

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 951**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)
A61L 9/01 (2006.01)
C07C 69/145 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
A61Q 13/00 (2006.01)
A61K 8/34 (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)
C07C 33/025 (2006.01)
A23L 27/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2013 PCT/EP2013/070838**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14056853**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2013 E 13773268 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2904078**

54 Título: **Formulación de aroma y fragancia (VI)**

30 Prioridad:

08.10.2012 EP 12187652

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

20.03.2018

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**BEUMER, RAPHAEL;
TSCHUMI, JOHANNES y
GRESSLY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 659 951 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

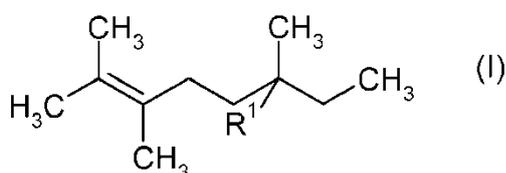
Formulación de aroma y fragancia (VI)

La presente invención se refiere al uso de compuestos orgánicos específicos como material de aroma y fragancia. Además, la invención se refiere a nuevos compuestos orgánicos específicos, así como a formulaciones de aromas y fragancias que comprenden al menos uno de los compuestos orgánicos específicos.

En la industria de los aromas y las fragancias hay una constante necesidad y demanda de compuestos que potencien, modifiquen, mejoren o de otro modo influyan de manera positiva en una nota de olor y proporcionen, por lo tanto, a perfumistas u otras personas la capacidad de crear nuevas fragancias para perfumes, colonias, productos para el cuidado personal, productos domésticos o cualquier otro producto, que comprenda materiales de aroma y fragancia.

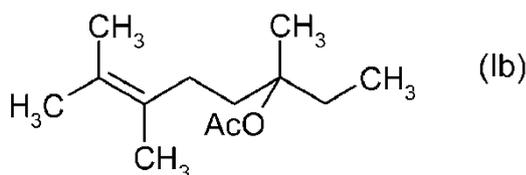
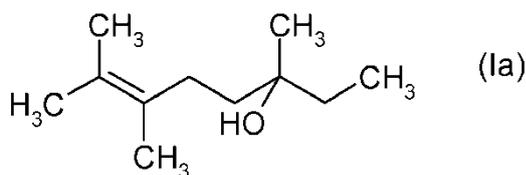
Sorprendentemente, se encontró que los compuestos de fórmula (I) son muy útiles como material de aroma y fragancia.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I):



en donde R¹ significa - OH (hidroxi) u - O(CO)CH₃ (acetiloxi; "OAc"), como material de aroma y fragancia.

Se prefiere el uso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de las fórmulas (Ia) y (Ib) así como cualquier mezcla de los mismos:



como material de aroma y fragancia, según lo cual se prefiere especialmente el uso del compuesto de fórmula (Ib).

Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse como tales o junto con otros compuestos de fórmula (I) u otros compuestos que sean conocidos como material de aroma y fragancia.

Esos otros compuestos que son conocidos como material de aroma y fragancia incluyen moléculas odorantes conocidas seleccionadas de la extensa variedad de productos naturales y moléculas sintéticas disponibles en la actualidad, tales como aceites esenciales, alcoholes, aldehídos y cetonas, éteres y acetales, ésteres y lactonas, macrociclos y heterociclos y/o en mezcla con uno o más ingredientes o excipientes usados convencionalmente junto con odorantes en formulaciones de aromas y fragancias, por ejemplo, materiales portadores y otros agentes auxiliares usados comúnmente la técnica.

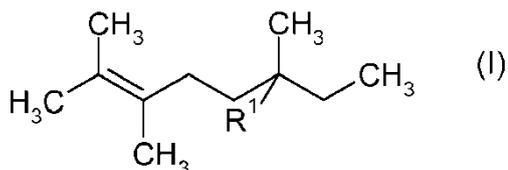
El material de aroma y fragancia de la presente invención se usa en una formulación de aroma y fragancia.

Esa formulación de aroma y fragancia comprende otros ingredientes.

