



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 985**

51 Int. Cl.:

C07C 47/225 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

A61Q 15/00 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A23L 1/226 (2006.01)

C07C 47/293 (2006.01)

C07C 47/395 (2006.01)

C07D 333/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02752283 .8**

86 Fecha de presentación : **12.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1458666**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Aromas químicos mejorados.**

30 Prioridad: **19.12.2001 US 342150 P**
15.01.2002 US 348580 P
03.05.2002 US 377914 P
17.06.2002 US 389298 P
02.07.2002 US 355052 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **Flexitral, Inc.**
4001-A, Westfax Drive
Chantilly, Virginia 20151, US

72 Inventor/es: **Turin, Luca**

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 274 985 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

Aromas químicos mejorados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención esta relacionada en general con el campo de los saborizantes y las fragancias. Particularmente, la presente invención esta relacionada con perfumes y otros artículos fragantes sobre la base de aromas químicos que superan las limitaciones de la estabilidad y/o naturaleza alérgica de los compuestos naturales.

10 **Antecedentes de la invención**

Muchos aromas químicos son usados como saborizante y en la industria de las fragancias. Por ejemplo, citral tiene un aroma de limón y como tal se usa como un sabor y/o fragancia en muchos artículos de fabricación. Sin embargo, muchos aromas químicos incluyen enlaces dobles, grupos aldehído y otros grupos reactivos que son potencialmente susceptibles a reaccionar y que pueden resultar de una vida útil limitada. Más aun, muchas fragancias de aceite esenciales han sido recientemente determinadas que causan reacciones alérgicas y se han hecho cada vez más difícil traer tales compuestos al mercado.

Muchos aromas químicos que son fundamentales para la formación de las fragancias han sido ubicados en la lista de alérgenos y están siendo prohibidos o restringidos en muchas regiones del comercio. Las prohibiciones o las restricciones indudablemente tendrán un efecto considerable sobre la calidad de muchas fragancias, en gran parte porque la reducción en la paleta de perfumes hace la creación de ciertas advertencias prácticamente imposibles. Ejemplos de aromas químicos usados para formar muguete incluyen hidroxicitronelal, linal de liral (IFF), y burgeonal. Solamente el lirio es el tipo de flores que queda al perfumero y están los odorantes crudos como ciclaminas de aldehído, (Quest), mayantol (Haanan Reimer), mayol (Firmenich), y lociones nuevas (Quest), elintael (Quest) florahidral (*Givaudan Roure*). Incluso notas de rosa se pondrán difícilmente para crear con ambos tanto con geraniol como con citronelo de la lista, y registros de muchos otros aromas de fantasía y tradicionales que se pondrán difícilmente transformar para lograr si esta siendo efectivo con el golpeo manual con el perfumero.

Linalol y citronelol son dos compuestos usados frecuentemente en perfumería ver a *K Bauer y D Garbe*, "Common Fragrance and Flavor Materials", VCH, Weinheim, 1985, pages 18-20, 22 y 23.

Es deseable desarrollar derivados de estos compuestos que no resulten en reacciones alérgicas de forma semejante y/o que hayan mejorado la vida útil. Propiedades beneficiosas adicionales incluyen el mejorar la intensidad del aroma y la estabilidad. La presente invención proporciona tales fragancias y saborizantes.

Resumen de la invención

Fragancias y saborizantes se revelan que mejoran teniendo un alargamiento de la vida útil de estante más que los compuestos madres desde donde son obtenidos. En particular, los derivados de aromas químicos mantienen las características de la fragancia de los aromas químicos mientras bajan las propiedades alérgicas, y se revela que pueden poseer un tiempo de caducidad más largo que los compuestos madres desde donde son obtenidos. También se revelan los métodos de confección de los derivados, y los artículos de fabricación que incluyen los derivados.

Los compuestos de la patente incluyen uno o más enlaces dobles y los derivados son preparados reemplazando uno o más enlaces dobles en la molécula madre con un grupo ciclopropilo, o grupo tirano, donde el grupo de ciclopropilo puede ser no sustituido, o sustituido con uno o dos alquilo más bajo, preferentemente grupos metilo. Los grupos de alquilo pueden opcionalmente ser sustituidos, por ejemplo, con un donante de electrón, grupos, electrón con grupos derivado, grupos en los que se incrementan la hidrofiliidad o la hidrofobicidad, y semejante.

Ejemplos de artículos de fabricación adecuados incluyen velas, ambientadores, perfumes, compuestos desinfectante, compuestos de hipoclorito (lejía), bebidas como cerveza y soda, tabletas limpiadoras de dentadura postiza son descritas, por ejemplo, en U.S. Patent No. 5,571,519 y productos entregados orales saborizados tales como grageas, randies, y semejantes.

Descripción breve de los dibujos

Figuras 1a-d son espectros vibracionales de un derivado de ciclopropilo de óxido de rosa (1a), linalool (1b), limoneno (1c) e ionona (1d), por lo cual solamente linalool es parte de la invención.

Figura 2 indica la estructura de linalool y una lista representativa de otros aromas químicos que pueden ser modificado usando la química descrita aquí, pero que no es parte de la invención.

65 **Descripción detallada de la invención**

Se revelan las mejoras de las fragancias y saborizantes que tienen un alargamiento de vida útil de estante más que los compuestos padres desde donde son obtenidos. Las mejoras pueden ser en forma de mayor intensidad y/o

estabilidad química más grande sin el cambio en la calidad del aroma. Si la intensidad mayor es deseada, luego la estructura del aromatizante se modifica para incrementar la intensidad del aroma, tal como por el incremento de capacidad de unión al zinc, sin cambiar significativamente la calidad del aroma. Si la estabilidad mayor se desea, luego uno o más aspectos estructurales responsables por la inestabilidad química pueden ser modificados como se describe aquí sin cambiar significativamente la calidad del aroma.

I. Moléculas Isodónicas

Los derivados descritos aquí son isodónico a los compuestos desde donde pueden ser obtenidos. Por isodónico se entiende “que esencialmente tienen el mismo perfil de aroma”. Sin embargo mientras que los compuestos puedan tener esencialmente el mismo perfil de aroma, ellos han mejorado la estabilidad, intensidad de aroma y/o otra mejora de las propiedades físicas y/o químicas.

