



CH 689 622 A5

19



CONFÉDÉRATION SUISSE

INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

11 CH 689 622 A5

51 Int. Cl.⁶: C 08 G 077/38
C 08 G 077/18
C 07 F 007/08

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

12 FASCICULE DU BREVET A5

21 Numéro de la demande: 00730/95

22 Date de dépôt: 15.03.1995

24 Brevet délivré le: 15.07.1999

45 Fascicule du brevet
publiée le: 15.07.1999

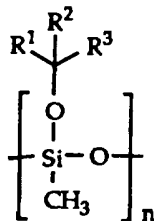
73 Titulaire(s):
Firmenich S.A.,
1, route des Jeunes, Case postale 239,
1211 Genève 8 (CH)

72 Inventeur(s):
Hubert Mimoun, Route du Stade, F-
01630 Challex (FR)

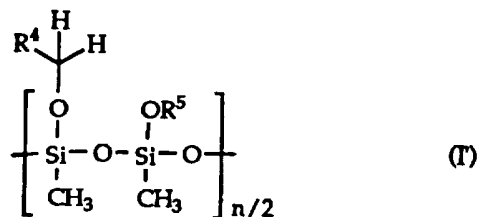
54 Polysiloxanes nouveaux, leur utilisation en parfumerie et procédé pour leur préparation.

57 Les alcools de formule $R^1R^2R^3COH$ ou R^4CH_2OH , dans lesquelles

– R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C_1 à C_{20} , ou
– l'un ou deux d'entre eux représentent un radical hydrocarboné monovalent de C_1 à C_{20} et le(s) autre(s) représentent l'hydrogène, et
– dans laquelle R^4 représente un radical hydrocarboné monovalent de C_1 à C_{20}
peuvent servir en tant que produits de départ pour la préparation de dérivés silaniques de formule



ou de formule



dans lesquelles l'indice n représente un nombre entier compris entre 1 et 100.

Les polysiloxanes obtenus peuvent être utilisés en tant qu'ingrédients parfumants actifs pour la préparation de parfums et bases parfumées concentrées et pour le parfumage de produits de consommation courants.

Les polysiloxanes de formule (I) et (I') sont préparés par réaction d'un alcool, aldéhyde, cétone, ester ou lactone avec un agent silanique en présence d'un catalyseur préparé à partir d'un sel ou complexe métallique et d'un agent réducteur.



CH 689 622 A5

Description

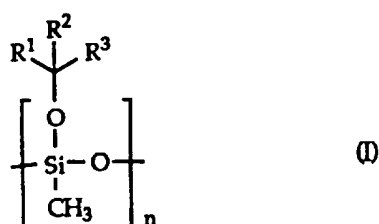
La présente invention a trait au domaine de la parfumerie et plus particulièrement elle concerne des polysiloxanes nouveaux, leur utilisation en parfumerie ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

Les compositions parfumantes ou bases parfumées concentrées sont le plus souvent constituées d'un mélange plus ou moins complexe de substances odorantes naturelles ou synthétiques de volatilité différente.

Or, l'une des propriétés souvent recherchée dans de telles compositions est la substantivité, c'est-à-dire la faculté de demeurer fixées de façon plus ou moins prolongée sur le support d'application tel celui qui pourrait être représenté par la peau, les cheveux ou le linge.

Si cette faculté existe naturellement pour des substances à poids moléculaire élevé, tels que les composés musqués ou ambrés, généralement peu volatiles, il n'en est pas de même des molécules plus légères dont la tendance à l'évaporation est beaucoup plus marquée.

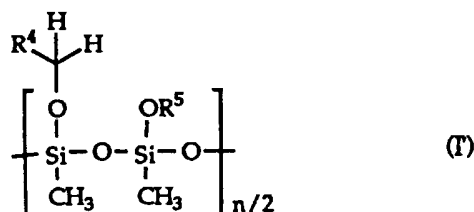
Nous avons à présent découvert que certains composés silanés, en particulier les polysiloxanes de formule



dans laquelle:

- l'indice n est un nombre entier compris entre 1 et 100, et
- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀, ou
- l'un ou deux d'entre eux représente un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀ et le(s) autre(s) représentent l'hydrogène,

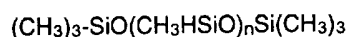
ou de formule



dans laquelle R⁴ et R⁵, identiques ou différents représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀ et l'indice n a le même sens que ci-dessus, avaient un caractère hydrophobe prononcé et ne s'hydrolysaient de ce fait que lentement en présence d'eau ou d'humidité pour libérer les alcools correspondants.

Lorsque les substituants R¹ à R⁴ représentent des radicaux hydrocarbonés dérivés d'alcools odorants de formule R¹R²R³COH ou R⁴CH₂OH, l'hydrolyse lente qui peut avoir lieu lors de la mise en contact des polysiloxanes (I) et (I') avec l'eau, par exemple lors du processus de lavage de tissus traités avec lesdits polysiloxanes, ou tout simplement avec l'humidité ambiante, provoque la libération lente et graduelle de l'alcool odorant correspondant ce qui a comme effet d'accroître considérablement le phénomène de perception olfactive dans le temps de la part de l'utilisateur. En d'autres termes on augmente la substantivité de l'alcool en question.

