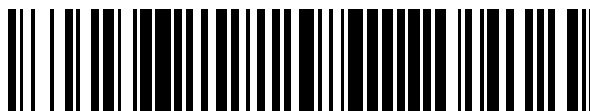


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 867**

51 Int. Cl.:

A61Q 13/00 (2006.01)

A61L 9/01 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2015** **PCT/EP2015/073662**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016** **WO16059042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015** **E 15778692 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 3206756**

54 Título: **Uso de hexadeca-8,15-dienal como producto químico aromático**

30 Prioridad:

14.10.2014 EP 14188771

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

PELZER, RALF;
THRUN, FRAUKE;
TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
WERNER, ALBERT y
MAURER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 701 867 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

Uso de hexadeca-8,15-dienal como producto químico aromático

La presente invención se refiere al uso de una mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal o de una mezcla de sustancias que contiene este compuesto como producto químico aromático, principalmente como fragancia; así como a un procedimiento para su preparación, además a composiciones de sustancias aromáticas y productos que contienen hexadeca-8,15-dienal.

Antecedentes de la invención

A pesar de la gran cantidad de fragancias ya existentes, en la industria de perfumes existe una demanda permanente de nuevas fragancias que, además de sus propiedades primarias, o sea de olor (olfatorias), posean propiedades secundarias positivas adicionales como, por ejemplo, un modo de preparación eficiente, una estabilidad más alta en determinadas condiciones de aplicación, una capacidad más alta de propagación o una mejor adherencia o que conducen a mejores perfiles sensoriales mediante efectos sinérgicos con otras fragancias.

En la industria de perfumes también existe fundamentalmente una demanda de otras fragancias que sean adecuadas para la preparación de composiciones fragantes y/o artículos perfumados. Principalmente existe una demanda de fragancias que conduzcan a un aprovechamiento elevado en las composiciones de sustancias fragantes gracias a las propiedades técnicas ya mencionadas. Así, por ejemplo, gracias al empleo de sustancias fragantes con un modo de preparación eficiente, una estabilidad elevada y un mejor perfil sensorial, pueden optimizarse y/o minimizarse las cantidades de uso y la cantidad de sustancias fragantes en las formulaciones correspondientes, lo cual conduce a una protección sostenible de recursos al perfumar bienes de consumo.

El principal ingrediente de almizcle de procedencia natural es la muscona. La muscona preparada sintéticamente es un racemato, es decir una mezcla 1:1 de las cetonas cíclicas (R)-(-)-3-metilciclopentadecanona y (S)-(+)-3-metilciclopentadecanona.

En el campo de las sustancias fragantes y olorosas y una gran cantidad de componentes similares al almizcle, por ejemplo, la habanolida, Exaltolid®, la muscenona y Globanon®. Estos compuestos pertenecen a la clase de los macrociclos saturados/insaturados que contienen carbonilo. Además de las sustancias cíclicas olorosas de tipo almizcle, no existen, o solamente hay unos pocos compuestos de carbonilo saturados y/o insaturados de cadena larga (Helvetolid®, Ciclomusk®) que poseen esta propiedad olfatoria.

Principalmente existe una demanda de otras sustancias fragantes y composiciones de sustancias fragantes con una nota de almizcle.

La publicación US2010/0191018 describe la oxidación de diversos compuestos alifáticos cíclicos poliinsaturados tales como, por ejemplo, ciclohexadeca-1,9-dieno, con monóxido de dinitrógeno. Como subproductos se observa en este caso la formación de hexadeca-8,15-dienal. No obstante, su actitud como sustancia fragante con carácter de almizcle todavía no ha sido descrito.

Resumen de la invención

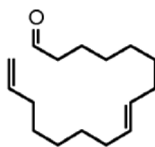
De manera sorprendente, se ha logrado el objetivo antes citado proporcionando hexadeca-8,15-dienal. El aislamiento de una mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal se logró de manera sorprendente a partir de una mezcla de reacción de la oxidación de ciclohexadecadieno con monóxido de dinitrógeno. La mezcla se caracteriza por un pronunciado olor a almizcle.

Descripción detallada de la invención

a) Definiciones generales:

En el contexto de la invención, "hexadeca-8,15-dienal" abarca tanto una de las dos formas estereoisoméricas (es decir, la forma 8-(E), como también la forma 8-(Z)) individualmente o como mezcla de estos dos estereoisómeros ((E/Z)-hexadeca-8,15-dienal), pero también mezclas de sustancias que contienen "esencialmente", es decir con una fracción en peso de más de 90 %, principalmente de más de 95 % y ante todo de más de 96, 97, 98 o 99 % de "hexadeca-8,15-dienal" en forma pura desde un punto de vista estereoisomérico, o como una mezcla de estereoisómeros. Si no se hacen otras indicaciones, en el contexto de la invención, "hexadeca-8,15-dienal" significa una mezcla de estereoisómeros de la forma 8-(E), como también de la forma 8-(Z), de preferencia en una proporción molar entre E y Z de aproximadamente 1:5 a 5:1, como, por ejemplo, alrededor de 1:2 a 2:1 o principalmente alrededor de 1:1.

La forma 8-(E) posee la siguiente estructura:



Un "producto químico aromático" es un término genérico para compuestos que pueden usarse como "fragancia" y/o como "saborizante".

5 En el contexto de la presente invención, como "fragancia" han de entenderse sustancias naturales o sintéticas que tienen un olor intrínseco.

En el contexto de la presente invención, como "saborizante" han de entenderse sustancias naturales o sintéticas que tienen un sabor intrínseco.

10 En el contexto de la invención, el "olor" o la "percepción olfatoria" es la interpretación de los estímulos sensoriales que son enviados desde los quimiorreceptores en la nariz u otros órganos olfatorios al cerebro de un ser viviente. Por consiguiente, el olor puede ser una percepción sensorial de fragancias por la nariz que se efectúa al inhalar. En este caso, el aire sirve como vehículo del olor.

En el contexto de la presente invención, por "aroma" ha de entenderse un olor agradable. Lo correspondiente se aplica para una "sustancia aromática" según la invención.

15 En el contexto de la presente invención, un "perfume" es una mezcla de sustancias aromáticas y vehículo, como principalmente un alcohol.

En el contexto de la presente invención, una "composición de perfume" es un perfume que contiene diferentes cantidades de componentes individuales que compaginan armónicamente unos con otros. Las propiedades de los componentes individuales se usan para crear una nueva idea general en la combinación, en cuyo caso las características de los ingredientes se ponen en el fondo, pero sin suprimirse.

20 En el contexto de la presente invención, un "aceite de perfume" es una mezcla concentrada de varias sustancias aromáticas que se usan, por ejemplo, en soluciones alcohólicas para perfumar diferentes productos.

En el contexto de la presente invención, un "tema fragante" es la nota fragante predominante en una composición aromatizante.

25 En el contexto de la presente invención, por una "nota de almizcle" o "fragancia de almizcle" se entiende un olor que es similar al olor del almizcle o al olor de sus componentes.

30 En el contexto de la presente invención, la "nota alta" es la primera fase del despliegue aromático de un perfume. Esta desempeña el papel determinante a la primera impresión, al abrir el frasco y al aplicarse el perfume sobre la piel. El objetivo de la nota alta es generalmente despertar el interés en el perfume y llamar la atención. Por eso, un carácter extraordinario es con frecuencia más importante que una armonía sofisticada. La nota alta se determina de manera natural por las fragancias fácilmente volátiles.