Los compuestos desde donde son derivados pueden ser obtenidos aromas químicos tal como se define en las reivindicaciones. Los derivados pueden ser preparados desde los aromas químicos o desde los compuestos individuales, pero no son necesarios. Es decir los compuestos pueden ser obtenidos desde estrategias sintéticas que no se involucra el uso de los aromas químicos, mientras el último compuesto es un derivado del compuesto aromatizante específico como se describe aquí. Todo lo que se requiere es que los compuestos sean isodónico con el compuesto “Madre”. Reemplazos Isodónicos (por ejemplo, la sustitución del eneciclopropano, el reemplazo de enetirano, y reemplazo, se describen con más detalle abajo.

La intensidad del aromatizante y/o estabilidad de los aromas químicos pueden ser mejorados reemplazando una característica química común con otro diseño para modificar la química mientras queda la estructura básica, por consiguiente el aroma es el mismo, virtualmente no ha sido modificada. Ejemplos de las características químicas apropiadas que puedan ser reemplazados se describen en más detalle abajo.

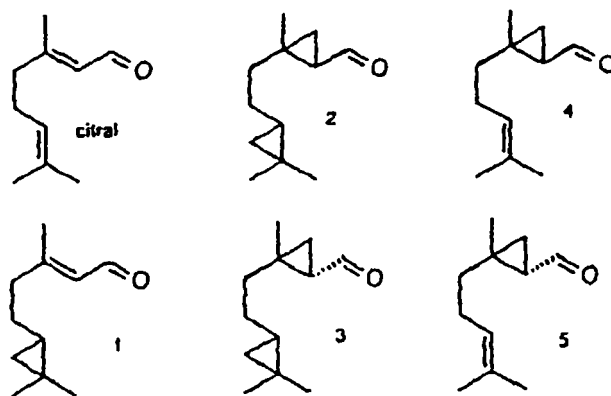
Reemplazos del doble enlace y su efecto sobre la fragancia

Muchos aromas químicos incluyen una unidad de isoprenilo y/o otros dobles enlaces $C = C$. En una realización, el doble enlace de carbono se reemplaza con un anillo de tiociclopropano. En esta realización, el par solitario de electrones sobre el azufre se une fácilmente al Zn, lo que incrementa significativamente la intensidad del aroma sin modificar el tipo de aroma.

Uno o más dobles enlaces $C = C$ (si esta presente) en un aceite esencial pueden ser reemplazados con ciclopropano, o la mitad de tirano (TH). El aroma de los compuestos se queda considerablemente el mismo con esta sustitución, mientras que la intensidad del aromatizante puede ser mejorada dramáticamente. Una manera de medir la intensidad del aromatizante es a través de la afinidad de unión por zinc. Los tres anillos asociados descritos arriba pueden coordinar a un ión zinc.

Otra ventaja de reemplazar el doble enlace $C = C$ con un tirano es el que produce una molécula con un peso molecular más alto. El peso molecular mayor puede bajar la volatilidad de la molécula, por lo cual cambia no tan arriba a una nota media, o a una nota media a una nota potencialmente baja.

El procedimiento descrito en el que para mejoramiento del rendimiento de un aromatizante es mejor ilustrarlo con citral. Es inmediatamente aplicable a cualquier otros aromatizantes si poseen las mismas características estructurales, nombrado un doble enlace $C = C$. Citral puede ser ciclopropanado en una o ambas posiciones, correspondiendo a los dos doble enlaces de la molécula. Incluyendo estereoisómeros, por lo tanto, hay cinco diferencias de CP sobre el citral, mostrado abajo.



Isómeros ciclopropanados del CITRAL

Estos derivados del citral no son parte de la invención.

Los anillos de ciclopropano pueden incluir una mitad CH_2 , o pueden ser sustituidos con uno o dos grupos metilo. El metilo o los análogos de dimetilo tienen un espectro vibracional más estrecho al parearse con citral que con los derivados de ciclopropano no sustituidos, y tienen un aroma más dulzón que los derivados del ciclopropilo no sustituidos.

Los derivados descritos aquí incluyen derivados en el que uno o ambos de los dobles enlaces se reemplaza con un (monoalquil o dialquil no sustituido, donde alquil puede ser sustituido o no sustituido, y es preferentemente metilo) grupo ciclopropilo.

La síntesis de metilo, dimetilo o derivados de ciclopropano no sustituidos es bien conocida por aquellos expertos en la técnica, e involucra, por ejemplo, la reacción de bromoformo para formar el derivado de dibromociclopropano, seguido por la reacción estequiométrica con litio de metilo.

Estos procedimientos simples producen derivados con perfiles de aroma cercanos a los aromas químicos compuestos "Madre" y que ellos mismos. Más adelante, por reemplazo de los enlaces dobles, los derivados tienen potencia mayor que el ácido y estabilidad de la lejía ya que el aspecto inestable, concretamente el enlace doble, han sido retirados.

Los mismos se aplican para anillos de tirano (TH), no cuenta con la mezcla de los reemplazos de dobles enlaces $\text{C} = \text{C}$ y esteroisómeros, lo que genera 9 moléculas posibles solamente desde citral, todo fácilmente accesible en uno o dos pasos de síntesis desde citral por procesos bien conocido en la técnica, tales como:

Reemplazo de Ciclopropanilo: La ciclopropanación de *Simmons - Smith* del aldehído o el alcohol correspondiente, seguido por la oxidación de periodinano y por último dar el aldehído¹¹ *Libro de texto Práctica de Química Orgánica Vogel* 5^{ta} edición (1989) pp 1106-1108.

Los aromas químicos incluyen uno o más dobles enlaces que pueden ser convertidos en (metil o dimetil, no sustituido) ciclopropilo, o derivado de tirano.

Este método es inmediatamente aplicable a algunas otras clases de aromatizantes de acuerdo al incremento de su potencia. Los siguientes ejemplos significan una clase de aromatizante, no una sola molécula.

En cada caso de dobles enlaces $\text{C} = \text{C}$ puede ser sustituido con CP, OX o TH para producir aromatizantes más fuertes con perfiles de aroma similares. El óxido de rosa es un floral, ionona un arboleda de violetas, damascona con olor a fruta, sandanol arboleda de sándalo, limoneno arboleda de cítricos, velvione de un almizcle, linalool de una arboleda floral y de oxalato de etil - citronelilo un almizcle. Los gráficos para cuatro de estos compuestos con CP, OX y sustituciones de TH son mostrados en la Figura 1a - d, donde Figura 1a muestra espectros de óxido de rosa, Figura 1b indica espectros para linalool, Figura 1c muestra espectros para limoneno y Figura 1d muestra espectros para ionona. En cada caso, sustituido del CP, el OX y TH se tiene solamente un efecto menor sobre el espectro y por lo tanto sobre la calidad de aroma. Solamente los compuestos definidos en las reivindicaciones son parte de la invención.