Il est connu que le polyméthyl-hydroxysilane (PMHS), dont la formule générale est définie ci-après

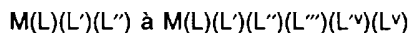


n étant un nombre entier indiquant le nombre d'unités recourantes, peut promouvoir la réduction d'aldéhydes en alcools lorsqu'il est mis en présence de catalyseurs à base d'étain [voir Nitzsche et Wick, Angew. Chem. 1957, 69, 96 et brevet US 3 061 424].

Grady et Kuivila (J. Org. Chem. 1969, 34, 2014) et Lipowitz et Bowman (Aldrichim. Acta 1973, 6, 1 et J. Org. Chem. 1975, 33, 162) ont montré que la catalyse à l'étain pour le système réducteur PMHS pouvait s'appliquer à la réduction des aldéhydes et des cétones, mais pas à celle des esters en alcools.

Le brevet US 5 220 020 décrit une méthode de préparation d'alcools par réduction de composés car-

bonylés à l'aide d'un système constitué par un agent réducteur silanique et un catalyseur métallique de formule



dans laquelle M est un métal appartenant au groupe 3, 4, 5 ou 6, un lanthanide ou un actinide, tandis que (L') à (L'') représentent l'hydrogène, un alkyle, un aryle, un silyle, un halogène, ou un reste -OR, -SR ou -NR(R') dans laquelle R et R' sont l'hydrogène, un alkyle ou un aryle. Un tel système pouvait s'appliquer à la réduction d'esters, lactones, amides et imides.

Parmi les catalyseurs préférentiels, le brevet précité mentionne l'isopropylate et l'éthylate de titane (IV), ainsi que l'isopropylate de trichlorotitane (IV).

Plus récemment Barr, Berk et Buchwald (J. Org. Chem. 1994, 59, 4323) ont montré que le complexe Cp_2TiCl_2 réduit par du butyllithium ou du bromure d'éthylmagnésium pouvait catalyser la réduction d'esters en alcools correspondants avec de bons rendements, mais cette technique requiert des réactifs catalytiques coûteux et difficiles à utiliser à grande échelle dans le cadre d'une préparation industrielle.

Notre demande de brevet internationale WO 96/12 694 décrit un procédé pour la préparation d'alcools par la réduction de la fonction carbonyle dans des substrats appartenant à la classe des aldéhydes, cétones, esters ou lactones, pouvant contenir ou non des fonctions insaturées autres que le carbonyle, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'on fait réagir le substrat carbonylé avec des quantités stoechiométriques d'un agent silanique en présence d'un catalyseur préparé à partir d'un sel ou complexe métallique et d'un agent réducteur, hydrolyse le siloxane obtenu au moyen d'un agent basique, et sépare et purifie l'alcool désiré ainsi formé.

La présente invention a trait à un procédé pour la préparation des polysiloxanes de formule (I) ou (I'), telles que définies ci-dessus, procédé qui consiste en la réaction entre un alcool de formule $R^1R^2R^3COH$ ou un aldéhyde ou une cétone de formule R^2CHO et R^2R^3CO , respectivement, ou un ester ou lactone de formule R^4COOR^5 , dans lesquelles R^1 à R^5 ont le sens indiqué ci-dessus pour les formules (I) et (I'), avec un agent silanique en présence d'un catalyseur préparé à partir d'un sel ou complexe métallique et d'un agent réducteur.

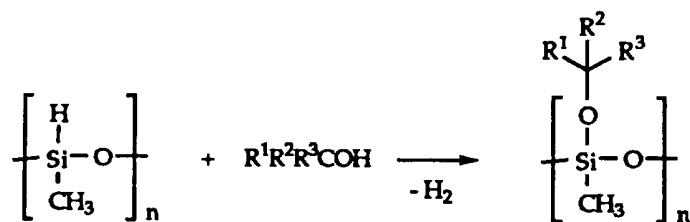
La présente invention a également pour objet les polysiloxanes nouveaux de formules générales (I) et (I').

L'invention a également trait à l'utilisation desdits composés de formules (I) ou (I') à titre d'ingrédients parfumants pour la préparation de parfums et bases parfumées et pour le parfumage de produits de consommation courants.

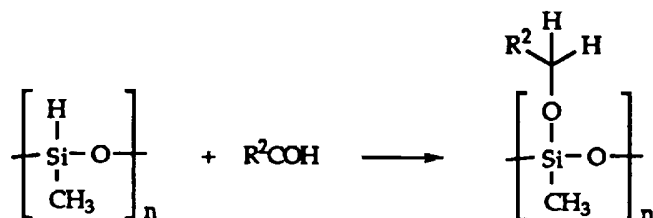
L'invention a en outre pour objet une méthode pour augmenter la substantivité olfactive d'alcools odorants de formule $R^1R^2R^3COH$ ou de formule R^4CH_2OH , la méthode étant caractérisée en ce qu'on transforme lesdits alcools en polysiloxanes de formule (I) ou (I').

