



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 115**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

A61Q 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02782902 .7**

86 Fecha de presentación : **14.10.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1442106**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

54 Título: **Mezcla para ser empleada como fragancia de almizcle.**

30 Prioridad: **26.10.2001 DE 101 52 992**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Symrise GmbH & Co. KG.**
Muhlenfeldstrasse 1
37603 Holzminden, DE

72 Inventor/es: **Finke, Anja y**
Sonnenberg, Steffen

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 115 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

Mezcla para ser empleada como fragancia de almizcle.

5 La presente invención se refiere a una nueva mezcla de fragancias de almizcle macrocíclicas, al empleo de esta mezcla en composiciones de fragancia, así como a productos perfumados que contienen esta mezcla.

10 Las fragancias se emplean para la mejora del olor en un gran número de productos. Mediante el perfumado puede reforzarse claramente la impresión de frescor y de pureza por ejemplo en el caso de los mejoradores del aire ambiente así como en los agentes de lavado y de limpieza. El empleo de fragancias representa, por lo tanto, una mejora de los productos.

15 Los compuestos con olor de almizcle juegan un papel preponderante en la industria de la perfumería. Debido a su propiedad única de armonizar las composiciones de fragancias, de proporcionarles irradiación y, simultáneamente, de aumentar su indelebilidad, la esencia de almizcle se encuentra actualmente en cantidades considerables prácticamente en cualquier esencia de perfume. Por lo tanto las necesidades anuales de esencia de almizcle se elevan a varios miles de toneladas. La mayor parte se obtiene de los denominados cuerpos de almizcle "policíclicos aromáticos". Los representantes típicos de esta clase de compuestos son, por ejemplo, el 1,3,4,6,7,8,8-hexahidro-4,6,6,8-hexametilciclopenta-(g)-2-benzopirano (1) y la 6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina (2).

20 Se sabe que las fragancias de almizcle policíclicas, aromáticas, son difícilmente biodegradables y que se comportan de manera bioacumulativa como compuestos extremadamente lipófilos, es decir que pueden enriquecerse en los tejidos grasos de los seres vivos.

25 Las fragancias de almizcle macrocíclicas son consideradas, por el contrario, como biodegradables (R. Fenn, 1999, Perfumer & Flavorist, páginas 17-27; H. Gebauer, T. Bouter, 1997, Euro Cosmetics, páginas 30-35).

30 Sin embargo es interesante, en general, debido a la sensibilización general creciente, mantener tan pequeñas, como sea posible, las cantidades de fragancias que llegan hasta el medio ambiente.

30 En la publicación WO 98/32820 se han descrito mezclas de ciclopentadecanona (3), de hexadecanoluro (4) y de pentadecanoluro (oxaciclohexadecan-2-ona) (5) como especialmente substantivas sobre la piel, sobre el cabello y sobre las fibras textiles.

35 Se han descrito otras mezclas como productos directamente procedentes de la síntesis, tales como el dodecanodioato de etilenglicol cíclico (6) y el undecanodioato de etilenglicol (7) (EP-A 905 222) o ciclodecanoluro (8), ciclodecanoluro (9) y ciclohexadecanoluro (5) (JP 2001/152177).

40 Existe una necesidad urgente de fragancias de almizcle, cuyo olor sea más potente que el de las fragancias de almizcle macrocíclicas conocidas.

Las mezclas según la invención presentan, sorprendentemente, un olor más fuerte que el de los productos individuales en la misma cantidad.

45 Así pues el objeto de la invención son mezclas que contienen

I) cis/trans-8-ciclohexadecen-1-ona (10) y

II) cis/trans-12/13-oxaciclohexadecen-2-ona (11) u oxaciclohexadecan-2-ona (5)