II. Aromas químicos que pueden ser modificados usando la química descrita aquí

La tecnología descrita aquí tiene una aplicación especial para aromas químicos. Ejemplos de aromas químicos que puede ser modificado y que usan la química descrita en este son colocados en una lista, y que también se proporciona en la Figura 3, por lo cual solamente linalool es parte de la invención.

Hay algunos aromas químicos que incluyen grupos olefinico que pueden ser derivados por formación de un ene-ciclopropano, y/o la sustitución de ene-tirano. Éstos incluyen citronelal y linalool. Por lo tanto, compuestos que pueden ser usados en la presente invención como se define en la reivindicación 1. En un aspecto preferido los compuestos usados en la presente invención contienen al menos un grupo C(R)_2 , en el que al menos una R en el grupo C(R)_2 es metilo. Citronelal y linalool pueden ser modificados como se describe aquí, en el que los enlaces dobles pueden ser convertidos (metil o dimetil, no sustituido) derivados ciclopropilo sin modificar significativamente el perfil de aroma.

Por lo tanto, compuestos que pueden ser usados en la presente invención son definidos en reivindicación 1. En un aspecto preferido los compuestos usados en la invención contienen al menos un grupo C(R)_2 , en el que por lo menos uno en el grupo C(R)_2 es metilo.

III. Artículos de fabricación incluyendo derivados de aceites esenciales

Los derivados descritos aquí pueden ser incluidos en prácticamente cualquier artículo de fabricación que puede incluir los aromas químicos u otros "compuestos Madres" del que son obtenidos. Los ejemplos incluyen blanqueadores, detergentes, saborizantes y las fragancias, bebidas, incluyendo bebidas alcohólicas, y semejante. Los derivados pueden ser usados en aplicaciones como jabones, champúes, desodorantes de cuerpo y antitranspirantes, detergentes

sólidos o líquidos para tratar tejidos, suavizadores de tela, composiciones de detergente y/o todo propósito para limpiar platos o varias superficies, tanto para doméstico como uso industrial. Por supuesto, el uso de los compuestos no está limitado a los productos mencionado anteriormente, cuando ellos son usados en otros usos corrientes en perfumería, particularmente perfumando los jabones, geles de ducha, productos de higiene o de cuidado del pelo, también como

desodorantes de cuerpo, ambientadores y preparaciones cosméticas, e incluso en perfumería fina, particularmente en perfumes y colonias. Estos usos son descritos con más detalle abajo.

Composiciones de perfume

Los compuestos pueden ser usado como ingredientes perfumados, como compuestos simples o como una mezcla de estos, preferentemente en un rango de al menos aproximadamente 30% en peso de la composición del perfume, más preferentemente en el rango de al menos aproximadamente 60% en peso de la composición. Los compuestos pueden ser usados en su estado puro o como mezclas, sin componentes adicionales. Las características olfativas de los compuestos individuales están también presentes en las mezclas de estos, y las mezclas de estos compuestos pueden ser usados como ingredientes perfumados. Estos podrían ser particularmente ventajosos donde la separación y/o pasos de purificación pueden ser evitados usando mezclas compuestas.

En todas aplicaciones citadas, los derivados pueden ser usados solos o en mezcla con el otro ingrediente perfumado, adyuvantes y solventes de uso corriente en la técnica. La naturaleza y la variedad de estos coingredientes no requieren una descripción más detallada aquí, que por otra parte sería exhaustiva, y una persona experta en la técnica podrá ser capaz de seleccionar a través de sus conocimientos generales y como una función de la naturaleza del producto estar perfumado y del efecto olfativo deseado.

Estos ingredientes que perfuman típicamente pertenecen a clases químicas tan variadas como los alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, acetatos, nitritos, hidrocarburos de terpeno, azufre y compuestos heterocíclico que contienen nitrógeno, tanto como aromas químicos de o origen natural ó sintéticos. Un número grande de estos ingredientes descritos en libros de texto de referencia como el libro de *S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969*, Montclair, N.J., USA, el contenido por este medio constituye por referencia en su totalidad, o en sus versiones más recientes, o en otras obras de naturaleza similar.

Las proporciones en las que los derivados pueden ser incluidos en varios productos varían dentro de un rango grande de valores. Éstos valores dependen de la naturaleza del artículo o el producto que uno desea perfumar y al efecto aroma buscado, también como la naturaleza del co-ingredientes en una composición dada cuando los compuestos son usados en mezcla con co-ingredientes perfumados, solventes o adyuvantes de uso corriente en la técnica.

Como ejemplo, los derivados están típicamente presentes en las concentraciones entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10%, o aún más, por el peso de estos compuestos en comparación con el peso la composición perfumante en la que son incluidos. Concentraciones distantes más bajo que aquellas mencionadas arriba pueden ser usadas cuando los compuestos son directamente aplicados para perfumar varios productos del consumidor citados de antemano.

Los compuestos son relativamente estables típicamente agresivos en la media para perfumes. Por lo tanto, pueden ser usados en detergentes que contienen decolorantes y activadores como, por ejemplo, tetraacetililenodiamina (TAED), hipohalitos, en especial hipoclorito, agentes decolorantes peroxigenados como, por ejemplo, perboratos, etcétera. Los compuestos también pueden ser usados en desodorantes de cuerpo y antitranspirantes, por ejemplo, aquellos que contienen sales de aluminio. Estas realizaciones son descritas con más detalle abajo.

Ingredientes de Detergentes convencionales

Además de los derivados descritos aquí, las composiciones aquí incluyen un agente tensoactivo detergente y opcional, uno o más ingredientes adicionales de detergente, incluyen materiales para ayudar o aumentar el rendimiento limpiador, el tratamiento del sustrato a ser limpiado, o modificar la estética del composición de detergente (por ej. perfumes, colorantes, tinturas, etcétera). Los siguiente son ejemplos ilustrativos de agentes tensoactivos de detergente y otros ingredientes de detergente.