La formulación de aroma y fragancia según la presente invención puede estar en cualquier forma. Normalmente está en forma sólida, tipo gel o líquida (o una combinación de las mismas). También puede estar en una forma encapsulada (es decir, una formulación líquida encapsulada por un material de matriz adecuado).

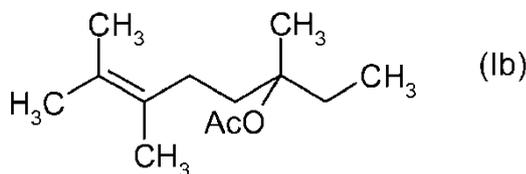
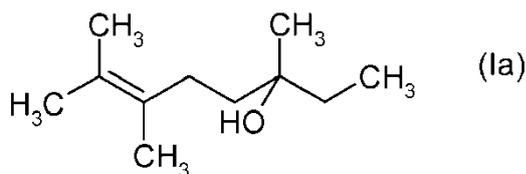
Por lo tanto, la presente invención también se refiere a formulaciones de aroma y fragancia que comprenden:

(i) al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde R¹ es -OH u -O(CO)CH₃, preferiblemente en donde R¹ es -O(CO)CH₃.

- 5 Las formulaciones de aroma y fragancia preferidas comprenden al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) así como cualquier mezcla de los mismos.



- 10 Cuando se usa un compuesto de fórmula (I) en una formulación de aroma y fragancia, entonces la cantidad del mismo está en el intervalo de 0,0001 % - 10 % en peso (% en peso), referido al peso total de la formulación de aroma y fragancia. Se prefiere una cantidad en el intervalo de 0,01 % - 5 % en peso.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a formulaciones de aroma y fragancia líquidas que comprenden:

- 15 (i) 0,0001 % - 10 % en peso (preferiblemente 0,01 % - 5 % en peso), referido al peso total de la formulación de aroma y fragancia de al menos un compuesto de fórmula (I).

Las formulaciones de aroma y fragancia según la presente invención pueden comprender más ingredientes (= compuestos auxiliares), tales como cualquier compuesto para perfumar, disolventes, adyuvantes, espesantes, agentes tensioactivos, pigmentos, extendedores, modificadores de la reología, colorantes, antioxidantes, cargas y similares.

- 20 Muchas formulaciones de aroma y fragancia están en una forma líquida (como un perfume, colonia, etcétera). Por lo tanto, para dicha formulación líquida hay un disolvente (diluyente). Esos diluyentes comunes son, por ejemplo, dipropilenglicol, miristato de isopropilo, citrato de trietilo y alcoholes (tales como etanol).

- 25 Más ejemplos de perfumería fina son: agua de perfume, eau de toilette, agua de colonia y loción de colonia. Los productos de perfumería fina se basan comúnmente en una disolución alcohólica como diluyente. Sin embargo, los productos de perfumería fina que usan un aceite o cera como diluyente también están incluidos en el alcance de la presente invención. Los compuestos pueden emplearse en cantidades ampliamente variables, dependiendo de la aplicación específica y de la naturaleza y la cantidad de otros ingredientes odorantes.

Cuando se usa en un perfume (fino), la cantidad está normalmente entre 0,01 % y 10 % en peso, basado en el peso total del perfume (fino).

- 30 Sin embargo, estos valores e intervalos se proporcionan sólo como ejemplo, puesto que el perfumista experimentado también puede conseguir efectos o puede crear nuevos acordes con concentraciones inferiores o superiores.

Además, la presente invención se refiere a formulaciones de aroma y fragancia líquidas que comprenden:

- 35 (i) al menos un compuesto de fórmula (I) con las preferencias como se proporcionó anteriormente y
- (ii) al menos un diluyente elegido del grupo que consiste en dipropilenglicol, miristato de isopropilo, citrato de trietilo y alcoholes (tales como etanol) y opcionalmente
- 40 (iii) al menos un compuesto auxiliar seleccionado del grupo que consiste en compuestos para perfumar, disolventes, adyuvantes, espesantes, agentes tensioactivos, pigmentos, extendedores,

modificadores de la reología, colorantes, antioxidantes y cargas.