50 o

I) ciclohexadecanona (12) y

55 II) cis/trans-12/13-oxaciclohexadecen-2-ona (11) u oxaciclohexadecan-2-ona (5)

o

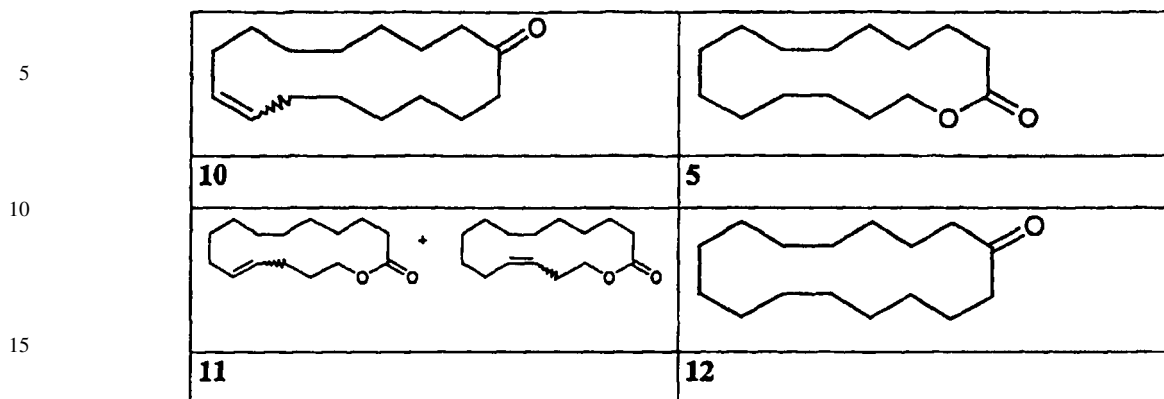
60 I) cis/trans-8-ciclohexadecen-1-ona (10) y

II) ciclohexadecanona (12).

65

ES 2 268 115 T3

Las fragancias de almizcle individuales tienen las estructuras siguientes:



Estas mezclas constituidas por diversas fragancias de almizcle presentan, con cantidades idénticas, una mayor intensidad que la de los fragancias individuales respectivos. Las mezclas como tales y los productos perfumados con las mismas son apreciados con mayor intensidad debido a este efecto sinérgico. Se consigue una ventaja considerable en la aplicación.

La intensidad de un producto o de una mezcla de productos describe la magnitud de la impresión olfatoria. Cuanto mayor sea la fuerza con que proporciona olor un producto o una mezcla de productos, tanto mayor será el valor de la intensidad.

Las fragancias se evaluaron individualmente y como mezclas en diversas composiciones impregnadas en tiras olfativas y por un grupo de expertos entrenados con, al menos, 12 participantes (grupo de examinadores). Los examinadores evaluaron la intensidad. Las diversas proporciones de las fragancias entre sí mostraron resultados diferentes. Se encontró que determinadas proporciones de las fragancias eran, sorprendentemente, especialmente intensas.

Además, se incorporaron las fragancias individualmente y en forma de mezclas en diversas composiciones en diversos productos. La intensidad en los diversos niveles de aplicación de cada producto fue evaluada por un grupo de examinadores. Se encontró que determinadas proporciones de las fragancias eran, sorprendentemente, especialmente intensas en la aplicación.

Son preferentes mezclas caracterizadas porque la proporción entre 10 y 5 u 11 está comprendida entre 4:1 y 1:4, de forma especialmente preferente la proporción entre 10 y 5 u 11 está comprendida entre 2:1 y 1:2 y, de forma especialmente preferente, está comprendida entre 3:2 y 2:3.

Son preferentes las mezclas caracterizadas porque la proporción entre 12 y 5 u 11 está comprendida entre 9:1 y 2:3, de forma especialmente preferente está comprendida entre 6:1 y 1:1 y, de forma especialmente preferente, está comprendida entre 4:1 y 3:2.

Son especialmente preferentes las mezclas caracterizadas porque la proporción entre 10 y 12 está comprendida entre 9:1 y 2:3, de forma especialmente preferente está comprendida entre 6:1 y 1:1 y, de forma particularmente preferente, está comprendida entre 4:1 y 3:2.

Otra parte de la invención se refiere a composiciones de fragancias, que contienen las mezclas según la invención.

Son especialmente adecuadas las composiciones de fragancia que contienen desde un 0,01 hasta un 60% en peso, preferentemente desde un 0,1 hasta un 40% en peso, de forma especialmente preferente desde un 1,5 hasta un 25% en peso de las mezclas según la invención.