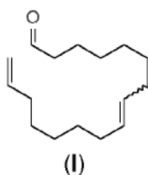
35 En el contexto de la presente invención, "modificar" significa proveer el tema básico de una composición de sustancias fragantes de acordes y matices de olor adicionales o diferentes. En el contexto de la presente invención, los "acordes" se generan combinando diferentes sustancias fragantes que, de esta manera, se combinan para formar nuevas imágenes olfativas. La cantidad de las sustancias fragantes empleadas puede variar entre dos hasta varios centenares.

En el contexto de la presente invención, una "cantidad efectiva de modo organoléptico/sensorial" es la cantidad de una sustancia fragante que alcanza para tener un efecto estimulante en un órgano sensorial o un efecto estimulante sobre un receptor sensorial.

b) Formas especiales de realización de la invención

40 La presente invención se refiere principalmente a las siguientes formas de realización:

1. Uso de hexadeca-8,15-dienal de la fórmula I



((E/Z)-hexadeca-8,15-dienal o (E)-hexadeca-8,15-dienal o (Z)-hexadeca-8,15-dienal) o de una mezcla de sustancias que contiene este compuesto, en calidad de producto químico aromático, principalmente como sustancia fragante.

- 5 2. Uso según la forma de realización 1 en productos que se seleccionan entre perfumes, detergentes y limpiadores, productos cosméticos, productos para el cuidado corporal, artículos de higiene, alimentos, suplementos alimenticios, ambientadores, sustancias fragantes, productos farmacéuticos y productos fitosanitarios.
- 10 3. Uso según la forma de realización 1 en calidad de agente de formulación en preparaciones que contienen al menos una sustancia fragante y/o al menos una sustancia aromática.
4. Uso de compuestos de la fórmula (I) para facilitar, modificar y/o intensificar una nota de olor de almizcle en una composición de sustancias fragantes mezclando una cantidad sensorialmente efectiva de al menos una sustancia o una mezcla de sustancias según la definición en la forma de realización 1.
- 15 5. Uso según una de las formas de realización anteriores, en cuyo caso el compuesto de la fórmula (I) se emplea en forma pura de modo estereoisomérico o como una mezcla de E y Z.
6. Uso según una de las formas de realización anteriores, en cuyo caso se emplea una mezcla de estereoisómeros, en la cual la fracción en peso del 8-(E)-hexadeca-8,15-dienal, con respecto al peso total de (E)- y (Z)-hexadeca-8,15-dienal, se encuentra en un intervalo de 1 % a menos de 100 %, como, por ejemplo, en un intervalo de 5 % a 95 %, 15 % a 85 %, 25 % a 75 %, 40 % a 60 %, 45 % a 55 % o en aproximadamente 50 %.
- 20 7. Procedimiento para el aislamiento de hexadeca-8,15-dienal en el cual, a partir de una mezcla de reacción, principalmente de una corriente de subproducto de la oxidación de ciclohexadeca-1,9-dieno con gas hilarante (N₂O), que contiene hexadeca-8,15-dienal, se aísla una mezcla (E) y (Z) de hexadeca-8,15-dienal, en cuyo caso mediante destilación fraccionada se aísla hexadeca-8,15-dienal como mezcla de (E) y (Z).
- 25 8. Procedimiento según la forma de realización 7, en el cual se aísla hexadeca-8,15-dienal como mezcla de (E) y (Z) de una mezcla de sustancias que comprende una mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal y ciclohexadec-8-enona, donde la fracción en peso de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal, con respecto al peso total de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal y ciclohexadec-8-enona es de al menos aproximadamente 5 %, como, por ejemplo, aproximadamente 10 a 65 %.
- 30 9. Procedimiento según la forma de realización 7 o 8, en el cual se aísla hexadeca-8,15-dienal como mezcla de (E) y (Z) por medio de un procedimiento cromatográfico, en cuyo caso se aísla hexadeca-8,15-dienal en forma de mezclas de (E) y (Z) a partir de una mezcla de sustancias, donde la fracción en peso de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal, con respecto al peso total de la mezcla de sustancias es de al menos aproximadamente 35 %, como, por ejemplo, aproximadamente 40 a 90 %.
- 35 10. Producto que contiene hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las formas de realización 1 a 6, donde el producto se selecciona entre perfume, productos detergentes y limpiadores, productos cosméticos, productos para el cuidado corporal, artículos higiénicos, alimentos, suplementos alimenticios, ambientadores, sustancias fragantes, productos farmacéuticos y productos fitosanitarios.
- 40 11. Producto según la forma de realización 10, que contiene hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las formas de realización 1 a 6 en una fracción en peso de 0,01 a 99,9 % en peso como, por ejemplo, aproximadamente 10 a 90, 15 a 85, 25 a 75, 40 a 60, 45 a 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 45 12. Uso de hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las formas de realización 1 a 6 para facilitar, modificar y/o intensificar una nota fragante de almizcle en una composición de sustancias fragantes o aromáticas mezclando una cantidad sensorialmente efectiva de hexadeca-8,15-dienal.

c) Otras configuraciones de la invención

c1) Composiciones de sustancias fragantes:

De acuerdo con otro aspecto, las sustancias fragantes usadas según la invención, principalmente con el propósito de un manejo y una dosificación más eficientes, también se emplean como mezclas de sustancias fragantes con diluyentes o disolventes. En este caso, la fracción de las sustancias fragantes con respecto a la suma de sustancias fragantes y disolventes se indica en % en peso.

5 Disolventes:

En el contexto de la presente invención, un "disolvente" sirve para la dilución de las sustancias fragantes que van a usarse según la invención o de la composición de sustancias fragantes según la invención, sin poseer propiedades fragantes propias. Algunos disolventes tienen al mismo tiempo propiedades de fijación.

10 El hexadeca-8,15-dienal puede mezclarse en 1 a 99 % en peso con un diluyente o disolvente. Se prefieren soluciones al menos al 40 % en peso; más preferiblemente soluciones al menos al 50 % en peso, más preferiblemente soluciones al menos al 60 % en peso, aún más preferiblemente soluciones al menos al 70 % en peso, principalmente de modo preferido soluciones al menos al 80 % en peso, principalmente de manera más preferible soluciones al menos al 90 % en peso, de preferencia en disolventes olfatoriamente aceptables.

15 Disolventes olfatoriamente aceptables preferidos son etanol, dipropilenglicol (DPG), propilenglicol, 1,2- butilenglicol, glicerina, éter monoetilico de dietilenglicol, ftalato de dietilo (DEP), miristato de isopropilo (IPM), citrato de trietilo (TEC), benzoato de bencilo (BB) y acetato de bencilo. Aquí, a su vez se prefieren etanol, ftalato de dietilo, propilenglicol, dipropilenglicol, citrato de trietilo, benzoato de bencilo y miristato de isopropilo.

20 Una "composición de sustancias fragantes" en el contexto de la presente invención es una mezcla que contiene, además de hexadeca-8,15-dienal, al menos otra sustancia fragante. Principalmente, una tal composición de sustancias fragantes puede ser una composición de perfume (un aceite de perfume).

25 Composiciones de sustancias fragantes según la invención contienen, con respecto a la cantidad total de la composición de sustancias fragantes, por ejemplo, una cantidad de hexadeca-8,15-dienal de 0,01 a 65 % en peso, de preferencia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 % en peso, de preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 % en peso y de modo particularmente preferido de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 % en peso. La proporción en peso entre hexadeca-8,15-dienal y la capacidad de otras sustancias fragantes se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 1:1000 a 1:0,5, de preferencia en el intervalo de 1:700 a 1:1, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1:500 a 1:10.