Además, la presente invención se refiere a formulaciones de aroma y fragancia sólidas que comprenden:

- (i) al menos un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente y
- (ii) al menos un compuesto auxiliar seleccionado del grupo que consiste en compuestos para perfumar, disolventes, adyuvantes, espesantes, agentes tensioactivos, pigmentos, extendedores, modificadores de la reología, colorantes, antioxidantes y cargas.

Los compuestos de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente pueden usarse en una amplia variedad de formulaciones de aroma y fragancia, por ejemplo, en cualquier campo de perfume fina y funcional, tales como perfumes, productos para el cuidado ambiental, productos domésticos, productos de lavandería, productos para el cuidado corporal y productos cosméticos.

Los compuestos como se describieron anteriormente pueden emplearse en una formulación de aroma y fragancia simplemente mezclando directamente al menos un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente, su mezcla, o una composición de fragancia con los otros ingredientes usados en el producto final o pueden ser atrapados, en una etapa más temprana, con un material de inclusión, por ejemplo, polímeros, cápsulas, microcápsulas y nanocápsulas, liposomas, formadores de película, absorbentes tales como carbón o zeolitas, oligosacáridos cíclicos y sus mezclas, o pueden unirse mediante enlaces químicos a sustratos, que se adaptan para que liberen la molécula de fragancia con la aplicación de un estímulo externo tal como la luz, enzima, o similar, y se mezclen después con los otros ingredientes usados en el producto final.

Así, la invención proporciona adicionalmente un método para la fabricación de una formulación de aroma y fragancia, que comprende la incorporación de un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente, como un ingrediente de la fragancia, mezclando directamente el compuesto con los otros ingredientes usados en el producto final o mezclando una composición de la fragancia que comprende un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente, que puede mezclarse después con los otros ingredientes usados en el producto final, usando técnicas y métodos convencionales.

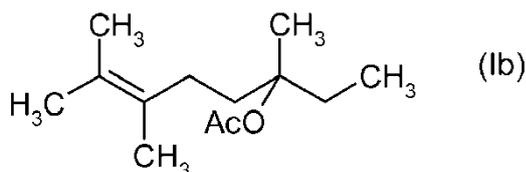
Por la adición de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de la presente invención, como se describió anteriormente, o una mezcla del mismo, las notas de olor de una base de producto del consumidor mejorarán, se potenciarán o se modificarán. Así, la invención además proporciona un método para mejorar, potenciar o modificar una base de producto del consumidor (= producto final) mediante la adición a la misma de una cantidad olfativa aceptable de un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente o una mezcla de la misma.

En el contexto de la presente invención se debe entender la cantidad olfativa total como la cantidad de al menos un compuesto de fórmula (I) con las preferencias proporcionadas anteriormente en una formulación de aroma y fragancia, contribuirá a sus características olfativas particulares, pero el efecto olfativo de la formulación de aroma y fragancia será la suma de los efectos de cada uno de los perfumes o ingredientes de la fragancia. Así, los compuestos de la invención pueden usarse para modificar las características de aroma de la formulación de aroma y fragancia o por modificación de la reacción olfativa aportada por otro ingrediente en la composición. La cantidad variará dependiendo de muchos factores incluyendo otros ingredientes, sus cantidades relativas y el efecto que se desee.

Como se usa en la presente memoria, "producto del consumidor (= producto final)" significa una composición para uso como producto del consumidor para satisfacer acciones específicas, tales como limpieza, suavizado y cuidado o similar. Los ejemplos de esos productos incluyen perfumería fina, por ejemplo, perfume y eau de toilette; productos para el cuidado de tejidos, productos domésticos y productos para el cuidado personal tales como detergentes para el lavado de la ropa, acondicionador, composición para limpieza personal, detergente para lavavajillas, limpiador de superficies, productos de lavandería, por ejemplo, suavizante, lejía, detergente; productos para el cuidado personal, por ejemplo, champú, gel de ducha; productos para el cuidado ambiental y productos cosméticos, por ejemplo, desodorante, crema evanescente. Esta lista de productos se proporciona como ilustración y no debe considerarse en ningún modo limitante.

Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse usando métodos conocidos para el experto en la materia de la síntesis orgánica.

Además, la presente invención se refiere al siguiente compuesto de fórmula (Ib), que es un nuevo compuesto:



Como se indicó anteriormente este compuesto se produce (se fabrica, se sintetiza) usando reacciones químicas conocidas.

- 5 Un procedimiento preferido para la fabricación de compuesto (Ib) parte de 5,6-dimetil-5-hepten-2-ona que se etinila a 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol que se acila después a acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo. La hidrogenación posterior del triple enlace C≡C al enlace C-C saturado en presencia de un catalizador Lindlar conduce después al compuesto de fórmula (Ib). Este procedimiento es también parte de la presente invención.

La invención se ilustrará ahora además en los siguientes ejemplos no limitantes.

10 Ejemplos

Todos los compuestos fueron evaluados por un grupo de cuatro personas en cuanto a su intensidad, por el que se usó un intervalo de 1 a 10 (1 = intensidad muy baja; 10 = intensidad muy alta). Además, estas cuatro personas también describieron el olor de los compuestos. La tenencia fue evaluada por una persona al cabo de 3, 6, 8, 24, 48, 72 y 96 horas. Para esas evaluaciones se sumergió un trozo de papel en cada compuesto líquido solo como tal.

- 15 Ejemplo 1: Fabricación y propiedades olfativas del compuesto de fórmula Ia

El 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol puede prepararse por etinilación de 5,6-dimetil-5-hepten-2-ona.

- a) Fabricación del compuesto de fórmula (Ia) por hidrogenación de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol

- 20 Se pusieron 383,0 g de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol y 0,3 g de catalizador Lindlar (5 % de Pd + 3,5 % de Pb sobre CaCO₃) en un autoclave y se calentaron en nitrógeno a una temperatura de 45 °C. Se cambió el nitrógeno por hidrógeno (H₂) y se puso la mezcla de reacción a una presión absoluta de 0,2 MPa (2 bar). Una vez que se hubo consumido la cantidad calculada de hidrógeno se filtró la mezcla de reacción y se destiló (200 Pa (2 mbar), 115 °C) para obtener 3,6,7-trimetil-6-octen-3-ol (= compuesto de fórmula (Ia)).

- b) Descripción del olor: planta; lúpulo; madera; puerro/ajo cimarrón; interior de guantes de goma; dulzón; agrio.

Intensidad: 5.

- 25 Tenencia: 8-24 horas.

Ejemplo 2: Fabricación y propiedades olfativas del compuesto de fórmula Ib

Puede prepararse 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol por etinilación de 5,6-dimetil-5-hepten-2-ona.

- a) Fabricación de acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo por acilación de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol

- 30 Se mezclaron 650,0 g de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol y 0,63 g de ácido p-tolueno sulfónico en agua y se calentaron hasta una temperatura de 40 °C. Se añadieron 479,3 g de anhídrido de ácido acético en 2 horas. Después de cerca de 20 horas se dejó enfriar la mezcla de reacción y se destiló para obtener acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo.

- b) Fabricación del compuesto de fórmula (Ib) por hidrogenación de acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo

- 35 Se pusieron 409,0 g de acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo y 20,0 g de catalizador Lindlar (5% de Pd + 3,5% de Pb sobre CaCO₃) en un autoclave y se calentaron en nitrógeno a una temperatura de 45 °C. Se cambió el nitrógeno por hidrógeno (H₂) y se puso la mezcla de reacción a una presión absoluta de 0,2 MPa (2 bar). Una vez se hubo consumido la cantidad calculada de hidrógeno se filtró la mezcla de reacción y se destiló (200 Pa (2 mbar), 130°C) para obtener acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-3-ilo (= compuesto de fórmula (Ib)).

