) sean unidades en las que R sea un grupo CH(R')(R'') que corresponde a un aldehído o cetona C<sub>6-20</sub> perfumante de fórmula (R')(R'')C=O.

20 2. Una micropartícula de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** dicho R<sup>1</sup> representa un di-, tri- o tetra-radical hidrocarbonado C<sub>2-9</sub> que comprende opcionalmente 1, 2, 3 o 4 átomos de oxígeno.

3. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** dicho R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno y dicho R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno.

25 4. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** dicho R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo.

5. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** dicho x es 1.

30 6. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** dicho B representa un COOH, un COOCH<sub>3</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, un C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH, un OH, un CH<sub>3</sub>COO, un CONH<sub>2</sub>, o un 2-oxopirrolidin-1-ilo o un grupo 2-oxoazepan-1-ilo.

7. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** tiene un tamaño de partícula promedio comprendido en el intervalo entre 100 nm y 100 μm.

8. Una micropartícula de polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por:**

- una unidad de repetición (I) en la que el monómero correspondiente (I') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 15 y 25 (MPa)<sup>0,5</sup>;
- una unidad de repetición (II) o (III) en la que el monómero correspondiente (II') o (III') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 10 y 29 (MPa)<sup>0,5</sup>;
- una unidad de repetición (IV-a), (IV-b) o (IV-c) en la que el monómero correspondiente (IV-a'), (IV-b') o (IV-c') tiene un parámetro de solubilidad de Hansen comprendido entre 15 y 29 (MPa)<sup>0,5</sup>.

5

9. Una composición perfumante que comprende:

- i) como ingrediente perfumante, al menos un copolímero de la invención como se define en la reivindicación 1;
- ii) al menos un ingrediente seleccionado entre el grupo que consiste en un vehículo de perfumería y una base de perfumería; y
- iii) opcionalmente al menos un adyuvante de perfumería.

10

10. Un artículo perfumado que comprende:

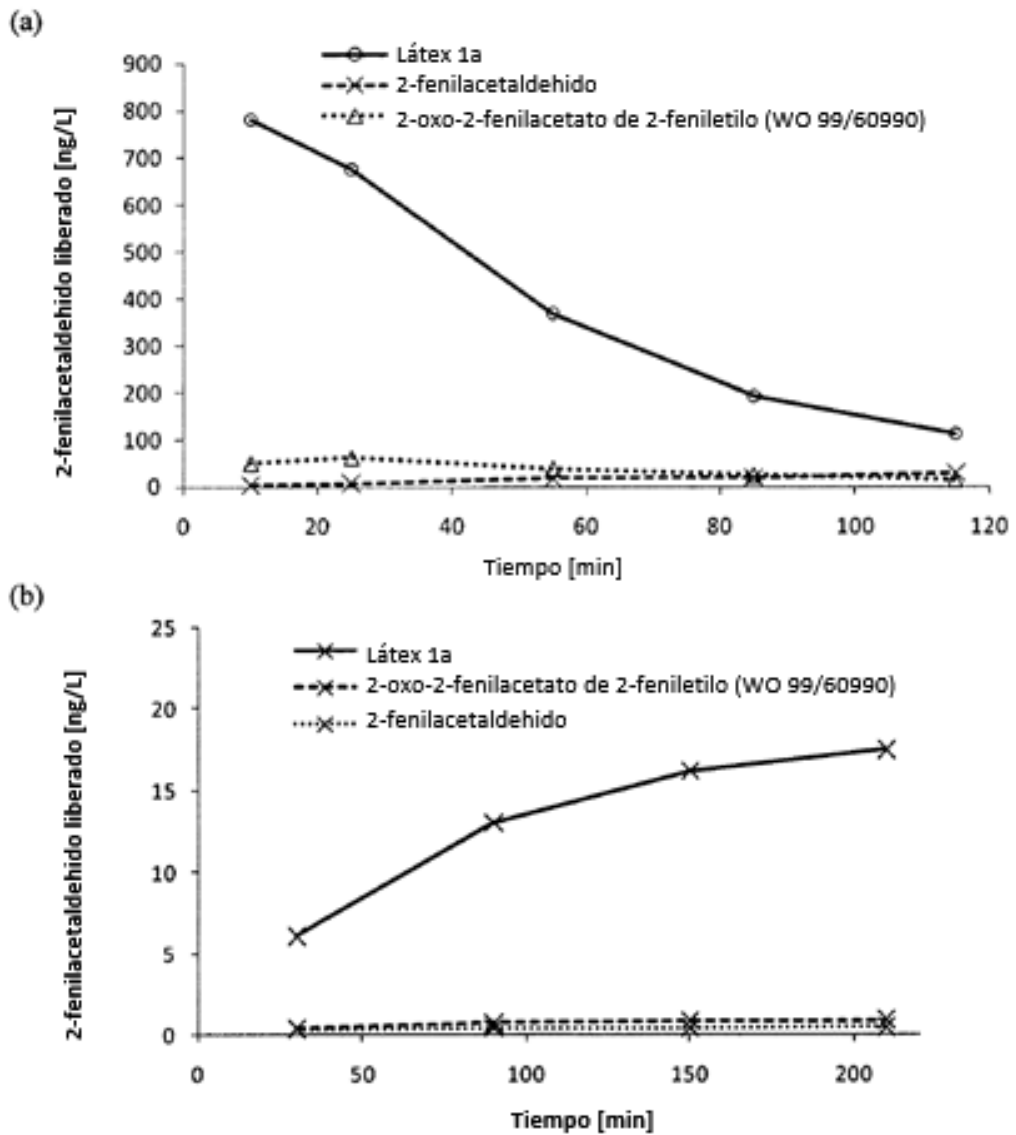
- i) como ingrediente perfumante, al menos un copolímero de la invención como se define en la reivindicación 1; y
- ii) una base de producto de consumo.