30 Las composiciones de sustancias fragantes, con respecto a la cantidad total de la composición de sustancias fragantes, contienen, por ejemplo, una cantidad de hexadeca-8,15-dienal de 0,01 a 65 % en peso, de preferencia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 % en peso, de preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 % en peso y de modo particularmente preferido de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 % en peso. La proporción en peso entre hexadeca-8,15-dienal y la cantidad total de otras sustancias fragantes (diferentes de hexadeca-8,15-dienal) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 1:1000 a 1:0,5, de preferencia en el intervalo de 1:700 a 1:1, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1:500 a 1:10.

35 Otras sustancias fragantes:

Las composiciones de sustancias fragantes según la invención contienen, además de hexadeca-8,15-dienal, al menos otra sustancia fragante, de preferencia 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o más sustancias fragantes, en cuyo caso las otras sustancias fragantes se seleccionan, por ejemplo, entre:

40 Alfa-hexilcinamaldehído, isobutirato de 2-fenoxietilo (Phenirat¹), dihidromircenol (2,6-dimetil-7-octen-2-ol), dihidrojasmonato de metilo (de preferencia con un contenido de isómero cis de más de 60 % en peso) (Hedione⁹, Hedione HC⁹), 4,6,6,7,8,8-hexametil-1,3,4,6,7,8-hexahidrociclopenta[g]benzopirano (Galaxolid³), tetrahidrolinalool (3,7-dimetil-octan-3-ol), etilinalool, salicilato de bencilo, 2-metil-3-(4-ter-butilfenil)propanal (Lilial²), alcohol cinámico, acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-indenilo y/o acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-6-indenilo (Herbaflorat¹), citrónelol, acetato de citrónelilo, tetrahidrogeraniol, vanilina, acetato de linalilo, acetato de estirolo (acetato de 1-feniletilo), octahidro-2,3,8,8-tetrametil-2-acetonaftona y/o 2-acetil-1,2,3,4,6,7,8-octahidro-2,3,8,8-tetrametilnaftalina (Iso E Super³), salicilato de hexilo, acetato de 4-ter-butilciclohexilo (Oryclone¹), acetato de 2-ter-butilciclohexilo (Agrumex HC¹), alfa-ionona (4-(2,2,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ona), n-alfa-metilionona, alfa-isometilionona, cumarina, acetato de terpinilo, alcohol 2-feniletílico, 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexencarboxaldehído (Lylal³), alfa-amilcinamaldehído, brasilato de etileno, (E)- y/o (Z)-3-metilciclopentadec-5-enona (Muscenon⁹), 15-pentadec-11-enolida y/o 15-pentadec-12-enolida (Globalide¹), 15-ciclopentadecanolida (Macrolid¹), 1-(5,6,7,8-tetrahidro-3,5,5,6,8,8-hexametil-2-naftalenil)-etanona (Tonalid¹⁰), 2-isobutil-4-metiltetrahidro-2H-piran-4-ol (Florol⁹), 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-il)-2-buten-1-ol (Sandolen¹), acetato de cis-3-hexenilo, acetato de trans-3-hexenilo, trans-2/cis-6-nonadienol, 2,4-dimetil-3-ciclohexencarboxaldehído (Vertocitral¹), 2,4,4,7-tetrametil-oct-6-en-3-ona (Claritone¹), 2,6-dimetil-5-hepten-1-al (Melonal²), borneol, 3-(3-isopropilfenil)-butanal (Florhidral²), 2-metil-3-(3,4-metilendioxifenil)-propanal (Helional³), 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal (Florazon¹), 7-metil-2H-1,5-benzodioxepin-3(4H)-ona (Calone), acetato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (de preferencia con un contenido de isómeros cis de 70 % en peso) o más y 2,5,5-trimetil-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidronaftalin-2-ol (Ambrinol S¹). Por

consiguiente, en el contexto de la presente invención, las sustancias fragantes antes mencionadas se combinan preferentemente con mezcla según la invención.

Si se indican los nombres comerciales anteriores, estos se refieren a las siguientes fuentes:

¹ Handelsname Symrise GmbH, Alemania;

5 ² Handelsname Givaudan AG, Suiza;

³ Handelsname International Flavors & Fragrances Inc., Estados Unidos de América;

⁵ Handelsname Danisco Seillans S.A., Francia;

⁹ Handelsname Firmenich S.A., Suiza;

¹⁰ Handelsname PFW Aroma Chemicals B.V., Países Bajos.

10 Otras sustancias fragantes con las cuales puede combinarse hexadeca-8,15-dienal, por ejemplo, para obtener una composición de sustancias fragantes, se encuentran, por ejemplo, en S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, Vol. I y II, Montclair, N. J., 1969, publicado por el autor, o K. Bauer, D. Garbe y H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, 4ª edición, Wiley- VCH, Weinheim 2001. En particular pueden mencionarse:

15 extractos provenientes de materias primas naturales como los aceites esenciales, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas tales como, por ejemplo:

tintura de ámbar gris; aceite de amiris; aceite de semilla de angélica; aceite de raíz de angélica; aceite de anís; aceite de valeriana; aceite de albahaca; absoluto de musgo arbóreo; aceite de myrcia; aceite de artemisa; resina de benjuí; aceite de bergamota; absoluto de cera de abejas; aceite de alquitrán de abedul; aceite de almendras amargas; aceite de ajedrea; aceite de hojas de buchú; aceite de cabreuva; aceite de una variedad de enebro; aceite de calmus; aceite de alcanfor; aceite de cananga; aceite de cardamomo; aceite de cascarillo; aceite de casia; absoluto de casia; absoluto de castóreo; aceite de hojas de cedro; aceite de madera de cedro; aceite de cergazo; aceite de citronela; aceite de limón; bálsamo de copaiba; aceite de bálsamo de copaiba; aceite de coriandro; aceite de raíz de costo; aceite de cumina; aceite de ciprés; aceite de davana; aceite de hierba de eneldo; aceite de semilla de eneldo; absoluto de Eau de brouts; absoluto de musgo de roble; aceite de elemí; aceite de estragón; aceite de citradora de eucalipto; aceite de eucalipto; aceite de hinojo; aceite de agujas de pino; aceite de gálbano; aceite de resina de gálbano; aceite de geranio; aceite de pomelo; aceite de madera de guayacán; aceite de bálsamo de gurgun; aceite de bálsamo de gurgun; absoluto de helicriso; aceite de helicriso; aceite de jengibre; absoluto de raíz de iris florentina; aceite de raíz de iris florentina; absoluto de jazmín; aceite de calmus; aceite de manzanilla azul; aceite de manzanilla romana; aceite de semilla de zanahoria; aceite de cascarilla; aceite de agujas de pino; aceite de hierbabuena rizada; aceite de alcaravea (comino); aceite de ládano; absoluto de ládano; resina de ládano; absoluto de lavandula; aceite de lavandula; absoluto de lavanda (*lavandula angustifolia*); aceite de lavanda (*lavandula angustifolia*); aceite de citronela; aceite de levístico; aceite de lima destilado; aceite de lima prensado; aceite de linalool; aceite de litsea cubeba; aceite de hojas de laurel; aceite de macia; aceite de mejorana; aceite de mandarina; aceite de corteza de masoia; absoluto de mimosa; aceite de semilla de almizcle; tintura de almizcle; aceite de almaro; aceite de nuez moscada; absoluto de mirra; aceite de mirra; aceite de mirto; aceite de hojas de clavo; aceite de flores de clavo; aceite de neroli; absoluto de olíbano; aceite de olíbano; aceite de opopanax; absoluto de azahar; aceite de naranja; aceite de orégano; aceite palmarosa; aceite de pachulí; aceite de perilla; aceite de bálsamo del Perú; aceite de hojas de perejil; aceite de semilla de perejil; aceite de *petitgrain*; aceite de menta; aceite de pimienta; aceite de pimienta de Jamaica; aceite de pino; aceite de poleo (*pennyroyal*); absoluto de rosa; aceite de palo de rosa; aceite de rosas; aceite de romero; aceite de salvia dalmata; aceite de salvia española; aceite de madera de sándalo; aceite de semilla de apio; aceite de lavanda espigosa (*lavandula latifolia*); aceite de anís estrellado; aceite de estoraque (*styrax spp.*); aceite de caléndula (*tagetes spp.*) aceite de agujas de abeto; aceite de árbol del té (*leptospermum spp.*); aceite de trementina; aceite de tomillo; bálsamo de tolu; absoluto de tonka; absoluto de tuberosa; extracto de vainilla; absoluto de hojas de violeta; aceite de verbena; aceite de vetiver; aceite de bayas de enebro; aceite de borra de vino; aceite de ajeno; aceite de pyrola; aceite de ilang ilang; aceite de hisopo; absoluto de civeto; aceite de hojas de canela; aceite de corteza de canela, y fracciones de estos, o ingredientes aislados de estos;