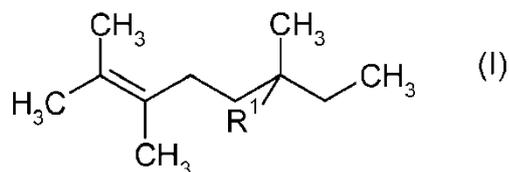
- c) Descripción del olor: balsámico; cremoso; madera seca almacenada; hojas secas.

- 40 Intensidad: 4.

Tenencia: 6-8 horas.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto de fórmula (I):



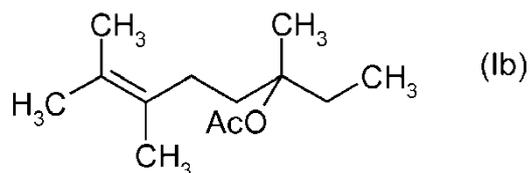
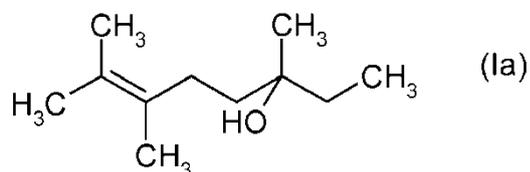
5 en donde

R¹ es -OH u -O(CO)CH₃,

como material de aroma y fragancia.

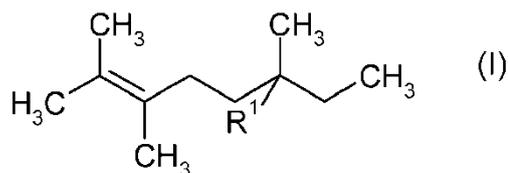
2. Uso según la reivindicación 1, en donde se usa un compuesto de fórmula (Ia) o un compuesto de fórmula (Ib) o cualquier mezcla de los mismos.

10



15 3. Una formulación de aroma y fragancia que comprende:

(i) al menos un compuesto de fórmula (I)



20 en donde R¹ es -OH o -O(CO)CH₃.

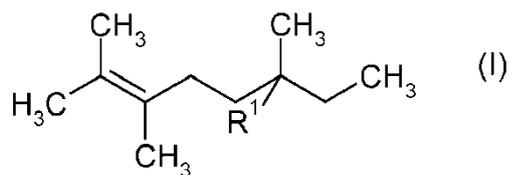
4. Formulación de aroma y fragancia según la reivindicación 3, que comprende 0,0001 % - 10 % en peso, referido al peso total de la formulación de aroma y fragancia, de al menos un compuesto de fórmula (I).

5. Formulación de aroma y fragancia según la reivindicación 3 y 4, en donde la formulación de aroma y fragancia es sólida, de tipo gel o líquida.

25 6. Formulación de aroma y fragancia según cualquiera de las reivindicaciones 3 - 5, en donde la formulación de aroma y fragancia es un perfume, producto para el cuidado ambiental, producto doméstico, producto para lavandería, producto para el cuidado personal o producto cosmético.

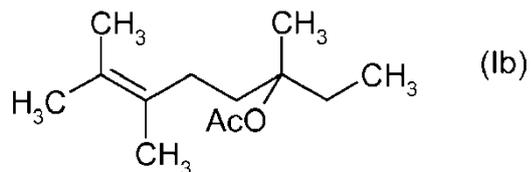
7. Un método para mejorar, potenciar o modificar una formulación de aroma y fragancia mediante la adición a la misma de una cantidad olfativamente aceptable de al menos un compuesto de fórmula (I)

30



en donde R¹ es -OH u -O(CO)CH₃.

8. Un compuesto de fórmula (Ib)



5

9. Un procedimiento para la fabricación de compuesto (Ib) que comprende las etapas de:

i) etinilar 5,6-dimetil-5-hepten-2-ona a 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol;

ii) acilar 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ol a acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo;

10 iii) hidrogenar el triple enlace C≡C acetato de 3,6,7-trimetil-6-octen-1-in-3-ilo al enlace C-C saturado en presencia de un catalizador Lindlar conduciendo al compuesto de fórmula (Ib)