La réaction qui caractérise le procédé de préparation de polysiloxanes selon l'invention peut être illustré par les schémas que voici:

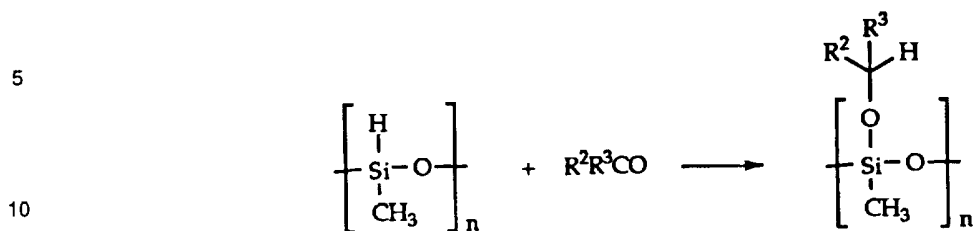
à partir d'alcools:



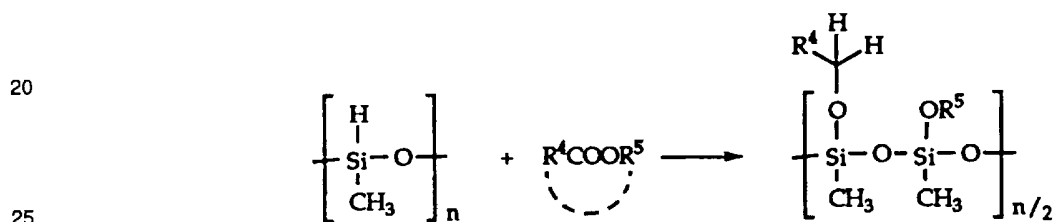
à partir d'aldéhydes:



à partir de cétones:



à partir d'esters ou lactones:



R⁴ et R⁵ pouvant être reliés entre eux par une liaison C-C [= lactones].

Le procédé de l'invention présente l'avantage d'employer des réactifs peu coûteux, dont l'emploi ne nécessite pas de précautions particulières. Nous avons également constaté que le système réducteur de l'invention ne donnait pas lieu à des prises en masse du milieu réactionnel, contrairement à ce que nous avons pu observer avec les systèmes de l'art antérieur.

A titre d'agent silanique on peut utiliser des trialkylsilanes, des dialkylsilanes, des trialkoxysilanes ou le polyméthyl-hydroxysilane (PMHS).

C'est ainsi qu'on utilisera de préférence le diméthylsilane, le diéthylsilane, le triméthoxysilane, le triéthoxysilane ou le PMHS. Ce dernier dérivé silanique est employé de préférence compte tenu de son efficacité et de sa disponibilité.

Le catalyseur selon l'invention peut être obtenu, in-situ, dans le milieu réactionnel, ou être préparé séparément à partir d'un sel ou complexe métallique de formule générale MX_n, dans laquelle M représente un métal de transition choisi parmi le zinc, le cadmium, le manganèse, le cobalt, le fer, le cuivre, le nickel, le ruthénium et le palladium, X un anion tel qu'un halogénure, un carboxylate ou un ligand anionique quelconque, et n un nombre compris entre 1 et 4. A ce titre on peut utiliser un chlorure, bromure, iodure, carbonate, isocyanate, cyanure, sulfate, phosphate, acétate, propionate, 2-éthylhexanoate, stéarate ou naphthénate de l'un des métaux précités que l'on fera réagir, afin de générer le catalyseur actif selon le procédé de l'invention, avec un réducteur tel qu'un hydrure.

A cet effet on utilisera un hydrure alcalin tel l'hydrure de lithium, de sodium ou potassium, ou un hydrure alcalino-terreux tel que l'hydrure de magnésium ou de calcium. On peut également utiliser un hydrure de bore tel que BH₃, un borohydrure métallique M⁺BH₄ (M⁺ = Li, Na, K) ou M(BH₄)₂ (M = Mg, Zn, Ca), un alkylborane R_nBH_(4-n)M (R = alkyle, n = 1 à 3, M = métal alcalin), un alcoxyborane (RO)_nBH_(4-n)M (R = alkyle, n = 1 à 3, M = métal alcalin), un hydrure d'aluminium AlH₃, AlH_nR_{3-n} (R = alkyle), MAIH₄ (M = Li, Na, K), MAIH_n(OR)_{4-n} (M = Li, Na, K), un organomagnésien de formule RMgX (R = alkyle, X = Cl, Br, I), un organolithien RLi (R = alkyle, par exemple C₁ à C₄ ou aryle).

Le catalyseur servant à la réaction peut être préparé in-situ ou séparément à partir d'un sel ou complexe métallique et d'un agent réducteur. Nous avons observé qu'il pouvait être avantageux, surtout lorsqu'on prépare le catalyseur ex-situ, de rajouter au système catalytique constitué du sel métallique et de l'agent réducteur, un ligand à même de complexer l'hydrure métallique formé et de ce fait de mieux le solubiliser en phase organique. Comme ligand on peut utiliser un éther alcool tel que le méthoxy-éthanol, ou une amine alcool telle que la diméthylaminométhanol, la diéthanolamine ou la triéthanolamine.

Selon un mode d'exécution particulier de l'invention, on peut par exemple constituer une solution catalytique stable et homogène en faisant réagir dans un solvant organique inerte, par exemple le toluène, le tétrahydrofurane ou l'éther isopropylique, un équivalent de 2-éthylhexanoate de zinc avec deux équivalents de Vitride® et un équivalent de diméthylaminoéthanol. La réaction est caractérisée par un dégagement d'hydrogène. Une fois ce dégagement terminé on obtient une solution concentrée homogène qui peut être stockée pour son emploi dans le procédé de l'invention.

La concentration du système [sel métallique + agent réducteur], exprimée en % molaire de métal par rapport au substrat, est généralement comprise entre 0,1 et 10%, de préférence entre 1 et 5%.

Le rapport molaire du réducteur par rapport au métal est par contre généralement compris entre environ 1 et 2.