Surfactantes detergentes no limitados a los ejemplos de surfactantes detergentes sintético útiles aquí típicamente a niveles desde 0,5% hasta 90%, en peso, incluye los sulfonatos alquil benceno convencionales C_{11-18} ("LAS") y alquil sulfatos C_{10-20} de cadena ramificada primaria y aleatoria ("AS"), alquil sulfatos de C_{10-18} secundario (2,3) de formula $CH_3-(CH_2)_x (CH(CH_3)OSO_3 - M^+)$ y $CH_3(CH_2)_y (CH(CH_2CH_2)OSO_3 - M^+)$ en el que "x" y "y" son números enteros y en el que cada x y (y+1) son por lo menos 7, preferentemente por lo menos sobre 9, and M es un catión de agua solubilizada, especialmente sodio, sulfatos no saturados tales como sulfato de oleilo, los alquil sulfatos alcoxi C_{10-18} ("AEx S"; especialmente EO 1-7 etoxi sulfatos), alquil carboxilatos alcoxi C_{10-18} (especialmente de EO 1-5 etoxicarboxilatos), los éteres glicerol C_{10-18} , los alquil poliglicósidos C_{10-18} y sus correspondientes sulfatos poliglicósidos y ésteres de ácidos grasos alfa-sulfonados C_{12-18} . Si se desean, agentes tensoactivos anfotéricos no iónico convencional como los etoxilatos de alquilo de C_{12-18} ("AE") incluyendo las llamadas cimas estrechas así como los etoxilatos de alquilo y los alquil fenol alcoxilato de C_{6-12} (especialmente etoxilato y etoxi mezclado con propoxilatos), sulfobetainos y betainos de C_{12-18} ("Sultona"), óxidos de amina de C_{10-18} , y semejante, también en general pueden ser incluidos en

ES 2 274 985 T3

las composiciones. La amida de ácido graso polihidroxi de N -alquilo de C₁₀₋₁₈ también puede ser usada. Los ejemplos típicos incluyen los N - metilglucamidas de C₁₂₋₁₈. Ver WO 9,206,154. Otros agentes tensoactivos derivados de azúcar incluyen amidas de ácido graso de N - alcoxi polihidroxi, como el N - (3 - metoxipropilo) glucamida de C₁₀₋₁₈. El N - propilo a través de N - hexilo glucamidas de C₁₂₋₁₈ puede ser usado para baja espuma. Jabones convencionales Q₁₀₋₂₀ pueden ser usados también, Sin embargo los detergentes sintéticos son preferidos. Si se desea alta espuma, jabones de cadena ramificada de C₁₀₋₁₆ puede ser usado. Las mezclas de agentes tensoactivos aniónico y no iónico son especialmente útiles. Los otros agentes tensoactivos útiles convencionales son listados en textos. Ver también Patente de los EE.UU. No. 3,664,961, Norris, emitida 23 de mayo de 1972.

10 Composiciones preferidas incluyen solamente detergentes sintéticos que tienen un nivel de detergente de aproximadamente 0,5% a 50%. Los compuestos que contienen preferentemente jabón contienen desde 10% hasta aproximadamente 90% de jabón.

15 Aunque la composición de detergente de aquí pueden consistir de solamente un agente tensoactivo detergente y profesional y pro-fragancia, dichas composiciones contienen otros ingredientes comúnmente usados preferentemente en productos de detergente.

Aditivos de detergentes

20 Aditivos de detergente pueden opcionalmente ser incluidos en estas composiciones para ayudar a controlar la dureza mineral. Aditivos tanto inorgánicos como orgánicos pueden ser usados. Los aditivos son usados típicamente en las composiciones de lavado de ropa para ayudar en la eliminación de partículas enmugrecidas.

25 El nivel del aditivo puede variar ampliamente dependiendo del uso final de la composición y su forma física deseada. En el presente, los compuestos típicamente constan al menos de aproximadamente de 1% del aditivo. Formulaciones líquidas típicamente contienen aproximadamente 5% a 50%, más típico aproximadamente 5% a 30%, en peso, del aditivo de detergente. Las formulaciones granulares contienen más típico aproximadamente de 10% a 80%, en peso, del aditivo de detergente. Niveles altos o más bajo de aditivo, sin embargo, no significan que están excluidos.

30 Aditivos de detergente Inorgánicos incluyen, pero no están limitados a aditivos de fosfato como, el metal alcalino, amonio y sales polifosfatos de alanolamonio de (ejemplificado por los tripolifosfatos, lo pirofosfatos, y los fosfatos meta poliméricos cristalino), fosfonatos, y ácido de fítico, y aditivos no fosforados como silicatos, carbonatos (incluyendo bicarbonatos y sesquicarbonatos), sulfatos, y aluminosilicatos. Los aditivos de fosfato son requeridos en algunos locales.

35 Aditivos orgánicos apropiados para el uso aquí incluyen a aditivos de policarboxilato como se revela en Patente de los EE.UU. No. 3,308,067, *Diehl* 7 de marzo de 1967; Patente de los EE.UU. No. 4,144,226, *Crutchfield* emitida 13 de marzo de 1979 y Patente de los EE.UU. No. 4,246,495, *Crutchfield*, emitida 27 de marzo de 1979.

Agentes de eliminación de mugre

Agentes eliminadores de mugre son usados convenientemente en detergentes para lavandería en la presente invención. Los agentes eliminadores de mugre apropiados incluyen aquellos de la Patente de los EE.UU. No. 4,968,451, *J J Scheibel y a E. P. Gosselink*, emitida 6 de noviembre de 1990: tales oligómeros de esteres pueden ser preparados por (a) alcohol de alilo etoxilado, (b) reaccionar el producto de (a) con tereftalato de dimetilo ("DMT") y 1,2 - propilenglicol ("PG") en un procedimiento de oligomerización de transesterificación en dos etapas y (c) reaccionar el producto de (b) con metabisulfito de sodio en el agua; finalmente el capsular con poliésteres 1,2 tereftalato de polioxietileno/propileno no iónicos de la Patente de los EE.UU. No. 4,711,730, *Gosselink y col.*, emitida 8 de diciembre del 1987, como por ejemplo aquellos producidos por transesterificación/oligomerización de poli(etilenglicol) éter de metilo, DMT, PG y poli(etilenglicol) ("PEG"); esteres oligoméricos parcial y completamente aniónicos finalmente capsulados por Patente de los EE.UU. No. 4,721,580, 26 de enero de 1988 por *Gosselink*, como oligómeros de etilenglicol ("EG"), PG, DMT y 3,6-dioxa-8-hidroxiocetanosulfonato de sodio; compuestos de poliéster oligoméricos no iónico capsulado limitados por Patente de los EE.UU. No. 4,702,857, 27 de octubre de 1987 *Gosselink*, producido desde DMT, PEG encapsulado, EG y/o PG, y una combinación de DMT, EG y/o PG, PEG encapsulado y dimetil 5 - sulfoisofthalato de sodio, PEG encapsulado y EG y/o PG, y el aniónico, sulfoarilo especialmente ester tereftalato finalmente encapsulado, de la Patente de los EE.UU. No. 4,877,896, 31 de octubre de 1989 para Maldonado, *Gosselink y col.*, siendo por último característico de SRA, útil tanto en lavandería como productos acondicionadores, un ejemplo esta en una composición de ester hecha desde sal monosódica del ácido sulfobenzoico, PG y DMT opcionalmente pero preferentemente por otro lado consta de PEG, por ej. PEG 3400. Otro agente limpiador de mugre preferido es un sulfonato encapsulado descrito en Patente de los EE.UU. No. 5,415,807.