50 Sustancias fragantes individuales provenientes del grupo de los hidrocarburos, tales como, por ejemplo, 3-careno; alfa-pineno; beta-pineno; alfa-terpineno; gamma-terpineno; p-cimol; bisabolenol; camfeno; cariofileno; cedreno; farneseno; limonenol; longifoleno; mirceno; ocimeno; valenceno; (E,Z)-1,3,5-undecatrieno; estireno; difenilmetano;

de los alcoholes alifáticos tales como, por ejemplo, hexanol; octanol; 3-octanol; 2,6-dimetilheptanol; 2-metil-2-heptanol; 2-metil-2-octanol; (E)-2-hexenol; (E)- y (Z)-3-hexenol; 1-octen-3-ol; mezcla de 3,4,5,6,6-pentametil-3/4-hepten-2-ol y 3,5,6,6-tetrametil-4-metilen-heptan-2-ol; (E,Z)-2,6-nonadienol; 3,7-dimetil-7-methoxioctan-2-ol; 9-decenol; 10-undecenol; 4-metil-3-decen-5-ol;

- de los aldehídos alifáticos acetales, tales como, por ejemplo, hexanal; heptanal; octanal; nonanal; decanal; undecanal; dodecanal; tridecanal; 2-metiloctanal; 2-metilnonanal; (E)-2-hexenal; (Z)-4-heptenal; 2,6-dimetil-5-heptenal; 10-undecenal; (E)-4-decenal; 2-dodecenal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; heptanaldietilacetil; 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; citroneliloxiacetaldehído; (E/Z)-1-(1-metoxi-propoxi)-hex-3-eno;
- de las cetonas alifáticas y sus oximas, tales como, por ejemplo, 2-heptanona; 2-octanona; 3-octanona; 2-nonanona; 5-metil-3-heptanona; 5-metil-3-heptanonoxima; 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona; 6-metil-5-hepten-2-ona;
- de los compuestos alifáticos que contienen azufre, tales como, por ejemplo, 3-metiltiohexanol; acetato de 3-metiltiohexilo; 3-mercaptohexanol; acetato de 3-mercaptohexilo; butirato de 3-mercaptohexilo; acetato de 3-acetiltiohexilo; 1-menten-8-tiol;
- de los nitrilos alifáticos, tales como, por ejemplo, nitrilo de ácido 2-nonenoico; nitrilo de ácido 2-undecenoico; nitrilo de ácido 2-tridecenoico; nitrilo de ácido 3,12-tridecadienoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico; nitrilo de ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;
- los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, formiato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetoacetato de etilo; acetato de isoamilo; acetato de hexilo; acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; acetato de 3-metil-2-butenilo; acetato de (E)-2-hexenilo; acetato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; acetato de octilo; acetato de 3-octilo; acetato de 1-octen-3-ilo; butirato de etilo; butirato de butilo; butirato de isoamilo; butirato de hexilo; isobutirato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; crotonato de hexilo; isovalerianato de etilo; 2-metilpentanoato de etilo; hexanoato de etilo; hexanoato de alilo; heptanoato de etilo; heptanoato de alilo; octanoato de etilo; (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; 2-octinato de metilo; 2-noninato de metilo; oxiacetato de alil-2-isoamilo; 2,6-octadienoato de metil-3,7-dimetilo; crotonato de 4-metil-2-pentilo;
- de los alcoholes terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, geraniol; nerol; linalool; lavandulol; nerolidol; farnesol; tetrahidrolinalool; 2,6-dimetil-7-octen-2-ol; 2,6-dimetiloctan-2-ol; 2-metil-6-metilen-7-octen-2-ol; 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol; 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol; 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol; 3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol; 2,6-dimetil-2,5,7-octatrien-1-ol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenos;
- de los aldehídos y cetonas terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, geranial; neral; citronelal; 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal; 7-metoxi-3,7-dimetiloctanal; 2,6,10-trimetil-9-undecenal; geranilacetona; así como los dimetil- y dietilacetales de geranial, neral, 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal; de los alcoholes terpénicos acíclicos, tales como, por ejemplo, mentol; isopulegol; alfa-terpineol; terpine-4-ol; mentan-8-ol; mentan-1-ol; mentan-7-ol; borneol; isoborneol; óxido de linalool; nopol; cedrol; ambrinol; vetiverol; guajol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos y 3-metil-2-butenos;
- de los aldehídos y cetonas terpénicos cíclicos, tales como, por ejemplo, mentona; isomentona; 8-mercaptomentan-3-ona; carvona; alcanfor; fenchona; alfa-ionona; beta-ionona; alfa-n-metilionona; beta-n-metilionona; alfa-isometilionona; beta-isometilionona; alfa-irona; alfa-damascona; beta-damascona; beta-damasconona; delta-damascona; gamma-damascona; 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8(5H)-ona; 2-metil-4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butenal; nootkatona; dihidronootkatona; 4,6,8-megastigmatrien-3-ona; alfa-sinensal; beta-sinensal; aceite de madera de cedro acetilado (metilcedrilcetona);
- de los alcoholes cíclicos, tales como, por ejemplo, 4-ter-butilciclohexanol; 3,3,5-trimetilciclohexanol; 3-isocamphilciclohexanol; 2,6,9-trimetil-Z2,Z5,E9-ciclododecatrien-1-ol; 2-isobutil-4-metil-tetrahidro-2H-piran-4-ol;
- de los alcoholes cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, alfa-3,3-trimetilciclohexilmetanol; 1-(4-isopropilciclohexil)-etanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-butanol; 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-pentan-2-ol; 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol;
- de los ésteres cíclicos y cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, cineol; éter cedrilmetílico; éter ciclododecilmetílico; 1,1-dimetoxiciclododecano; (etoximetoxi)ciclododecano; alfa-Cedrenepóxido; 3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano; 3a-etil-6,6,9a-trimetildodecahidronafto[2,1-b]furano; 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno; óxido de rosa; 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano;
- de las cetonas cíclicas y macrocíclicas, tales como, por ejemplo, 4-ter-butilciclohexanona; 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona; 2-heptilciclopentanona; 2-pentilciclopentanona; 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-(cis-2-penten-1-il)-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona; 3-metil-4-ciclopentadecanona; 3-metil-5-ciclopentadecanona; 3-metilciclopentadecanona; 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetra-metilciclohexanona; 4-ter-pentilciclohexanona; 5-ciclohexadecen-1-ona; 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; 8-ciclohexadecen-1-