Lorsque le système catalytique est préparé in-situ, on fera réagir le dérivé métallique choisi avec l'agent réducteur dans un solvant approprié. Après dégagement complet de l'hydrogène formé on introduira le substrat et on ajoutera l'agent silanique dans la solution.

Comme indiqué plus haut, un des avantages du procédé de l'invention est qu'il ne donne lieu à aucune prise en masse et qu'il est possible d'opérer en solution très concentrée en l'absence de solvant. Toutefois, afin de mieux contrôler la température de la réaction (exothermique), on préfère opérer avec un solvant.

A titre de solvant approprié on peut utiliser un éther tel que le méthylterbutyléther, le diisopropyl-éther, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, l'éthylèneglycoldiméthyléther. On peut également opérer dans un hydrocarbure aliphatique tel que l'heptane, l'éther de pétrole, l'octane, le cyclohexane, ou aromatique tel que le benzène, le toluène, le xylène ou le mésitylène.

Les substrats alcooliques ou carbonylés utilisés comme produit de départ dans le procédé de l'invention pourront être porteur ou non d'insaturations, autres que le carbonyle, par exemple des fonctions oléfiniques, acétyléniques ou de groupes nitriles lesquelles ne sont pas ou peu affectées par la réaction.

Comme exemple d'alcools odorants de formule $R^1R^2R^3COH$ pouvant servir comme produits de départ dans le procédé de la réaction peuvent être choisis parmi les innombrables dérivés alcooliques connus dans l'art pour leur propriétés odorantes. L'homme de l'art connaît de tels dérivés et une liste exhaustive serait ici difficile à dresser. Des exemples particuliers ont été cependant donnés dans la littérature (voir à cet effet S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, Montclair, N.J. USA 1969 et P. Z. Bedoukian *Perfumery and Flavoring Synthetics*, Allured Publ. Corp. Wheaton, IL 60187 USA, 1986).

On citera ici à titre d'exemple le 3Z-hexénol, le 2E-hexénol, le linalol, le citronellol, le géraniol, le 1-octén-3-ol, le 2E,6Z-nonadiénol, le 3-phényl-2-propénol, le 2-méthyl-3-phényl-2-propénol, le p-menth-1-én-8-ol, le p-menth-8-én-1-ol, le p-menth-4(8)-én-1-ol, le nérolidol, le menthanol et le phényléthanol.

Comme exemple de substrats aldéhydiques, on peut citer le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le décanal, le dodécanal, sous forme linéaire ou ramifiée. D'autres aldéhydes insaturés susceptibles de réaction sont l'acroléine, la méthacroléine, le crotonaldéhyde, le préнал, le citral, le rétinol, l'aldéhyde campholénique, l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde hexyl-cinnamique, le formyl pinane et le nopal ainsi que les aldéhydes aromatiques tels que le benzaldéhyde, l'aldéhyde cuminique, la vanilline et l'aldéhyde salicylique. Comme exemples de cétones saturées ou insaturées susceptibles de réagir avec les réducteurs silaniques selon le procédé de l'invention, on peut citer à titre non limitatif l'hexan-2-one, l'octan-2-one, la nonan-4-one, la dodécan-2-one, la méthyl vinyl cétone, l'oxyde de mésityle, l'acétophénone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la cyclododécanone, la cyclohex-1-én-3-one, l'isophorone, l'oxophorone, la carvone et le camphre.

Comme exemples non limitatifs d'esters et de lactones susceptibles de réagir avec les agents silaniques selon le procédé de l'invention, on peut citer les acétates, propionates, butyrates, isobutyrate, benzoates d'alkyle ou d'aryle, les acrylates, crotonates d'alkyle ou d'aryle, les cinnamates d'alkyle, le cis-3-hexénoate de méthyle, le sorbate de méthyle, le salicylate de méthyle, le 10-undécylénate de méthyle, l'oléate de méthyle, le linoléate de méthyle, le linolénate de méthyle ou tout mélange d'esters d'acides gras naturels, la caprolactone, la butyrolactone, la dodécalactone, le dicétène et la sclaréolide.

La température de réaction est variable et comprise entre 0°C et 150°C, selon la réactivité du substrat. Plus généralement, on opère entre environ 50°C et 110°C.

Comme indiqué plus haut, les polysiloxanes de l'invention développent des propriétés odorantes utiles lors de leur hydrolyse en milieu aqueux ou tout simplement humide et peuvent de ce fait être employés pour la préparation de parfums et bases parfumées et pour le parfumage de produits de consommation courants. Parmi ces derniers il convient de citer tout particulièrement les savons, les détergents, les adoucissants textiles, les shampooings, les désodorisants corporels ou d'air ambiant et les produits d'entretien en général.

Par le choix avisé des alcools pouvant être libérés lors de l'hydrolyse, choix déterminé par la nature des substituants R1 à R4 des polysiloxanes de l'invention, on peut donc disposer, grâce aux composés de l'invention d'ingrédients pouvant agir en tant que précurseurs d'alcools odorants actifs. De ce fait, les polysiloxanes (I) et (I') trouvent une utilisation préférentielle dans des détergents, des adoucissants textiles, des shampooings ou des savons dans lesquels ils peuvent être employés à des concentrations variées, généralement comprises entre 0,1 et 1% en poids par rapport au poids du produit parfumé. L'homme de l'art sait par expérience que de telles concentrations ne doivent pas être interprétées de manière limitative et il sera à même de choisir ces valeurs en fonction de la nature du produit à parfumer et de l'effet olfactif qu'il souhaite obtenir.