60

Otros ingredientes opcionales

65 Las composiciones que aquí pueden contener otros ingredientes tales como enzimas, blanqueadores, agentes suavizantes, inhibidores de transferencia de tinte, supresores de espumas de jabón, y agentes quelantes, todos conocido dentro de la técnica.

ES 2 274 985 T3

Para propósitos de composiciones de detergentes definidas en la presente invención, el pH de la composición de detergente en el que se mide a la concentración de 1% del detergente en el agua destilada a 20°C. Las composiciones del detergente de aquí tiene un pH de aproximadamente 7,1 aproximadamente a 13, más típico de aproximadamente 7,5 hasta 9,5 para detergentes líquidos, para detergentes granulares es de aproximadamente 8 hasta 12.

Formulación con detergentes con o sin materiales de Perfumería convencional

Mientras los derivados descritos hasta aquí pueden ser usados solos o mezclados simplemente con ingredientes de detergentes esenciales, más agentes tensoactivos notables, también pueden ser combinados convenientemente en las formulaciones de tres partes que combinan (a) un detergente con no fragancia que la base con que contiene uno o más detergentes sintéticos y (b) uno o más de los derivados descritos en este punto. En una realización, ambos aldehídos y acetales están presentes, de forma que los aldehídos proporcionan un empaque deseable y en el uso la fragancia (tiempo de lavado) mientras que los acetales proporcionan una fragancia de un período largo para la fabricación de telas de tejido lavadas.

En las formulaciones con los detergentes presentes, la fragancia formulada completa puede estar preparada usando numerosos ingredientes aromatizantes conocidos de origen natural o sintético. El rango de sustancias naturales que pueden abarcar componentes no solo fácilmente volátiles, pero también moderadamente volátiles y suavemente volátiles y los sintéticos que pueden incluir representantes de prácticamente todas las clases de sustancias de fragancia, como sera evidente desde la compilación ilustrativa siguiente: productos naturales, tales como arboles de musgos absolutos, aceite de albacá, aceites de frutos de cítricos (tales como aceite de bergamota, aceite de mandarina, etc), mastix absoluto, aceite de arrayán, aceite de palmarosa, aceite de matojo *patchouli*, aceite de *petitgrain* Paraguay, aceite de ajeno, Alcoholes, tales como: farnesol, geraniol, linalool, nerol, alcohol feniletilo, rodinol, alcohol cinámico, aldehídos tales como: citral, Helional.TM., Alfaxial-cinamaldehído, hidroxicitronelal, Lilial. TM. (p-terc-butil-alfa-metil-dihidrocinnamaldehído), metilalnil acetaldehído, cetonas tales como: aliloionona, alfa-ionona, beta-ionona, isoraldein (isometilo-alfa-ionona), metiloionona, esteres tales como: fenoxiacetato de alilo, salicilato de bencilo, propionato de cinamilo, acetato de citronelilo, etoxolato de citronelilo, acetato de decilo, acetato de dimetilbencilcarbinilo, butirato de dimetilbencilcarbinilo, acetoacetato etilo, acetilacetato de etilo, isobutirato hexenilo, acetato de linalilo, dihidrojasmonato de metilo, acetato de stiralilo, acetato de vetiverilo, etc., lactonas, tales como: gamma-undecalactona, varios componentes a menudo usado en perfumería, tales como cetonas de almizcle, indol, p-metano-8-tiol-3-ona, y metileugenol. Igualmente, cualquier fragante convencional acetal o cetal conocido en el la técnica puede ser adicionado a la presente composición como un componente opcional del perfume formulado convencional (c). Tales fragantes convencionales acetal y cetal incluyen el bien conocido acetal y cetal de metilo y etilo, tan bien como acetal o cetal sobre la base de benzaldehído, aquellos que constan de mitad de feniletilo, o de especialidades más recientemente inventadas como las descritas en la patente de Estados Unidos titulada "*Acetals and Ketals of Oxo - Tetralins and Oxo - Indanes*", ver en la Patente de los EE.UU. No. 5,084,440, hecha pública el 28 de enero de 1992, destinada a Givaudan Corp. Por supuesto, otra especialidad reciente de fibra sintética puede ser incluida en las composiciones del perfume para detergentes formulados completamente. Éstos incluyen los éteres de enol de alquilo sustituidos de oxo tetralina y de oxo indana como se describe en Patente de los EE.UU. No. 5,332,725, julio 26, 1994, atribuida a Givaudan; o Bases Schiff como se describe en Patente de los EE.UU. No. 5,264,615, 9 de diciembre de 1991, atribuido a Givaudan. Es preferido que el material fragante se adicione por separado de las fragancias convencionales a las composiciones de detergente de la invención.

Formulación con compuestos de liberación de fragancia con otro propósito especial

Detergentes que incluyen los derivados descritos aquí podrían, si se desean, contener otros compuestos conocidos teniendo la capacidad de aumentar considerablemente la fragancia. Tales compuestos incluyen, pero no están limitados a, los alcóxidos de aluminio como diferanilato de isobutilaluminio revelado en Patente de los EE.UU. No. 4,055,634; o los conocidos esteres o oligoésteres titanato y zirconato de materiales fragantes como se revelan en Patente de los EE.UU. No. 3,947,574, y Patente de los EE.UU. No. 3,779,932, los contenido de cada una es incluido por este medio en la referencia completa. Cuando se usa tal organoaluminio, organotitanio o derivados de organozinc, pueden ser incluidos en las presentes formulaciones a sus niveles conocidos de la técnica.

Composición de las bebidas

Los saborizantes mejorados descritos aquí pueden ser incorporados en las bebidas y dar varios saborizantes a las bebidas. El sabor preferido es limón, pero sabores adicionales incluyen el rosa, la canela, la lima, y otros semejantes. La composición de la bebida puede ser una composición de bebida gaseosa, y también puede ser café, té, bebida diaria, trago de jugos de frutas, trago de naranja, tragos de lima - limón, cerveza, malteada, u otras bebida saborizadas. Las bebidas pueden estar en la forma fluida o en polvo.

Las composiciones de bebidas también pueden incluir uno o más agentes saborizantes colorantes artificiales; aditivos de vitamina; conservantes; aditivos de cafeína; agua; acidulantes; espesantes; agentes tampones; emulsionadores; y/o concentrados de jugo de fruta.