ona; 7-ciclohexa-decen-1-ona; (7/8)-ciclohexadecen-1-ona; 9-cicloheptadecen-1-ona; ciclopentadecanona; ciclohexadecanona;

de los aldehídos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; 2-metil-4-(2,2,6-trimetilciclohexen-1-il)-2-butenal; 4-(4-hidroxi-4-metilpentil)-3-ciclohexencarbaldehído; 4-(4-metil-3-penten-1-il)-3-ciclohexencarbaldehído;

de las cetonas cicloalifáticas, tales como, por ejemplo, 1-(3,3-dimetilciclohexil)-4-penten-1-ona; 2,2-dimetil-1-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-propanona; 1-(5,5-dimetil-1-ciclohexen-1-il)-4-penten-1-ona; 2,3,8,8-tetrametil-1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2-naftalenilmetilcetona; metil-2,6,10-trimetil-2,5,9-ciclododecatrienilcetona; ter-butil-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-cetona;

de los ésteres de alcoholes cíclicos, tales como, por ejemplo, acetato de 2-ter-butilciclohexilo; acetato de 4-ter-butilciclohexilo; acetato de 2-ter-pentilciclohexilo; acetato de 4-ter-pentilciclohexilo; acetato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; acetato de decahidro-2-naftilo; crotonato de 2-ciclopentilciclopentilo; acetato de 3-pentiltetrahidro-2H-piran-4-ilo; acetato de decahidro-2,5,5,8a-tetrametil-2-naftilo; acetato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-, bzw. -6-indenilo; propionato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-, o -6-indenilo; isobutirato de 4,7-metano-3a,4,5,6,7,7a-hexahidro-5-, o -6-indenilo; acetato de 4,7-metanooctahidro-5-, o -6-indenilo;

de los ésteres de alcoholes cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, crotonato de 1-ciclohexiletilo;

de los ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, propionato de alil-3-ciclohexilo; oxiacetato de alilciclohexilo; dihidrojasmonato de cis- y trans-metilo; jasmonato de cis- y trans-metilo; 3-oxociclopentancarboxilato de metil-2-hexilo; 2-ciclohexencarboxilato de etil-2-etil-6,6-dimetilo; 2-ciclohexencarboxilato de etil-2,3,6,6-tetrametilo; 1,3-dioxolan-2-acetato de etil-2-metilo;

de los alcoholes aralifáticos, tales como, por ejemplo, alcohol bencílico; alcohol 1-feniletilico, alcohol 2-feniletilico, 3-fenilpropanol; 2-fenilpropanol; 2-fenoxietanol; 2,2-dimetil-3-fenilpropanol; 2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)-propanol; alcohol 1,1-dimetil-2-feniletilico; 1,1-dimetil-3-fenilpropanol; 1-etil-1-metil-3-fenilpropanol; 2-metil-5-fenilpentanol; 3-metil-5-fenilpentanol; 3-fenil-2-propen-1-ol; alcohol 4-metoxibencílico; 1-(4-isopropilfenil)etanol;

de los ésteres de alcoholes aralifáticos y ácidos carboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, acetato de bencilo; propionato de bencilo; isobutirato de bencilo; isovaleriano de bencilo; acetato de 2-feniletilo; propionato de 2-feniletilo; isobutirato de 2-feniletilo; isovaleriano de 2-feniletilo; acetato de 1-feniletilo; acetato de alfa-triclorometilico; acetato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo; butirato de alfa,alfa-dimetilfeniletilo; acetato de cinamilo; isobutirato de 2-fenoxietilo; acetato de 4-metoxibencilo;

de los éteres aralifáticos, tales como, por ejemplo, éter 2-feniletilmetílico; éter 2-feniletilisoamílico; éter 2-feniletil-1-etoxietílico; dimetilacetal de fenilacetaldehído; dietilacetal de fenilacetaldehído; dimetilacetal de hidratropaaldehído; glicerinaacetal de fenilacetaldehído; 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano; 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno[1,2-d]-m-dioxina; 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

de los aldehídos aromáticos de aralifáticos, tales como, por ejemplo, benzaldehído; fenilacetaldehído; 3-fenilpropanal; hidratropaaldehído; 4-metilbenzaldehído; 4-metilfenilacetaldehído; 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; 2-metil-3-(4-isopropilfenil)-propanal; 2-metil-3-(4-ter-butilfenil)-propanal; 2-metil-3-(4-isobutilfenil)-propanal; 3-(4-ter-butilfenil)-propanal; cinamaldehído; alfa-butilcinamaldehído; alfa-amilcinamaldehído; alfa-hexilcinamaldehído; 3-metil-5-fenilpentanal; 4-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; 3,4-metilendioxbenzaldehído; 3,4-dimetoxibenzaldehído; 2-metil-3-(4-metoxifenil)-propanal; 2-metil-3-(4-metilendioxfenil)-propanal;

de las cetonas aromáticas y aralifáticas, tales como, por ejemplo, acetofenona; 4-metilacetofenona; 4-metoxiacetofenona; 4-ter-butil-2,6-dimetilacetofenona; 4-fenil-2-butanona; 4-(4-hidroxifenil)-2-butanona; 1-(2-naftalenil)-etanona; 2-benzofuraniletanona; (3-metil-2-benzofuranil)-etanona; benzofenona; 1,1,2,3,3,6-hexametil-5-indanilmetilcetona; 6-ter-butil-1,1-dimetil-4-indanilmetilcetona; 1-[2,3-dihidro-1,1,2,6-tetrametil-3-(1-metiletil)-1H-5-indenil]etanona; 5',6',7',8'-tetrahidro-3',5',5',6',8',8'-hexametil-2-acetonaftona;

de los ácidos carboxílicos aromáticos y aralifáticos y sus ésteres, tales como, por ejemplo, ácido benzoico; ácido fenilacético; benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de hexilo, benzoato de bencilo, acetato de metilfenilo, acetato de etilfenilo, acetato de geranilfenilo; acetato de feniletilfenilo; cinamato de metilo; cinamato de etilo; cinamato de bencilo; cinamato de feniletilo; cinamato de cinamilo; fenoxiacetato de alilo; salicilato de metilo; salicilato de isoamilo; salicilato de hexilo; salicilato de ciclohexilo; salicilato de cis-3-hexenilo; salicilato de bencilo; salicilato de feniletilo; benzoato de metil-2,4-dihidroxi-3,6-dimetilo; glicidato de etil-3-fenilo; glicidato de etil-3-metil-3-fenilo;

de los compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, tales como, por ejemplo, 2,4,6-trinitro-1,3-dimetil-5-ter-butilbenceno; 3,5-dinitro-2,6-dimetil-4-ter-butilacetofenona; nitrilo de ácido cinámico; nitrilo de ácido 3-metil-5-fenil-2-pentenoico; nitrilo de ácido 3-metil-5-fenilpentanoico; antranilato de metilo; antranilato de metil-N-metilo; bases de Schiff de antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetiloctanal, 2-metil-3-(4-ter-butilfenil)-propanal o 2,4-dimetil-3-

ciclohexencarbaldehído; 6-isopropilquinolina; 6-isobutilquinolina; 6-sec-butilquinolina; 2-(3-fenilpropil)-piridina; indol; escatol; 2-metoxi-3-isopropilpirazina; 2-isobutil-3-metoxipirazina;