Les détergents et adoucissants textiles selon l'invention peuvent se présenter sous forme de poudres ou de solides granulaires, de barres, de pâtes ou encore de liquides, aqueux ou non-aqueux et contiennent des ingrédients courants dans ce type de produit. C'est ainsi que les détergents peuvent contenir, en plus de la lipase (voir, par exemple, EP 430 315 pour une description détaillée du type de lipases

pouvant être utilisées selon la présente invention) par exemple des composés actifs anioniques, cationiques, zwitterioniques ou non-ioniques, ainsi que des agents de remplissage, blanchissants, séquestrants et autres ingrédients d'usage courant dans les bases détergentes destinées au lavage du linge. Une description détaillée des compositions détergentes de base qui se prêtent à l'utilisation selon le procédé de l'invention est ici superflue. De nombreux exemples de telles compositions peuvent être trouvés dans l'art et notamment dans la littérature citée par exemple dans la demande de brevet européen mentionnée plus haut ou encore dans la demande de brevet européen EP 397 245. A titre d'exemple, une base détergente de ce type, à laquelle on peut ajouter de la lipase dans la concentration désirée, peut avoir la composition suivante (origine: Henkel KGaA, Düsseldorf, Allemagne):

10

Ingrédients	% en poids
15 Sulfonate linéaire de sodium alkyl benzène (longueur moyenne de la chaîne d'alcanes: (C _{11,5}))	8,0
Alcool de suif éthoxylé (14 EO)	2,9
Savon de sodium (longueur de chaîne C ₁₂₋₁₆ : 13-26%, C ₁₈₋₂₂ : 74-87%)	3,5
20 Triphosphate de sodium	43,8
Silicate de sodium (SiO ₂ : Na ₂ O = 3,3:1)	7,5
Silicate de magnésium	1,9
Carboxyméthylcellulose	1,2
25 Ethylènediaminetétraacétate de sodium	0,2
Sulfate de sodium	21,2
Eau	9,8
30 Total	100,0

Des considérations semblables s'appliquent aux bases adoucissantes textiles selon l'invention, lesquelles contiendront typiquement des ingrédients adoucissants cationiques du type de ceux cités dans EP 397 245 ou dans la littérature mentionnée dans cette référence.

35 L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades, les rendements en % molaires, et les abréviations ont le sens usuel de l'art.

Exemple 1

40 Poly[(méthoxy)(méthyl)]siloxane

Dans un ballon tricol de 1 l, on introduit 200 g de méthanol (6,25 moles), 300 ml de toluène, 2,36 g de borohydrure de sodium solide (0,25 moles), suivis de 17,8 g de 2-éthylhexanoate de zinc (0,25 moles) et on laisse agiter 15 minutes jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse. Puis on porte le milieu réactionnel à reflux à 55°. On introduit alors 406 g (6,25 moles) de polyméthyl-hydroxysilane (PMHS) en 5 h. On constate un fort dégagement d'hydrogène. Lorsque ceci cesse, on contrôle la disparition de méthanol par chromatographie gazeuse. On filtre alors la solution sur une couche de célite, puis on évapore le toluène sous vide et on obtient 535 g de poly[(méthoxy)(méthyl)]siloxane dont les caractères analytiques étaient les suivants:

50 RMN(¹H, 360 MHz, CDCl₃): 0,15(3H); 3,5(3H) δ ppm
RMN(¹³C, 360 MHz, CDCl₃): 2,5(q); 50(q) δ ppm

Exemple 2

55 Poly[(éthoxy)(méthyl)]siloxane

En opérant comme décrit précédemment et en utilisant 230 g d'éthanol (5 moles), 1,9 g de borohydrure de sodium solide (0,05 moles), 14 g de 2-éthylhexanoate de zinc (0,05 moles) et 260 g de PMHS (5 moles) on a obtenu 520 g de poly[(éthoxy)(méthyl)]siloxane.

60 RMN(¹H, 360 MHz, CDCl₃): 0,13(3H); 1,2(3H, m); 3,80(2H, m) δ ppm
RMN(¹³C, 360 MHz, CDCl₃): 2,5(q); 19(q); 58(t) δ ppm

65

Exemple 3Poly[(3,7-diméthyl-oct-6-ényloxy)(méthyl)]siloxane5 A Addition de l'alcool

Dans un ballon tricol de 250 ml, on introduit 50 g de citronellol (0,32 moles), 0,24 g de borohydrure de sodium solide (6,4 mmoles), puis 1,82 g de 2-éthylhexanoate de zinc (6,4 mmoles) et on laisse agiter 15 minutes jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 90°. On introduit alors 25 g (0,38 moles) de PMHS en 2 h et on constate un fort dégagement d'hydrogène. Lorsque ceci cesse, on contrôle la disparition de citronellol par analyse gaz chromatographique. La solution est ensuite filtrée sur célite et on obtient 69 g du siloxane désiré.