Colorantes artificiales pueden ser usados incluyen el color caramelo, amarillo 6 y amarillo 5. Los aditivos de vitamina útiles incluyen vitamina B2, vitamina B6, vitamina B12, vitamina C (ácido ascórbico), niacina, ácido pantoténico, biotina y el ácido fólico. Los conservantes apropiados incluyen benzoato de sodio o potasio. Las sales que

ES 2 274 985 T3

pueden ser usadas incluyen sodio, potasio y cloruro de magnesio. Los emulsionantes por ejemplo son goma arábica y goma de pureza, y un espesante útil es pectina. Acidulantes apropiados incluyen ácido cítrico, fosfórico y málico, y los agentes tampones incluyen citrato de sodio y citrato de potasio.

5 En una realización, la bebida es una bebida gaseosa carbonatada. El pH es en general aproximadamente 2,8 y ingredientes siguientes pueden ser usados para hacer el jarabe de estas composiciones: concentrado de sabores, incluyen uno o más de los derivados descritos hasta aquí (22,22 mL) el ácido fosfórico 80% (5,55 g), el ácido Cítrico (0,267 g), cafeína (1,24 g), edulcorante artificial, azúcar o jarabe de maíz (saborear, dependiendo del edulcorante verdadero) y Citrato de potasio (4,07 g). La composición de la bebida puede estar preparada, por ejemplo, mezclando el jarabe
10 precedente con el agua gaseosa en una proporción de jarabe 50 mL a 250 mL de agua gaseosa.

En otra realización, la bebida es una cerveza o bebida malteada. Los saborizantes preferidos para cerveza y bebida malteada incluyen limón, lima, y limón - lima. Ventajosamente, los saborizantes incluyen derivados del citral en los que uno de ambos enlaces dobles se reemplaza con un grupo de ciclopropano, donde los grupos de ciclopropano
15 pueden ser no sustituidos, por separado, o incluir uno o dos alquilo o grupos de alquilo sustituido, preferentemente grupos de metilo. La cantidad de saborizante puede se ajustada de acuerdo al gusto.

Productos de Liberación oral controlada

20 Aquí también pueden ser preparadas comida sazónada y composiciones farmacéuticas que incluyen uno o más de los derivados descritos. Los derivados pueden ser incluidos en productos alimenticios convencionales usando técnicas bien conocidas para aquellos expertos de la técnica. Por otra parte, los derivados pueden ser incluidos dentro de partículas poliméricas, que pueden ser dispersados dentro y/o sobre una superficie de material de sustrato en forma oral, que es generalmente un sólido o o un semi-sólido. Cuando usamos una composición masticable en el que los
25 derivados pueden ser liberados de forma oral el material de matriz polimérica y como la composición se masca y tiene en la boca, por lo tanto se prolonga el sabor de la composición. En el caso de polvos deshidratados y preparados, el sabor puede hacerse disponible cuando el producto se consume o es dado a conocer en el material de la matriz cuando la composición se procesa posteriormente. Cuando dos sabores son combinados con las partículas poliméricas, las respectivas cantidades de los aditivos pueden ser seleccionados para suministrar liberación simultánea y agotamiento
30 de los compuestos.

En una realización, la composición saborizada incluye una forma oral del material de matriz que se libera, una pluralidad de partículas poliméricas insolubles en agua dispersadas en la forma oral del material de matriz liberada, donde las partículas poliméricas por separado definen redes de poros internos que no son degradable en la zona
35 digestiva; y uno o más derivados como se describe que se atrapa dentro de las redes de poros internos. Los derivados son liberados cuando la matriz es mascada, disuelto en la boca, o pasar por el procesamiento adicional selecciona el grupo que contiene de una adición líquida, mezclando en seco, agitando, mezclando, calentando. El material de matriz liberado de forma oral puede ser seleccionado del grupo que contiene gomas, materiales de látex, azúcar cristalizado, azúcar amorfas, dulce de caramelo, turrón, mermeladas, jaleas, pastas, polvos, emulsión seca, mezcla de preparados
40 de comida deshidratados, masa horneada, mezclada, masa, tabletas y pastillas.

Goma de mascar

Una base de goma insípida puede ser combinada con un citral u otro derivado apropiado como se describe aquí a una concentración de sabor deseada. Típicamente, un mezclador de cuchilla es calentado sobre 110°F, la base de goma
45 es precalentada con el propósito de que se ablande, y la base de goma luego se adiciona al mezclador y permite la mezcla durante aproximadamente 30 segundos. El derivado saborizado es luego adicionado al mezclador y luego se mezcla por una cantidad apropiada de tiempo. La goma puede ser retirada desde el mezclador y luego laminado en un grosor se pega sobre papel parafinado mientras se atempera.

50

Formulaciones de liberación controlada

En una realización, los derivados descritos aquí son incluidos en un sistema que puede liberar una fragancia en una manera controlada. Éstos incluyen sustratos como son: ambientadores, detergentes de lavandería, suavizadores,
55 aromatizantes, lociones, y otros artículos domésticos. Las fragancias son en general uno o más derivados de químicos aromáticos. Las descritas en la presente hasta aquí, en cantidades diferentes. Patente de los EE.UU. No. 4,587,129, los contenido se incluyen en la presente por referencia, en su totalidad, describe artículos de un método de preparación de geles que contienen hasta 90% en peso de la fragancia o los aceites de perfume. Los geles son preparados de un polímero que tiene un hidroxí (alcoxi bajos) 2-alqueneoato, un hidroxí (alcoxi bajos) 2-alquil-alqueneoato, o
60 un poli hidroxí (alcoxi bajo) alquil bajo de 2-alqueneoato y un agente entrecruzado polietilénicamente no saturado. Estos materiales tienen propiedades de liberación ininterrumpidas y lentas, es decir, Dan a conocer el componente de fragancia continuamente durante un período de tiempo largo. Ventajosamente, todos o una parte de aquellos derivados que incluyen un grupo de aldehído pueden ser modificados para incluir un grupo acetal, que puede provocar que las formulaciones liberen la fragancia durante un período de tiempo como los hidrolizados de acetal para formar
65 compuestos de aldehídos.