de los fenoles, éteres fenílicos y ésteres fenílicos, tales como, por ejemplo, estragol; anetol; eugenol; éter eugenilmetílico; isoeugenol; éter isoeugenilmetílico; timol; carvacrol; éter difenílico; éter beta-naftilmetílico; éter beta-naftiletílico; éter beta-naftilisobutílico; 1,4-dimetoxibenceno; acetato de eugenilo; 2-metoxi-4-metilfenol; 2-etoxi-5-(1-propenil)-fenol; acetato de p-cresilfenilo;

de los compuestos heterocíclicos, tales como, por ejemplo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-2H-furan-3-ona; 2-etil-4-hidroxi-5-metil-2H-furan-3-ona; 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona; 2-etil-3-hidroxi-4H-piran-4-ona;

de las lactonas, tales como, por ejemplo, 1,4-octanolida; 3-metil-1,4-octanolida; 1,4-nonanolida; 1,4-decanolida; 8-decen-1,4-olida; 1,4-undecanolida; 1,4-dodecanolida; 1,5-decanolida; 1,5-dodecanolida; 4-metil-1,4-decanolida; 1,15-pentadecanolida; cis- y trans-11-pentadecen-1,15-olida; cis- y trans-12-pentadecen-1,15-olida; 1,16-hexadecanolida; 9-hexadecen-1,16-olida; 10-oxa-1,16-hexadecanolida; 11-oxa-1,16-hexadecanolida; 12-oxa-1,16-hexadecanolida; 1,12-dodecandioato de etileno; 1,13-tridecandioato de etileno; cumarina; 2,3-dihidrocumarina; octahidrocumarina.

c2) Artículos que contienen sustancias fragantes

El hexadeca-8,15-dienal según la invención o composiciones fragantes según la invención pueden ser incorporados en una serie de productos o ser aplicados a esos productos.

Las fragancias según la invención pueden ser usadas en la fabricación de artículos perfumados. Las propiedades olfativas, al igual que las propiedades materiales (tales como la solubilidad en disolventes usuales y la compatibilidad con otros constituyentes usuales de esos productos), como asimismo la aceptabilidad toxicológica de las fragancias según la invención subrayan su aptitud particular para los fines de uso enunciados. Las propiedades positivas contribuyen a que las fragancias usadas conforme a la invención y las composiciones fragantes según la invención sean usadas con particular preferencia en perfumes, productos para el cuidado del cuerpo, artículos de higiene, detergentes para textiles, y en productos de limpieza para superficies sólidas.

El artículo perfumado es seleccionado, por ejemplo, entre perfumes, productos para el cuidado del cuerpo, artículos de higiene, detergentes para textiles, y productos de limpieza para superficies sólidas. Los artículos perfumados según la invención que son los preferidos, son también seleccionados de entre:

perfumes seleccionados de entre extractos de perfume, *eaux de parfums*, *eaux de toilettes*, *eaux de Cologne*, *eau de Solide*, *extrait parfum*, ambientadores de aire en forma líquida, en forma similar a los geles o una forma aplicada a un portador sólido, aerosoles, limpiadores perfumados y aceites;

productos para el cuidado del cuerpo seleccionados de entre lociones para después de afeitar y productos para antes de afeitar, colonias rociables, jabones sólidos y líquidos, geles para ducha, champús, jabones para afeitar, espumas para afeitar, aceites para baño, emulsiones cosméticas del tipo aceite-en-agua, del tipo agua-en-aceite y del tipo agua-en-aceite-en-agua, tales como, por ejemplo: cremas y lociones para la piel, cremas y lociones para la cara, cremas y lociones de filtro solar, cremas y lociones para después de tomar sol, cremas y lociones para manos, cremas y lociones para los pies, cremas y lociones para depilar, cremas y lociones para después de afeitar, cremas y lociones para el bronceado, productos para el cuidado del cabello tales como por ejemplo: aerosoles para el cabello, geles para el cabello, lociones fijadoras para el cabello, acondicionadores del cabello, champú para el cabello, colorantes permanentes y semipermanentes para el cabello, composiciones para dar forma al cabello tales como ondulado frío y composiciones para alisar el cabello, tónicos capilares, cremas capilares y lociones capilares, desodorantes y antitranspirantes tales como por ejemplo: aerosoles para las axilas, desodorantes a bolilla, desodorantes en barra, desodorantes en crema, productos de cosmética decorativa tales como por ejemplo: sombras para párpados, esmaltes para uñas, maquillaje, lápices labiales, máscaras, pastas dentales, seda dental;

artículos de higiene seleccionados de entre velas, aceites para lámparas, varillas humeantes, insecticidas, repelentes, propulsores, quita-óxido, paños refrescantes perfumados, almohadillas axilares, pañales para lactantes, toallas higiénicas, papel higiénico, paños cosméticos, gasas de bolsillo, desodorantes de lavavajillas;

productos de limpieza para superficie sólidas seleccionados entre productos de limpieza ácidos, alcalinos y neutros perfumados, tales como, por ejemplo: limpiadores para pisos, limpiadores de ventanas, detergentes para vajillas, limpiadores para baños y sanitarios, líquidos abrasivos, limpiadores sanitarios sólidos y líquidos de WC, limpiadores para alfombras en polvo y espumosos, ceras y lustradores tales como lustradores para muebles, ceras para pisos, cremas para zapatos, desinfectantes, desinfectantes de superficies y limpiadores sanitarios, limpiadores para frenos, limpiadores para tuberías, agentes para quitar incrustaciones, limpiadores para parrillas y hornos, quitaalgas y quitamusgos, quitamohos, limpiadores para fachadas; detergentes para textiles seleccionados entre detergentes líquidos, detergentes en polvo, productos de pretratamientos de ropa para lavar, tales como blanqueadores, agentes de remojo y quitamanchas, suavizadores de telas, jabones para lavar, pastillas para lavar.

Según otro aspecto, las fragancias usadas de acuerdo con la invención y las composiciones fragantes según la invención son apropiadas para el uso en artículos perfumados que contienen tensioactivos. O sea, las fragancias y/o las composiciones fragantes con una nota de almizcle y pronunciada naturalidad son a menudo solicitadas, especialmente para perfumar formulaciones que contienen tensioactivos tales como, por ejemplo, limpiadores (en particular composiciones para lavar vajilla y limpiadores multiuso).

Según otro aspecto, las fragancias usadas de acuerdo con la invención y las composiciones fragantes según la invención pueden ser usadas como agentes para proveer (a) capilares o (b) fibras textiles de una nota olorosa agradable.

Las fragancias que han de usarse de acuerdo con la invención y las composiciones fragantes según la invención son, por ende, particularmente apropiadas para empleo en artículos perfumados que contienen tensioactivos.