10 RMN(¹H, 360 MHz, CDCl₃): 0,13(3H); 0,9(3H); 1,16(1H, m); 1,35(2H, m); 1,58(3H, s); 1,62(2H, m); 1,68(3H, m); 1,98(2H, m); 3,75(2H, m) δ ppm

15 RMN(¹³C, 360 MHz, CDCl₃): 5-2,5(q); 17,7(q); 19,5(q); 25,5(t); 25,7(q); 29,2(d); 37,3(t); 40(t); 61(t); 124,9(d); 131,1(s) δ ppm

B Addition de l'aldéhyde

20 Dans un ballon tricol de 1000 ml, on introduit 25 g de citronellal (0,16 moles), 0,12 g de borohydrure de sodium solide (3,2 mmoles), puis 0,91 g de 2-éthylhexanoate de zinc (3,2 mmoles) et on laisse agiter 15 minutes jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène cesse. On porte le mélange à 90° et introduit alors 11,7 g (0,38 moles) de PMHS en 2 h. La disparition de citronellal est suivie par gaz chromatographie. Une fois la réaction complétée on filtre la solution sur une couche de célite, et on obtient 32 g de

25 poly[(3,7-diméthyl-oct-6-ényloxy)(méthyl)]siloxane dont les caractères spectraux sont identiques à ceux du produit obtenu par la méthode A ci-dessus.

Exemple 430 Poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane

On a procédé comme indiqué aux exemples précédents en utilisant 50 g de 3Z-hexénol (0,5 moles), 0,38 g de borohydrure de sodium solide (10 mmoles), 2,84 g de 2-éthylhexanoate de zinc (10 mmoles) et 39 g de PMHS (0,6 moles). On a ainsi obtenu 82 g de poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane dont les caractères spectraux étaient les suivants.

35 RMN(¹H, 360 MHz, CDCl₃): 0,13(3H); 0,9(3H, t); 2,02(2H, m); 2,31(2H, m); 3,7(3H, m); 5,32(1H, m); 5,45(1H, m) δ ppm

RMN(¹³C, 360 MHz, CDCl₃): 5-2,5(q); 14,3(q); 20,7(t); 30,5(t); 62,2(t); 124,6(d) 133,7(d) δ ppm

40 Exemple 5Poly[1-(3Z-hexényloxy)-3-méthoxy-1,3-diméthyl-disiloxane]

On a procédé comme indiqué aux exemples précédents en utilisant 64 g de 3Z-hexénoate de méthyle (0,5 moles), 0,38 g de borohydrure de sodium solide (10 mmoles), 78 g de PMHS (1,2 moles), 2,84 g de 2-éthylhexanoate de zinc (10 mmoles). Lorsque l'analyse gaz chromatographique indique la disparition complète du cis-3-hexénoate de méthyle, on refroidit le mélange de réaction, on filtre sur une couche de célite et on obtient 82 g de poly[1-(3Z-hexényloxy)-3-méthoxy-1,3-diméthyl-disiloxane].

45 RMN(¹H, 360 MHz, CDCl₃): 0,13(3H); 0,9(3H, t); 2,02(2H, m); 2,31(2H, m); 3,5(3H, m); 5,32(1H, m); 5,45(1H, m) δ ppm

50 RMN(¹³C, 360 MHz, CDCl₃): 5-2,5(q); 14,3(q); 20,7(t); 30,5(t); 50(t); 62,2(t); 124,6(d); 133,7(d) δ ppm

Exemples 6 à 1055 Poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane

Le produit est obtenu comme indiqué aux exemples précédents en employant 50 g de 3Z-hexénol (0,5 moles), 0,38 g de borohydrure de sodium solide (10 mmoles), 10 mmoles du 2-éthylhexanoate indiqué dans le tableau ci-dessous et 39 g de PMHS (0,6 moles).

60

65

Tableau

	Exemple	Sel métallique 2% molaire	Réducteur 2% molaire	Rendement % molaire
5	6	Fe(2-éthylhexanoate) ₂	NaBH ₄	100
	7	Co(2-éthylhexanoate) ₂	NaBH ₄	70
	8	Ni(2-éthylhexanoate) ₂	NaBH ₄	80
10	9	Mn(2-éthylhexanoate) ₂	NaBH ₄	80
	10	Cu(2-éthylhexanoate) ₂	NaBH ₄	75

Exemples 11 à 16Polysiloxanes divers

On a procédé comme indiqué aux exemples précédents par addition directe des alcools figurant au tableau donné ci-dessus et en utilisant 0,38 g de borohydrure de sodium solide (10 mmoles), 2,84 g de 2-éthylhexanoate de zinc (10 mmoles), 39 g de PMHS (0,6 moles) et 0,5 moles de l'alcool à traiter. Tous les essais ont été effectués sans solvant sauf pour l'exemple 16 (addition de menthol) dans lequel on opère en présence de 100 ml de toluène.

Tableau

Exemple	Alcool de départ	Produit	Rendement % molaire
11			100
12			95
13			98
14			97
15			95
16			85

Ci-dessous sont indiqués les caractères spectraux des produits obtenus aux exemples spécifiés:

<u>Exemple</u>	<u>RMN : ^1H, 360MHz, CDCl_3 [δ ppm]</u>
5	11 0,15(3H, m) ; 0,88(3H, t) ; 1,14(2H, m) ; 2,0(2H, m) ; 4,2(2H, m) ; 5,06(1H, m) ; 5,6(1H, m)
10	12 0,15(3H, m) ; 0,82(3H, s) ; 0,86(3H, s) ; 0,9-1,85(11H, m) ; 3,5-3,7(2H, m)
15	13 0,20(3H, m) ; 1,0(3H, s) ; 1,5(2H, m) ; 1,7(3H, m) ; 2,7(2H, m) ; 3,8(2H, m) ; 7,2-7,4(5H, m)
20	14 0,15(3H, m) ; 1,58(3H, s) ; 1,62(3H, s) ; 1,67(3H, s) ; 1,98(2H, m) ; 2,07(2H, m) ; 4,3(2H, m) ; 5,09(1H, m) ; 5,85(1H, m)
25	15 0,15(3H, m) ; 0,84(3H, s) ; 1,1-2,1(10H, m) ; 1,62(3H, s) ; 3,7(2H, m) ; 5,37(1H, m)
30	16 0,1-0,3(3H, m) ; 0,73(3H, m) ; 0,88(6H, m) ; 0,8-2,3(9H, m) ; 3,6(1H, m)
35	<u>Exemple</u> <u>RMN : ^{13}C, 360MHz, CDCl_3 [δ ppm]</u>
40	11 -2,5 – +2(q) ; 13,7(q) ; 22,3(t) ; 34,3(t) ; 63,4(t) ; 128,5(d) ; 132,2(d)
45	12 -2,5 – +2(q) ; 19,9(q) ; 20,4(q) ; 25,8(t) ; 26,1(t) ; 29,3(t) ; 29,9(t) ; 30,4(d) ; 33,0(d) ; 37,0(d) ; 40,4(d) ; 43,0(d) ; 44,3(d) ; 65,0(t)
50	13 -2,5-2(q) ; 19,5(q) ; 29,3(q) ; 33,4(t) ; 39,2(t) ; 60,7(t) ; 125,6(d) ; 142,9(s)
55	14 -5-1,6(q) ; 16,2(q) ; 17,6(q) ; 25,7(q) ; 26,5(t) ; 39,6(t) ; 59,4(t) ; 123,5(d) ; 131,5(s) ; 137,8(s)
60	15 -7-1,7(q) ; 16,28 ; 16,32(q) ; 23,5(q) ; 25,5 ; 27,1 ; 27,6 ; 29,3 ; 31,0(q) ; 33,7(d) ; 36,6(t) ; 38,8(d) ; 61,3(t) ; 121,1(d) ; 133,9(s)
65	16 -5-1,6(q) ; 16,1(q) ; 21,1(q) ; 23,0(t) ; 25,3 ; 25,4(d) ; 31,7(d) ; 34,6(t) ; 45,2(t) ; 50,2(d) ; 72,5(d)

Exemple 17**Essai sur textiles**

- 5 Plusieurs tests ont été exécutés sur des textiles, dans des conditions variées, ces textiles ayant été traités selon la méthode générale suivante.

Méthode générale de traitement des textiles

- 10 Une serviette éponge standard de 32 g a été placée dans un récipient Linitest® (origine: Hanau, Allemagne) contenant 1,3 g d'une base standard de détergent en poudre comprenant 1% en poids de lipase (Lipolase® 100T; origine: Novo Nordisk, Danemark) et 260 ml d'eau. La serviette a été lavée pendant 30 min à 40°. Elle a ensuite été sortie du récipient et rincée à l'aide de 3 x 200 ml d'eau. Par la suite on l'a immergée pendant 5 min dans 200 ml d'eau contenant 0,6 g d'une base d'adoucissant textile qui contenait 1% de composé (I) ou (I') selon l'invention ou, le cas échéant, de l'alcool correspondant. La serviette a alors été essorée sans avoir été rincée et séchée sur un fil à linge.

Cette méthode équivaut à un lavage dans une vraie machine à laver de 5 kg de linge dans environ 20 l d'eau, avec un rinçage de 4 x 20 l d'eau, l'adoucissant étant appliqué dans la dernière eau de rinçage.

- 20 La base adoucissante textile utilisée avait la composition suivante:

Ingrédients	% en poids
Arquad 2 HT ¹⁾ (75%)	5,00
Formalin (40%)	0,20
Eau déminéralisée	94,69
Colorant ²⁾	0,11
Total	100,00
1) origine: Akzo, Hollande	
2) Colanyl Blau AT/sol. à 10%; origine. Hoechst, Allemagne	

- 35 Dans deux essais séparés, des serviettes éponge ont été traitées selon cette méthode générale, en utilisant en tant qu'additif de l'adoucissant textile respectivement du poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane (1% en poids) dans l'essai A et du 3Z-hexénol (1% en poids) dans l'essai B.

- 40 Les deux serviettes ont été soumises pour évaluation à un test à l'aveugle 24 h après avoir été sorties de l'appareil Linitest®. Le panel d'évaluation était constitué par huit individus, auxquels on avait fourni au départ une mouillette qui avait été trempée dans du 3Z-hexénol afin de les familiariser avec l'odeur de ce composé. Le panel devait par la suite sentir les deux serviettes et indiquer s'ils pouvaient identifier dans l'une ou l'autre des serviettes l'odeur du 3Z-hexénol. Cinq des huit membres du panel ont reconnu l'odeur de cet alcool dans la serviette traitée dans l'essai A et indiqué qu'elle était bien distincte, bien plus puissante que celle développée par la serviette traitée selon l'essai B.

- 45 Des essais analogues effectués sur du linge lavé en machine à laver ont montré des effets similaires.

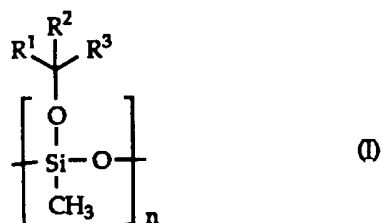
2 kg de linge (25 l d'eau) ont été lavés avec 130 g de détergent avec ou sans lipase (Lipolase® 100T; Novo Nordisk, Danemark). Après lavage le linge est traité avec 100 ml d'adoucissant (voir ci-dessus) contenant 1% ou 0,8% de poly(cis-3-hexényloxy-méthyl)polysiloxane.