Debido a la mayor intensidad de las mezclas de productos encontradas puede emplearse en los productos perfumados una cantidad menor de la mezcla en comparación a los productos individuales. Esto es ventajoso en lo que se refiere al medio ambiente. Además el perfumista sigue teniendo una gran libertad en la creación puesto que éstos tienen, por regla general, un límite de precio para los costes de una esencia de perfume.

Se ha encontrado que, en función de la velocidad de evaporación y de la liberación, en función de la formulación, a partir de los productos perfumados, cuando se emplean las mezclas según la invención puede presentarse en el recinto gaseoso, situado por encima del producto, una proporción diferente de las concentraciones. Del mismo modo, pueden desviarse las concentraciones en el recinto gaseoso, situado por encima de los productos perfumados, empleados, por ejemplo soluciones acuosas de los mismos o sustratos perfumados por medio de estos productos, tales como por ejemplo la piel, el cabello, la lana, el algodón y los materiales sintéticos, de las proporciones existentes en la mezcla perfumante.

Además, se ha encontrado que las mezclas tienen una capacidad especialmente buena para extenderse sobre la lana, el algodón, la piel, el cabello, los materiales sintéticos y las superficies lisas y estructuradas.

Además, presentan un efecto fijador sobre otros componentes de un perfume y un efecto reforzador de otras fragancias en los productos perfumados (efecto reforzador "Booster").

Las fragancias existentes en las mezclas según la invención pueden prepararse según las síntesis descritas en la literatura, por ejemplo de 10 y 12 según Mookherje, Trenkle und Patel (Journal of Organic Chemistry, 1971, páginas 3266-3270), de 11 según Ogibin, Terent'ev und Nikishin (Russian Chemical Bulletin, 1998, páginas 1166-1169) y de 5 según Ohloff (Riechstoffe und Geruchssinn. Die molekulare Welt der Düfte, Springer Verlag, Berlin, 1990, página 200 y siguientes) o bien pueden adquirirse en el comercio.

Las mezclas, según la invención, son especialmente adecuadas para combinarse con otras esencias de almizcle, tales como, por ejemplo, la 1,4-dioxacicloheptadecan-5,17-diona, la cis-4-ciclopentadecenona, la 3-metilciclopentadecanona, la 1,7-dioxacicloheptadecan-8-ona, la oxacicloheptadec-8-en-2-ona, la 5-ciclohexadecen-1-ona, la ciclohexadecanona, la 3-metilciclopentadec-4-enona/3-metilciclopentadec-5-enona, el 1,3,4,6,7,8,8-hexahidro-4,6,6,8-hexametilciclopenta-(g)-2-benzopirano (1) y la 6-acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina (2).

Ejemplos de fragancias, con las que pueden combinarse las mezclas, según la invención, se encuentran, por ejemplo, en la publicación de K. Bauer, D. Garbe y H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 3rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 1997.

En particular puede citarse las fragancias siguientes, especialmente adecuadas:

extractos de materias primas naturales tales como, concretos, absolutos, resinas, resinoides, bálsamos, tinturas tales como, por ejemplo, tintura de ámbar; esencia de amiris; esencia de semillas de angélica; esencia de raíces de angélica; esencia de anís; esencia de valeriana; esencia de albahaca; absoluto de musgo de árbol; esencia de bay; esencia de artemisa común; resina de benzoe; esencia de bergamota; absoluto de cera de abejas; esencia de alquitrán de abedul; esencia de almendras amargas; esencia de ajedra común; esencia de hojas de *Barosma betulina*; esencia de *Myrocarpus frondosus*; esencia de enebro; esencia de cálamo; esencia de alcanfor; esencia de cananga; esencia de cardamomo; esencia de Croton eleuteria; esencia de casia; absoluto de casia; absoluto de castor; esencia de hojas de cedro; esencia de madera de cedro; esencia de *Cistus ladaniferus*; esencia de citronela; esencia de limón; bálsamo de Copaiva; esencia de bálsamo de Copaiva; esencia de cilantro; esencia de raíz de costo; esencia de comino; esencia de ciprés; esencia de artemisa estrellada; esencia de eneldo; esencia de semillas de eneldo; absoluto de agua de brotes; absoluto de musgo de roble; esencia de elemi; esencia de estragón; esencia de *Eucalyptus-citridora*; esencia de eucalipto; esencia de hinojo; esencia de agujas de olmo; esencia de galbano; resina de galbano; esencia de geranio; esencia de pomelo; esencia de madera de guayaco; bálsamo de Gurjún; esencia de bálsamo de Gurjún; absoluto de *Helichrysum*; esencia de *Helichrysum*; esencia de jengibre; absoluto de raíz de iris; esencia de raíz de iris; absoluto de jazmín; esencia de cálamo aromático; esencia de manzanilla azul; esencia de manzanilla romana; esencia de semillas de zanahoria; esencia de cascarrilla; esencia de agujas de pino silvestre; esencia de menta rizada; esencia de alcaravea; esencia de ládano; absoluto de ládano; resina de ládano; absoluto de lavándula; esencia de lavándula; absoluto de lavanda; esencia de lavanda; esencia de Lemongras; esencia de levístico; esencia de lima destilada; esencia de lima prensada; esencia de lináloe; esencia de Litsea-cubeba; esencia de hojas de laurel; esencia de macis; esencia de mejorana; esencia de mandarina; esencia de corteza de *Cryptocaryo massoio*; absoluto de mimosa; esencia de semillas de abelmosco; tintura de almizcle; esencia de salvia moscatel; esencia de nuez moscada; absoluto de mirra; esencia de mirra; esencia de mirto; esencia de hojas de clavel; esencia de pétalos de clavel; esencia de neroli; absoluto de olibano; esencia de olibano; esencia de opopónaco; absoluto de azahar; esencia de naranjo; esencia de orégano; esencia de palmarrosa; esencia de pachulí; esencia de Perilla; esencia de bálsamo del Perú; esencia de hojas de perejil; esencia de semillas de perejil; esencia de petit-grain; esencia de menta; esencia de mostaza; esencia de pimienta inglesa; esencia de pino; esencia de poleo; absoluto de rosas; esencia de palisandro; esencia de rosas; esencia de romero; esencia de salvia dalmática; esencia de salvia española; esencia de madera de sándalo; esencia de semillas de apio; esencia de la espiga de lavanda; esencia de anís estrellado; esencia de benjuí; esencia de chinchilla; esencia de agujas de abeto; esencia del arbusto de té; esencia de trementina; esencia de tomillo; bálsamo de Tolú; absoluto de Tonka; absoluto de nardo; extracto de vainilla; absoluto de hojas de violeta; extracto de verbena; extracto de vetiver; extracto de bayas de enebro; esencia de poso del vino; esencia de ajenjo; esencia de Wintergreen; esencia de Ylang; esencia de hisopo; absoluto de ambarina; esencia de hojas de canela; esencia de corteza de canela, así como fracciones de los mismos o componentes aislados de los mismos;

las fragancias individuales del grupo de los hidrocarburos tales como, por ejemplo, el 3-careno; el α -pineno; el β -pineno; el α -terpineno; el γ -terpineno; el p-cimol; el bisabolenol; el alcanfor; el cariofileno; el cedreno; el farneseno; el limoneno; el longifoleno; el mircenol; el ocimeno; el valenceno; el (E,Z)-1,3,5-undecatrieno;

de los alcoholes alifáticos tales como, por ejemplo, el hexanol; el octanol; el 3-octanol; el 2,6-dimetilheptanol; el 2-metilheptanol; el 2-metiloctanol; el (E)-2-hexenol; el (E)- y (Z)-3-hexenol; el 1-octen-3-ol; la mezcla del 3,4,5,6,6-pentametil-3/4-hepten-2-ol y del 3,5,6,6-tetrametil-4-metilenheptan-2-ol; el (E,Z)-2,6-nonadienol; el 3,7-dimetil-7-metoxioctan-2-ol; el 9-decenol; el 10-undecenol; el 4-metil-3-decen-5-ol; de los aldehídos alifáticos y sus 1,4-dioxacicloalquen-2-onas tales como, por ejemplo, el hexanal; el heptanal; el octanal; el nonanal; el decanal; el undecanal; el dodecanal; el tridecanal; el 2-metiloctanal; el 2-metilnonanal; el (E)-2-hexenal; el (Z)-4-heptenal; el 2,6-dimetil-5-hep-