REIVINDICACIONES

1. El uso, como saborizante o fragancia, de un compuesto obtenido por un proceso el que comprende reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en material de partida seleccionado desde citrónelol y linalool por un anillo de tres miembros, en el que uno de los tres miembros del anillo incluyen los dos carbonos del doble enlace y un átomo de azufre o un grupo $C(R)_2$ en el que cada R por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y en el que los sustituyentes son seleccionados entre los grupos que contienen halo, hidroxil, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el compuesto contiene al menos en uno de los tres miembros del anillo un átomo de azufre.
4. El uso de un derivado no sustituido, metil ó dimetil ciclopropilo de citrónelol o linalool como un saborizante y/o una fragancia.
5. Uso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 de una composición que contiene un ingrediente perfumado, un disolvente, o un adyuvante de uso corriente en el arte de la perfumería.
6. El uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto definido en las reivindicaciones 1 a 4 esta presente en una cantidad de al menos 30% en peso.
7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto definido en las reivindicaciones de 1 a 4 esta presente en una cantidad de al menos 60% en peso.
8. Un artículo perfumado que contiene un compuesto obtenido por un proceso que comprende el reemplazar al menos un carbono del enlace doble carbono - carbono en el material de partida seleccionado de citrónelol y linalool por uno de los tres miembros del anillo, en el que los tres miembros del anillo incluyen los dos carbonos del enlace doble y un átomo de azufre o un grupo $C(R)_2$ en el que cada R es por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y en el que los sustituyentes son seleccionados entre los grupos que contienen halo, hidroxil, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.
9. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.
10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto contiene al menos uno de los tres miembros del anillo y contiene un átomo de azufre.
11. Un artículo perfumado que contiene un derivado no sustituido, metil ó dimetil ciclopropilo de citrónelol o linalool.
12. Un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a la 11 que contiene un ingrediente perfumado, un disolvente, o un adyuvante de uso corriente en el arte de perfumería.
13. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto definido en las reivindicaciones 8 a 11 esta presente en una cantidad de al menos 30% en peso.
14. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el compuesto definido en las reivindicaciones 8 a 11 está presente en una cantidad de al menos 60% en peso.
15. Un artículo perfumado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en forma de un perfume o colonia, un jabón, un gel de ducha ó baño, un champú u otro producto de cuidado para pelo, una preparación cosmética, un desodorante de cuerpo o antitranspirante, un ambientador, un detergente de ropa ó suavizador o un limpiador para todo propósito casero.
16. Un desodorante de cuerpo o antitranspirante de acuerdo con la reivindicación 15.
17. Un detergente que contiene un compuesto obtenido por un proceso que comprende el reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en material de partida seleccionado de citrónelol y linalool por uno de los tres miembros del anillo, en el que los tres miembros del anillo incluyen los dos carbonos del enlace doble y un átomo de azufre o un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo en el que cada R es por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y en el que los sustituyentes son seleccionados del grupo que contienen halo, hidroxil, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.

ES 2 274 985 T3

18. Un detergente de acuerdo con la reivindicación 17 en el que el compuesto contiene al menos un $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.

5 19. Un detergente de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el compuesto que contiene al menos uno de los tres miembros del anillo contiene un átomo de azufre.

20. Un detergente que contiene un derivado ciclopropilo no sustituido, metil ó dimetil de citronelol o linalool.

10 21. Una composición blanqueadora que contiene un compuesto obtenido por un proceso que comprende el reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en material de partida seleccionado de citronelol y linalool por un anillo de tres miembros, en el que el anillo de tres miembros incluye los dos carbonos del enlace doble y un átomo de azufre grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo en el que cada R es por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y en el que los sustituyentes son seleccionados entre grupos que contienen halo, hidroxi, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.

22. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 21 en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos uno de R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.

20 23. Una composición blanqueadora de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el compuesto que contiene al menos un anillo de tres miembros comprende un átomo de azufre.

24. Una composición blanqueadora que contiene un derivado ciclopropilo no sustituido, metil ó dimetil de citronelol o linalool.

25 25. Una bebida que contiene un compuesto obtenido por un proceso que comprende el reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en material de partida seleccionado de citronelol y linalool por un anillo de tres miembros, en el que el anillo de tres miembros incluye los dos carbonos del enlace doble y un átomo de azufre o un grupo en el que cada R es por separado H, H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y en el que los sustituyentes son seleccionados del grupo que contiene halo, hidroxi, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.

30 26. Una bebida de acuerdo con la reivindicación 25 en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.

35 27. Una bebida de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el compuesto contiene al menos un anillo de tres miembros es un átomo de azufre.

40 28. Una bebida que contiene un derivado ciclopropilo no sustituido, metil ó dimetil de citronelol o linalool.

29. Una bebida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, en el que la bebida es seleccionada del grupo que contiene cerveza, malteada, limonada y gaseosa.

45 30. Un producto de liberación oral saborizado contiene un compuesto obtenido por un proceso, el que comprende el reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en el material de partida seleccionado desde citronelol y linalool por un anillo de tres miembros, en el que el anillo de tres miembros incluye los dos carbonos del enlace y un átomo de azufre o un grupo $C(R)_2$ en el que cada R es por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y los sustituyentes son seleccionados entre los grupos halo, hidroxi, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea.

50 31. Un producto de liberación oral saborizado de acuerdo con la reivindicación 30 en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.

55 32. Un producto de liberación oral saborizado de acuerdo con la reivindicación 30, en el que el compuesto contiene al menos un anillo de tres miembros que un átomo de azufre.

33. Un producto de liberación oral saborizado que contiene un derivado ciclopropilo no sustituido, metil ó dimetil de citronelol o linalool.

60 34. Un método para mejorar, aumentar, o modificar el aroma de una composición de un perfume o un artículo perfumado que contiene la adición de al menos un compuesto obtenido por un proceso el cual comprende el reemplazar al menos un enlace doble carbono - carbono en material de partida seleccionado de citronelol y linalool por un anillo de tres miembros, en el que el anillo de tres miembros incluye los dos carbonos del doble enlace y un átomo de azufre o un grupo $C(R)_2$ en el que cada R es por separado H, alquil C_{1-5} ó alquil C_{1-5} sustituido, y los sustituyentes son seleccionados entre halo, hidroxi, tiol, tioeter, amina, ácido carboxílico, ester, nitro, ciano, ácido sulfónico, urea y tiourea para la composición o el artículo.

ES 2 274 985 T3

35. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en el que el compuesto contiene al menos un grupo $C(R)_2$, en el que al menos un R en el grupo $C(R)_2$ es metilo.

5 36. Un método de acuerdo con la reivindicación 34, en el que el compuesto contiene al menos un anillo de tres miembros que contiene un átomo de azufre.

37. Un método para mejorar, aumentar, o modificar el aroma de una composición perfumada o un artículo perfumado que contiene adicionar al menos un derivado ciclopropilo no sustituido, metil ó dimetil de citronelol o linalool a la composición o al artículo.