15

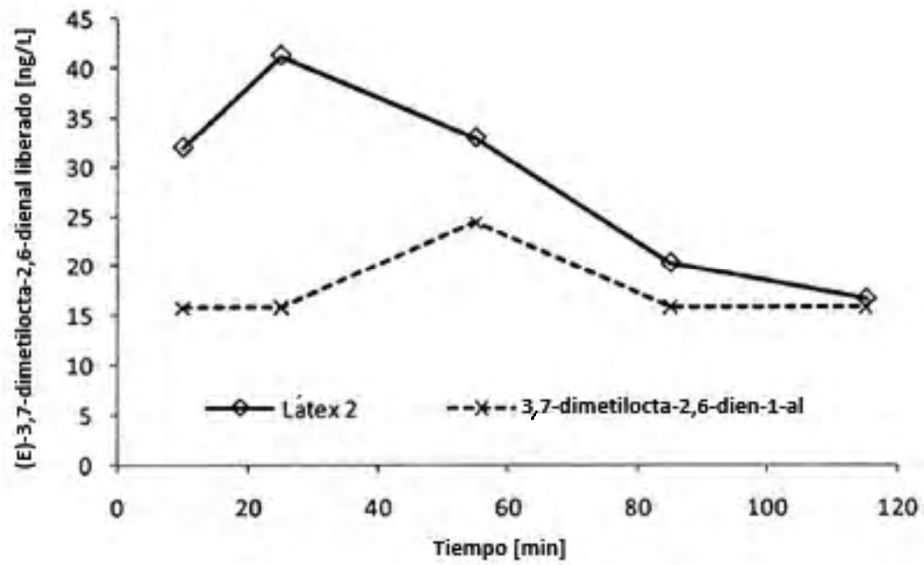
11. Un artículo perfumado de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la base de producto de consumo es un detergente sólido o líquido, un suavizante de telas, un perfume, una colonia o loción para después del afeitado, un jabón perfumado, una sal, espuma, aceite o gel de ducha o baño, un producto de higiene, un producto para el cuidado del cabello, un champú, un producto para el cuidado corporal, un desodorante o antitranspirante, un ambientador, una preparación cosmética, un revitalizante de telas, un agua de planchado, un papel, una toallita o un blanqueador.

20

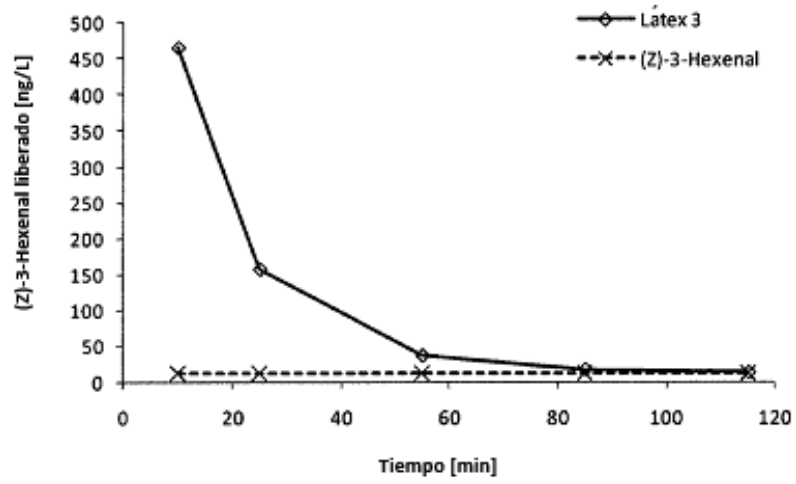
**Figura 1:** Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de 2-fenilacetaldehído puro (---x---), o de 2-fenilacetaldehído liberado de 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo (...Δ...) o del Látex 1a (—o—) en una aplicación de suavizante de telas