Se prefiere si el artículo perfumado es uno de los siguientes:

- un producto de limpieza ácido, alcalino o neutro, que principalmente se selecciona del grupo compuesto por limpiadores multiuso, limpiadores de pisos, limpiadores de ventanas, productos para lavar vajillas, limpiadores de baños y sanitarios, líquido abrasivo, limpiadores de WC sólidos y líquidos, limpiadores de alfombras en forma de polvo y de espuma, detergentes líquidos, detergentes en forma de polvo, productos para el pretratamiento de ropa para lavar, tales como blanqueadores, agentes de remojo y quitamanchas, suavizantes de telas, jabones para lavar, pastillas para lavar, desinfectantes, desinfectantes de superficies;

- mejoradores de ambiente en forma líquida, similar a un gel, o aplicadas sobre un soporte sólido, o en forma de aerosol;

- una cera o un lustrador que se selecciona en particular del grupo que se compone de lustradores para muebles, ceras para pisos y pomadas para zapatos, o

- un producto para el cuidado corporal que se selecciona principalmente del grupo que se compone de geles de ducha y champús, jabones para afeitar, espumas para afeitar, aceites de baño, emulsiones cosméticas del tipo aceite en agua, de agua en aceite y de agua en aceite en agua, tales como, por ejemplo, cremas y lociones para la piel, cremas y lociones para la cara, cremas y lociones filtrado horas de sol, cremas y lociones para después de tomar sol, cremas y lociones para manos, cremas y lociones para pies, cremas y lociones depiladoras, cremas y lociones para después de afeitar, cremas y lociones bronceadoras, productos para el cuidado del pelo como, por ejemplo, espráis para el cabello, geles para el cabello, lociones para fijar el cabello, enjuagues para el cabello, pinturas permanentes y semipermanentes para el cabello, productos para dar forma al cabello como ondulado se enfrió y productos para alisar el cabello, tónicos capilares, cremas y lociones capilares, desodorantes y antitranspirantes como, por ejemplo, aerosoles para axilas, desodorantes a bolilla, desodorantes en barra, desodorantes en crema, productos cosméticos decorativos.

Son ingredientes con los cuales pueden ser combinadas con preferencia fragancias usadas de acuerdo con la invención o composiciones fragantes según la invención, por ejemplo: conservantes, abrasivos, agentes antiacné, agentes para combatir el envejecimiento de la piel, agentes antibacterianos, agentes anticelulitis, agentes anticaspa, agentes antiinflamatorios, agentes para prevenir irritaciones, agentes para aliviar irritaciones, agentes antimicrobianos, antioxidantes, astringentes, agentes antitranspirantes, antisépticos, antiestáticos, aglutinantes, reguladores de pH, materiales portadores, agentes quelantes, estimulantes de células, agentes de limpieza, agentes de cuidados, agentes depiladores, sustancias tensioactivas, desodorantes, antitranspirantes, emolientes, emulsionantes, enzimas, aceites esenciales, fibras, formadores de película, fijadores, formadores de espuma, estabilizadores de espuma, sustancias para prevenir la formación de espuma, intensificadores de espuma, fungicidas, gelificantes, formadores de gel, agentes para el cuidado del cabello, agentes para dar forma al cabello, agentes para alisar el cabello, agentes donantes de humedad, sustancias hidratantes, sustancias humectantes, agentes blanqueadores, agentes concentradores, agentes desmanchadores, productos ópticamente aclaradores, agentes impregnantes, repelentes de suciedad, agentes reductores de fricción, lubricantes, cremas hidratantes, ungüentos, opacificantes, plastificadores, agentes de cobertura, pulimentos, agentes de lustre, polímeros, polvos, proteínas, agentes de reengrasado, agentes abrasivos, siliconas, calmantes de la piel, agentes de limpieza de la piel, agentes del cuidado de la piel, agentes curativos de la piel, agentes que aclaran la piel, agentes protectores de la piel, agentes suavizantes de la piel, agentes refrigerantes, agentes para refrigerar la piel, agentes caloríficos, agentes para dar calor a la piel, estabilizadores, agentes absorbentes de UV, filtros de UV, detergentes, suavizantes de telas, agentes de suspensión, agentes bronceadores de la piel, espesantes, vitaminas, aceites, ceras, grasas, fosfolípidos, ácidos grasos saturados, ácidos grasos mono- o poliinsaturados, alfa-hidroxiácidos, polihidroxiácidos grasos, licuefactores, tinturas, agentes de protección de colores, pigmentos, anticorrosivos, aromas, saborizantes, fragancias, polioles, surfactantes, electrolitos, disolventes orgánicos o derivados de silicona.

Según otro aspecto, las fragancias son usadas en la fabricación de los artículos perfumados en forma líquida, no diluidas o diluidas con un disolvente o en forma de una composición fragante. Son disolventes apropiados para este fin, por ejemplo: el etanol, el isopropanol, el éter monoetílico de dietilenoglicol, el glicerol, el propilenglicol, el 1,2-butilenglicol, el dipropilenglicol, el ftalato de dietilo, el citrato de trietilo, el miristato de isopropilo, etc. Para los

disolventes especificados es válido que, en caso de la presencia de propiedades olfativas propias, el lugar que se les asigna está exclusivamente entre los constituyentes "disolvente" y no entre las "fragancias".

En una forma de realización, las fragancias y/o composiciones fragantes presentes en los artículos perfumados según la invención pueden ser absorbidas dentro de un portador, que asegura tanto la distribución fina de la fragancia o composición fragante dentro del producto y, cuando se lo usa, su liberación controlada. Los portadores de ese tipo pueden ser materiales porosos inorgánicos, tales como el sulfato liviano, los geles de sílice, las zeolitas, el yeso, las arcillas, los gránulos de arcilla, el hormigón aireado, etc. o materiales orgánicos tales como las maderas y los materiales a base de celulosa.

Las fragancias usadas de acuerdo con la invención y las composiciones fragantes según la invención pueden estar también en forma microencapsulada, en forma secada por aspersión, en forma de complejos de inclusión o en forma de productos de extrusión y ser añadidos en esa forma al producto o artículo que ha de ser perfumado. Las propiedades pueden ser optimizadas aún más mediante el llamado "revestimiento" con materiales apropiados en cuanto se trate de una liberación del odorífero que tenga un objetivo más preciso, fin para el cual se usan preferentemente sustancias cerosas sintéticas tales como, por ejemplo, el alcohol polivinílico.

La microencapsulación puede llevarse a cabo, por ejemplo, por el llamado procedimiento de coacervación con el auxilio de materiales de cápsula, por ejemplo, materiales hechos de sustancias similares al poliuretano o gelatina blanda. Los aceites de perfume secados por aspersión pueden ser preparados, por ejemplo, secando por aspersión una emulsión o dispersión que comprende el aceite de perfume, en cuyo caso como sustancias portadoras pueden ser usados almidones modificados, proteínas, dextrina y gomas vegetales. Los complejos de inclusión se pueden preparar, por ejemplo, introduciendo dispersiones de composiciones fragantes y ciclodextrinas o derivados de urea en un disolvente apropiado, por ejemplo, en agua. Los productos de extrusión pueden producirse mediante la fundición de fragancias usadas de acuerdo con la invención y composiciones fragantes según la invención con una apropiada sustancia cerosa y por extrusión con posterior solidificación, opcionalmente en un disolvente apropiado, por ejemplo, en isopropanol.

c3) Aislamiento de sustancias fragantes según la invención

(E/Z)-hexadeca-8,15-dienal es conocido, por ejemplo, por la publicación US20100191018

Fuentes adecuadas para el aislamiento de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal es la corriente de subproductos de la oxidación con N_2O de ciclohexadeca-1,9-dieno como se describe, por ejemplo, en la publicación US20100191018.

Los productos de reacción de ese tipo pueden entonces desarrollarse de una manera conocida *per se* a fin de obtener el producto deseado en forma enriquecida o en forma pura.

Procedimientos adecuados son, por ejemplo, procedimientos de destilación como la destilación fraccionada a presión atmosférica o aplicando vacío; o cromatografía de columna, como cromatografía de SMB (simulated moving bed o lecho móvil simulado) o CAC (cromatografía anular continua).

La purificación puede efectuarse por lotes o también continuamente, por ejemplo.