10 38. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 37, en el que al menos un compuesto está presente en la mezcla con un ingrediente perfumado, un disolvente, o un adyuvante de uso corriente en el arte de perfumería.

15 39. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 34 a 37, en el que al menos un compuesto está presente en una cantidad de al menos 30% en peso.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1a

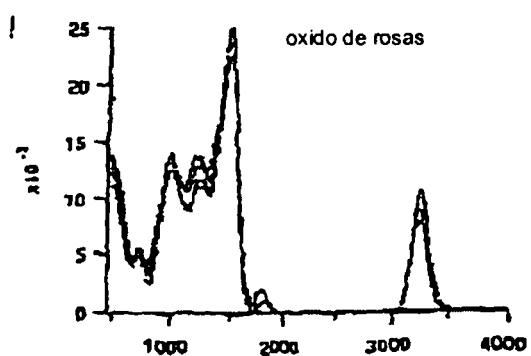


Figura 1b

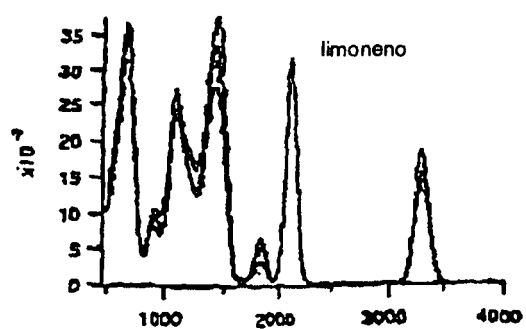
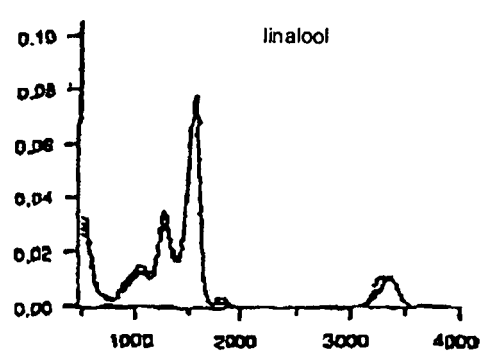


Figura 1c

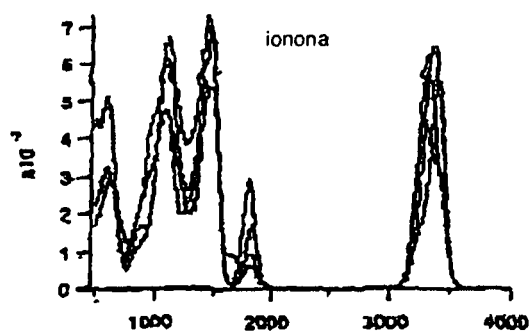


Figura 1d

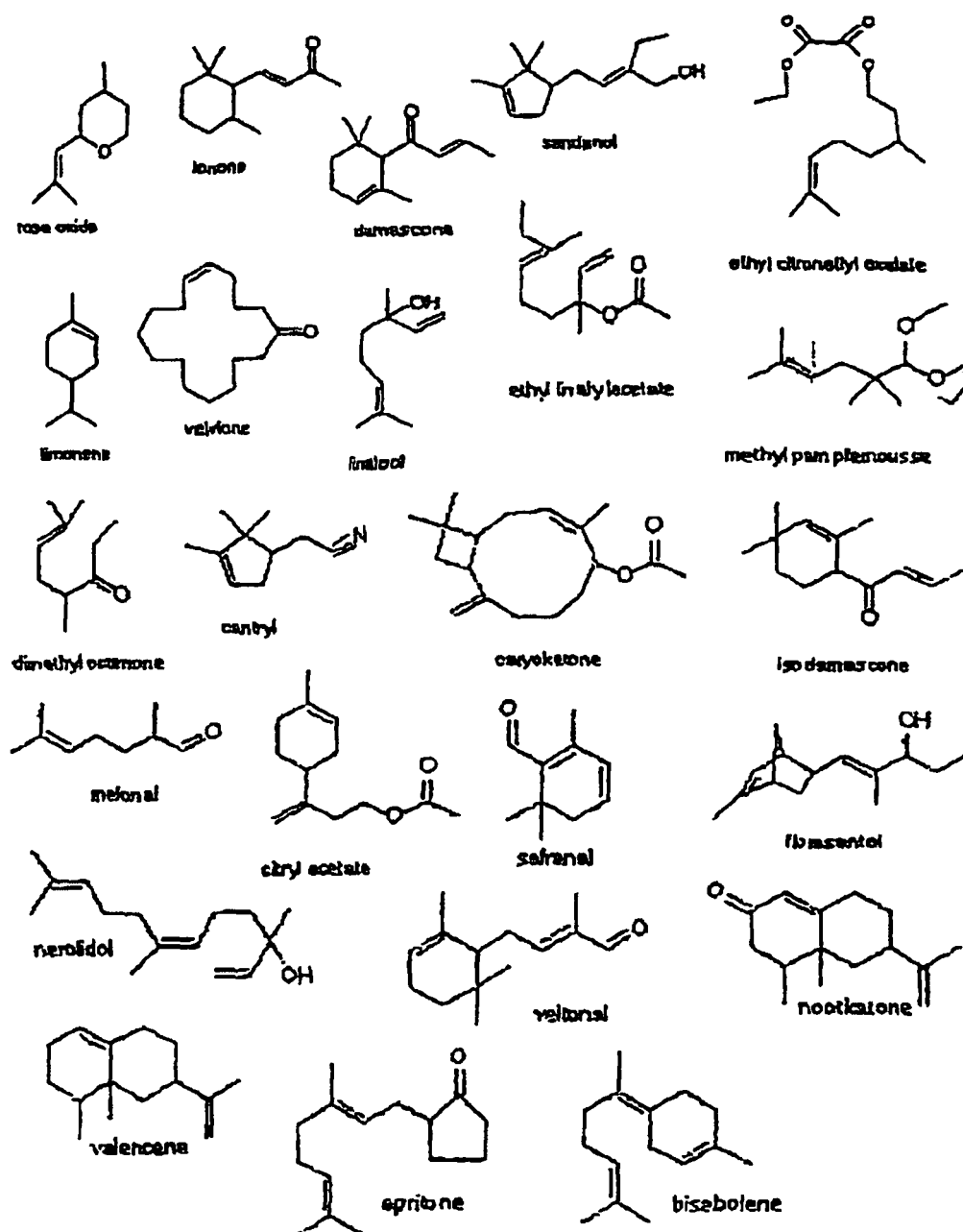


Figura 2