- 50 Après 24 h de séchage 8 membres d'un panel de 10 individus ont détecté une différence entre le linge traité et un linge de contrôle lavé dans les mêmes conditions mais pour lequel l'adoucissant était parfumé à l'aide de 3Z-hexénol au lieu de poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane dans les mêmes concentrations.

- 55 Après 72 h de séchage, la différence de l'odeur sur le linge était encore parfaitement perceptible par 8 individus sur 9, l'échantillon renfermant le poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)]siloxane présentant une intensité plus prononcée.

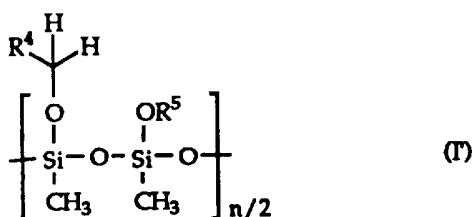
Revendications

- 60 1. Polysiloxanes de formule



dans laquelle:

- l'indice n est un nombre entier compris entre 1 et 100, et
- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀, ou
- l'un ou deux d'entre eux représentent un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀ et le(s) autre(s) représentent l'hydrogène, ou de formule



dans laquelle R⁴ et R⁵, identiques ou différents représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀ et l'indice n a le même sens que ci-dessus.

2. A titre de polysiloxanes selon la revendication 1,

- le poly[(3Z-hexényloxy)(méthyl)siloxane,
- le poly[(p-isopropylcydoxyméthylméthyl)siloxane,
- le poly[(3-méthyl-5-phénylpentylméthyl)siloxane,
- le poly[(3,7-diméthyl-2,6-octényloxy)(méthyl)siloxane,
- le poly[y(3(4-méthyl-4-cyclohexényl)butyloxy)(méthyl)siloxane et
- le poly[(menthyloxy)(méthyl)siloxane.

3. Utilisation à titre d'ingrédients parfumants pour la préparation de parfums et bases parfumées et pour le parfumage de produits de consommation courants d'un des polysiloxanes selon la revendication 1.

4. Produit de consommation résultant de l'utilisation suivant la revendication 3, choisi parmi les parfums, les désodorisants corporels ou d'air ambiant, les shampooings, les cosmétiques, les savons, les détergents, les adoucissants textiles et les produits d'entretien.

5. Procédé pour augmenter la substantivité olfactive d'alcools odorants de formule R¹R²R³COH ou R⁴CH₂OH, dans lesquelles

- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀, ou
 - l'un ou deux d'entre eux représentent un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀ et le(s) autre(s) représentent l'hydrogène, et
 - dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné monovalent de C₁ à C₂₀
- caractérisé en ce qu'on transforme lesdits alcools en polysiloxanes de formule (I) ou (II) telles qu'indiquées à la revendication 1.

6. Procédé pour la préparation des polysiloxanes de formule (I) ou (II), telles que définies à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite un alcool de formule R¹R²R³COH ou un aldéhyde ou une cétone de formule R²CHO ou R²R³CO, respectivement, ou un ester ou lactone de formule R⁴COOR⁵, dans lesquelles R¹ à R⁵ ont le sens indiqué à la revendication 1 avec un agent silanique en présence d'un catalyseur préparé à partir d'un sel ou complexe métallique et d'un agent réducteur.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent silanique est choisi parmi les trialkylsilanes, les dialkylsilanes, les trialkoxysilanes et le polyméthyl-hydroxysilane (PMHS).

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le catalyseur est formé in-situ dans le milieu réactionnel ou ex-situ à partir d'un dérivé métallique par traitement avec un agent réducteur.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme dérivé métallique un sel ou complexe métallique de formule générale MX_n dans laquelle M représente un métal de transition choisi parmi le zinc, le cadmium, le manganèse, le cobalt, le fer, le cuivre, le nickel, le ruthenium et le palladium, X un anion de type halogénure, carboxylate ou un ligand anionique, et n un nombre compris entre 1 et 4.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise un sel de zinc choisi parmi le

chlorure, bromure, iodure, carbonate, isocyanate, cyanure, sulfate, phosphate, acétate, propionate, 2-éthylhexanoate, stéarate ou naphténate de zinc.

11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi parmi le groupe suivant: hydruure de lithium, de sodium ou de potassium, un hydruure alcalino-terreux, un hydruure de bore, un borohydruure métallique, un alkylborane, un alcoxyborane, un hydruure d'aluminium, un organomagnésien ou un organolithien.

12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on ajoute au milieu réactionnel un complexant de l'hydruure métallique formé.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le complexant est choisi parmi les éther alcools ou les amine alcools.

14. Procédé selon les revendications 6 et 11, caractérisé en ce que la concentration du système «agent silanique/hydruure de métal», exprimé en pourcent molaire du métal par rapport au substrat, est comprise entre 0,1 et 10%.

15. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'hydrolyse du siloxane obtenu après réduction est effectuée au moyen de traitement du mélange réactionnel avec de la soude, de la potasse, de la chaux ou du carbonate de sodium.

16. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réduction s'effectue dans un solvant organique inerte choisi parmi les éthers ou les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

17. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réduction s'effectue à une température comprise entre 50° et 110°C.