La invención se explica ahora más detalladamente haciendo referencia a los siguientes ejemplos de realización no limitantes:

Sección experimental

Ejemplo 1: Aislamiento de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal mediante destilación fraccionada

2600 g de una mezcla (descarga cruda de la oxidación de ciclohexadeca-1,9-dieno con N_2O , como se describe, por ejemplo, en la publicación US20100191018) con aproximadamente 6 % de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal se destilaron de modo fraccionado en una columna del lote (empaquete de tejido, 30 etapas, presión axial: 5 mbares, pérdida de presión por la columna 5 mbares, temperatura de fondo: 180°C, evaporador Sambay, proporción de reflujo: 100). La mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal pudo enriquecerse aquí en fracciones diferentes a 30, 37 y 65 %.

Ejemplo 2: Síntesis de hexadeca-8,15-dienal mediante oxidación con N_2O de 1,9-ciclohexadecadieno

En un reactor tubular adiabático (3 m de longitud, diámetro de 6 cm, volumen del reactor: 9 L) llenado con anillos de Raschig, hecho de acero inoxidable 1.4541, a 216 °C de temperatura de entrada al reactor 2000 g/h se hizo reaccionar 1,9-ciclohexadecadieno (mezcla de isómeros cis/trans) con 52 mL/h de una mezcla de N_2O/CO_2 (fracción de CO_2 de 15 %). La proporción molar: olefina/ N_2O / 9-10. 1,9-ciclohexadeca-1,9-dieno no convertido fue separado por medio de una columna de destilación (empaquete de tejido Montz A3, altura efectiva de separación 4000 mm, diámetro interno 55 mm, alimentación a mitad de altura de la columna) a 210 °C de temperatura de fondo y una presión axial de 20 mbares. La descarga del fondo contenía aproximadamente 5 % en peso del hexadeca-8,15-dienal (I) y menos de 1 % en peso de 1,9-ciclohexadecadieno.

Ejemplo 3: Aislamiento de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal mediante cromatografía de columna

6 g de una mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal (por lo menos 35 %) (proveniente de la destilación fraccionada del ejemplo 1) se purificaron por medio de cromatografía de columna usando una mezcla de eluyente ciclohexano/MTBE (50:1). Después de la purificación cromatográfica, se aislaron 1,8 g de la mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal con una pureza de 90 %. El material aislado fue almacenado bajo una atmósfera de N₂.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25 °C): σ = 9,8 (s, 1H), 5,85-5,75 (m, 1H), 5,4-5,3 (m, 2H), 4,9 (dd, 2H), 2,45-2,40 (m, 2H), 2,1-1,9 (m, 6H), 1,7-1,55 (m, 2H), 1,45-1,20 (m, 14H).

RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): σ = 203 (2xCHO), 139,2, 139,1, 130,5, 130,1, 130,0, 129,6, 114,2 (C=CH₂), 114,1 (C=CH₂), 43,9 (2xCH₂), 33,8 (2xCH₂), 32,5 (2xCH₂), 29,6, 29,5 (2xCH₂), 29,3, 29,1, 29,0 (2xCH₂), 28,8 (3xCH₂), 28,8, 28,6, 27,1 (2xCH₂), 22,0 (2xCH₂).

IR (ATR) ν [cm⁻¹] = 3082, 3000, 2935, 2864, 2809, 2710, 1742, 1638, 1455, 994, 968, 724,

MS m/z = 236, 165, 149, 121, 109, 95, 81, 67 (100), 55, 41,

Ejemplo 4: Evaluación olfatoria

Fue evaluada una mezcla de sustancias (E)/(Z) que había sido aislada mediante cromatografía de columna (ejemplo 2) hexadeca-8,15-dienal (mezcla de (E/Z)),

ensayo con tira de olor <1min verde, jabonoso, carácter almizclero

ensayo con tira de olor 10min jabonoso, débilmente floral, carácter almizclero

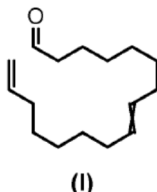
ensayo con tira de olor 30min jabonoso, débilmente floral, carácter almizclero, aldehydico

ensayo con tira de olor 1h jabonoso, débilmente floral, carácter almizclero, aldehydico

ensayo con tira de olor 24h similar a almizcle

REIVINDICACIONES

1. Uso de hexadeca-8,15-dienal de la fórmula I



o de una mezcla de sustancias que contiene este compuesto, como producto químico aromático.

- 5 2. Uso según la reivindicación 1 en productos seleccionados entre perfumes, productos detergentes y de limpieza, productos cosméticos, productos para el cuidado corporal, artículos de higiene, alimentos, suplementos alimenticios, ambientadores, sustancias aromáticas, productos farmacéuticos y productos fitosanitarios.
3. Uso según la reivindicación 1 como agentes de formulación en preparaciones que contienen al menos un producto químico aromático.
- 10 4. Uso de compuestos de la fórmula (I) para facilitar, modificar y/o intensificar una nota de olor de almizcle en una composición de sustancias fragantes mediante la incorporación de una cantidad sensorialmente activa de al menos una sustancia o de una mezcla de sustancias según la definición en la reivindicación 1.
5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto de la fórmula (I) se emplea en forma estereoisoméricamente pura o como una mezcla de 8-(E) y 8-(Z).
- 15 6. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se emplea una mezcla de estereoisómeros en la cual la fracción en peso de 8-(E)- hexadeca-8,15-dienal con respecto al peso total de (E)- y (Z)-hexadeca-8,15-dienal se encuentra en un intervalo del 1 % a menos del 100 %, como, por ejemplo, en un intervalo del 25 % al 75 %.
7. Procedimiento para el aislamiento de hexadeca-8,15-dienal, en el cual a partir de una mezcla de reacción de la oxidación de ciclohexadeca-1,9-dieno con gas hilarante que contiene hexadeca-8,15-dienal, se aísla una mezcla de (E/Z) de hexadeca-8,15-dienal, aislándose hexadeca-8,15-dienal en forma de mezclas de (E) y (Z) por medio de destilación fraccionada.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual se aísla hexadeca-8,15-dienal en forma de mezcla de (E) y (Z) a partir de una mezcla de sustancias que comprende una mezcla de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal y ciclohexadec-8-enona, en la cual la fracción en peso de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal, con respecto al peso total de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal y ciclohexadec-8-enona es de al menos el 5 %.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 o 8, en el cual se aísla hexadeca-8,15-dienal en forma de mezclas de (E) y (Z) por medio de un procedimiento cromatográfico, aislándose hexadeca-8,15-dienal en forma de mezclas de (E) y (Z) a partir de una mezcla de sustancias, en la cual la fracción en peso de (E/Z)-hexadeca-8,15-dienal, con respecto al peso total de la mezcla de sustancias, es de al menos el 35 %.
- 30 10. Producto que contiene hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el producto se selecciona entre perfumes, productos detergentes y de limpieza, productos cosméticos, productos para el cuidado corporal, artículos de higiene, alimentos, suplementos alimenticios, ambientadores, sustancias aromáticas, productos farmacéuticos y productos fitosanitarios.
- 35 11. Producto según la reivindicación 10, el cual contiene hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las reivindicaciones 1 a 6 en una fracción en peso del 0,01 al 99,9 % en peso con respecto al peso total de la composición.
12. Uso de hexadeca-8,15-dienal según la definición en una de las reivindicaciones 1 a 6 para facilitar, modificar y/o intensificar una nota olfativa de almizcle en una composición de sustancia fragante o aromática mediante la incorporación a la mezcla de una cantidad sensorialmente efectiva del hexadeca-8,15-dienal.