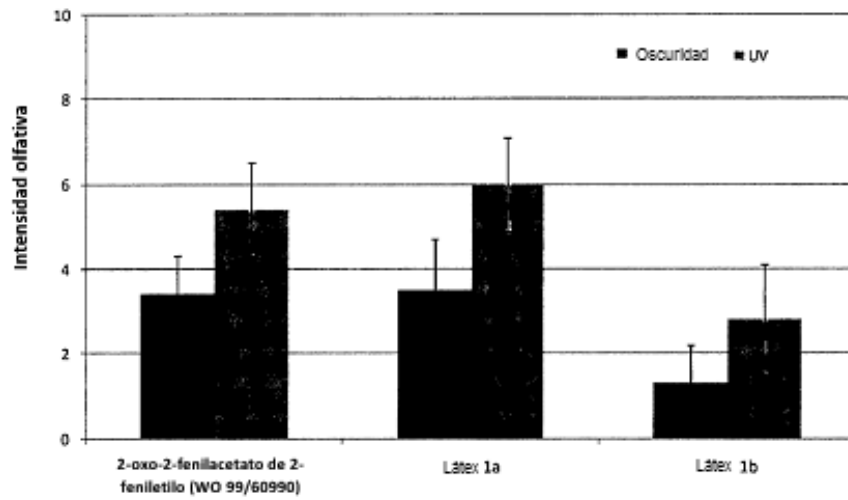
**Figura 2** Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de citral puro (—x—) o de citral liberado del Látex 2 (—◇—) en una aplicación de suavizante de telas



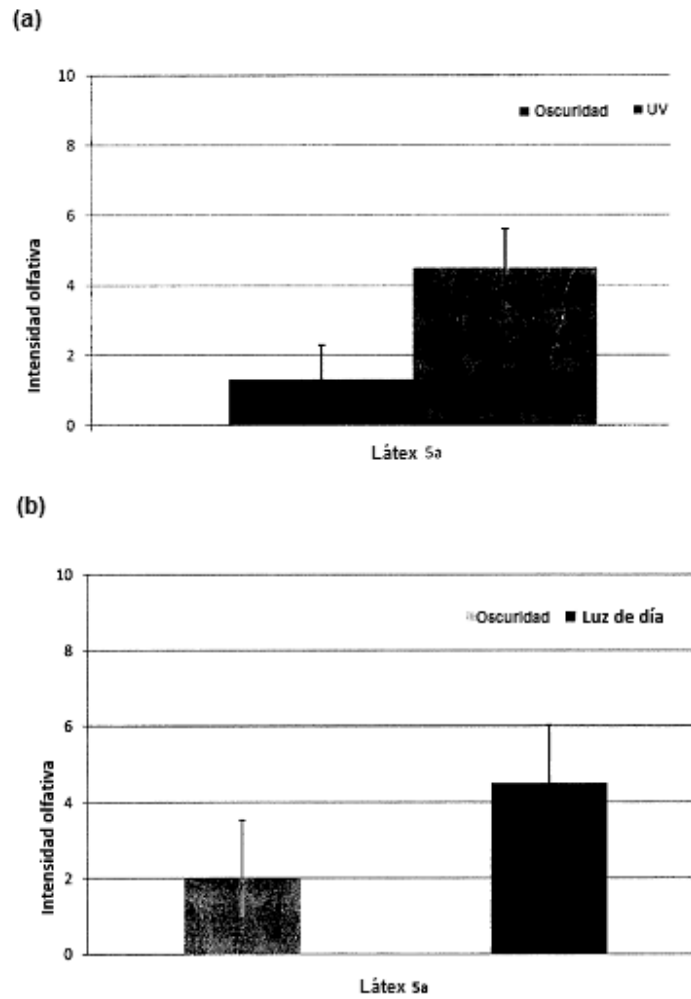
**Figura 3** Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de (Z)-3-hexenal (---x---) o de (Z)-3-hexenal del Látex 3 (—◇—) en una aplicación de suavizante de telas



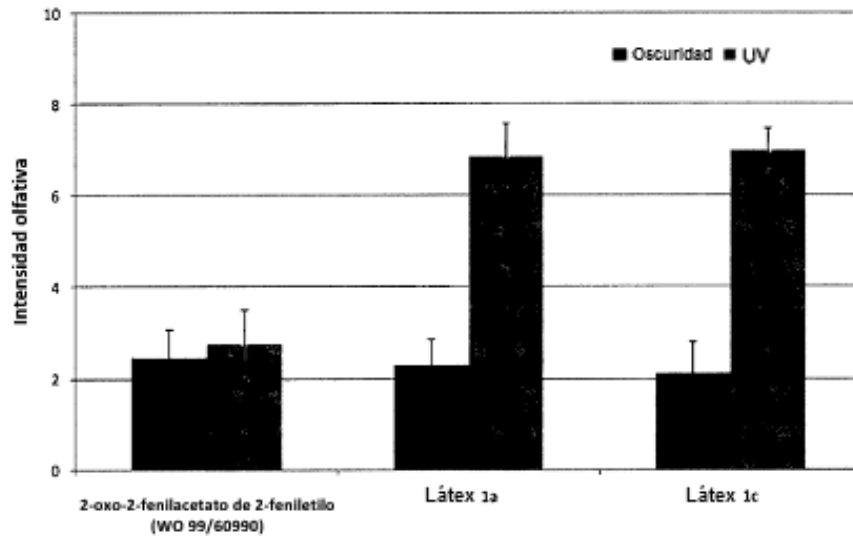
**Figura 4** Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 2-fenilacetaldehído del 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo y de los Látex 1a y 1b en una crema de día recién preparada



**Figura 5** Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 1-decenal del Látex 5a en una crema de día recién preparada



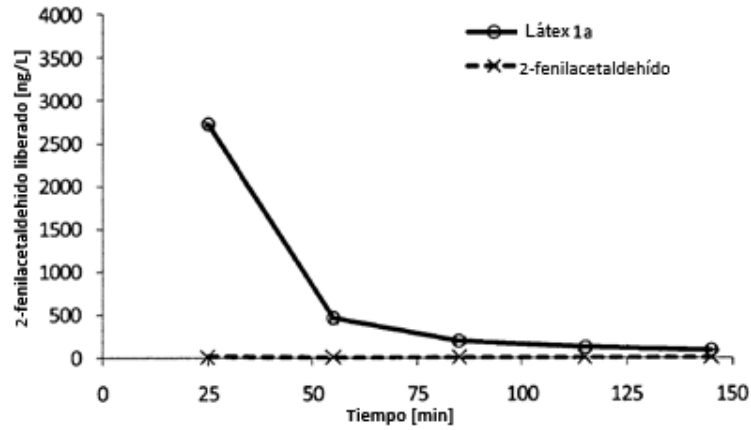
**Figura 6** Evaluación de panel olfativo de la intensidad de la liberación inducida por la luz de 2-fenilacetaldehído del 2-oxo-2-fenilacetato de 2-feniletilo y de los Látex 1a y 1c en una crema de día después del almacenamiento durante 3 meses a 45 °C



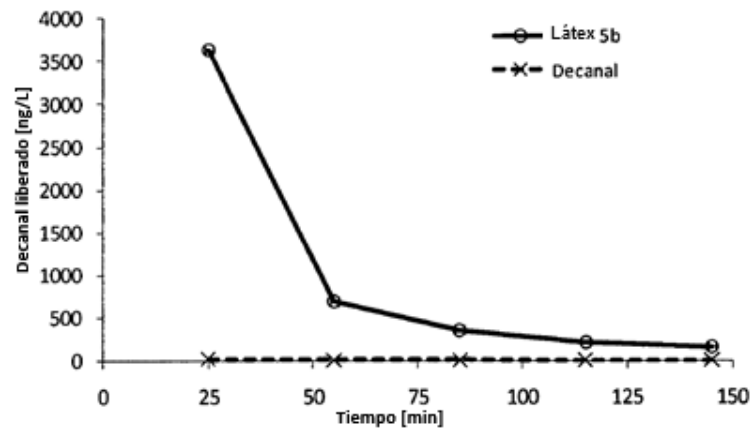


**Figura 7** Análisis de espacio libre superior dinámico para la evaporación de 2-fenilacetaldéhidó puro (---x---) o de 2-fenilacetaldéhidó liberado del Látex 1a (—o—) o para la evaporación de decanal puro (---x---) o de decanal liberado del Látex 5b (—o—) en una aplicación de limpiador de superficies multiusos

(a)



(b)



**Figura 8** Reacción de descomposición