ES 2 268 115 T3

tenal; el 10-undecenal; el (E)-4-decenal; el 2-dodecenal; el 2,6,10-trimetil-5,9-undecadienal; el heptanaldietilacetal; el 1,1-dimetoxi-2,2,5-trimetil-4-hexeno; el citroneliloxiacetaldehído;

5 de las cetonas alifáticas y de sus oximas tales como, por ejemplo, la 2-heptanona; la 2-octanona; la 3-octanona; la 2-nonanona; la 5-metil-3-heptanona; la 5-metil-3-heptanonoxima; la 2,4,4,7-tetrametil-6-octen-3-ona; de los compuestos azufrados alifáticos tales como, por ejemplo, el 3-metilthiohexanol; el acetato de 3-metilthiohexilo; el 3-mercaptohexanol; el acetato de 3-mercaptohexilo; el butirato de 3-mercaptohexilo; el acetato de 3-acetilthiohexilo; el 1-menten-8-tiol;

10 de los nitrilos alifáticos tales como, por ejemplo, el nitrilo del ácido 2-nonenoico; el nitrilo del ácido 2-tridecenoico; el nitrilo del ácido 2,12-tridecenoico; el nitrilo del ácido 3,7-dimetil-2,6-octadienoico; el nitrilo del ácido 3,7-dimetil-6-octenoico;

15 de los ácidos carboxílicos alifáticos y sus ésteres tales como, por ejemplo, el formiato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; el acetoacetato de etilo; el acetato de isoamilo; el acetato de hexilo; el acetato de 3,5,5-trimetilhexilo; el acetato de 3-metil-2-butenilo; el acetato de (E)-2-hexenilo; el acetato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; el acetato de octilo; el acetato de 3-octilo; el acetato de 1-octen-3-ilo; el butirato de etilo; el butirato de butilo; el butirato de isoamilo; el butirato de hexilo; el isobutirato de (E)- y (Z)-3-hexenilo; el crotonato de hexilo; el isovalerianato de etilo; el 2-metilpentanoato de etilo; el hexanoato de etilo; el hexanoato de alilo; el heptanoato de etilo; el heptanoato de alilo; el octanoato de etilo; el (E,Z)-2,4-decadienoato de etilo; el 2-octinato de metilo; el 2-noninato de metilo; el 2-isoamiloxiacetato de alilo; el 3,7-dimetil-2,6-octadienoato de metilo;

25 de los alcoholes terpénicos acíclicos tales como, por ejemplo, el citronelol; el geraniol; el nerol; el linalool; el lavadulol; el nerolidol; el farnesol; el tetrahidrolinalool; el tetrahydrogeraniol; el 2,6-dimetil-7-octen-2-ol; el 2,6-dimetil-octan-2-ol; el 2-metil-6-metilen-7-octen-2-ol; el 2,6-dimetil-5,7-octadien-2-ol; el 2,6-dimetil-3,5-octadien-2-ol; el 3,7-dimetil-4,6-octadien-3-ol; el 3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol, el 2,6-dimetil-2,5,7-octatrien-1-ol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos, 3-metil-2-butenosatos;

30 de los aldehídos y cetonas terpénicos acíclicos tales como, por ejemplo, el geranial; el neral; el citronelal; el 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal; el 7-metoxi-3,7-dimetil-octanal; el 2,6,10-trimetil-9-undecenal; la geranilacetona; así como los dimetil- y dietilacetales de geranial, de neral, de 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal;

35 de los alcoholes terpénicos cíclicos tales como, por ejemplo, el mentol; el isopulegol; el alfa-terpineol; el terpinenol-4; el mentan-8-ol; el mentan-1-ol; el mentan-7-ol; el borneol; el isoborneol; el óxido de linalool; el nopol; el cedrol; el ambrinol; el vetiverol; el guajol; así como sus formiatos, acetatos, propionatos, isobutiratos, butiratos, isovalerianatos, pentanoatos, hexanoatos, crotonatos, tiglinatos, 3-metil-2-butenosatos;

40 de los aldehídos y cetonas terpénicos cíclicos tales como, por ejemplo, la mentona; la isomentona; la 8-mercaptomentan-3-ona; la carvona; el alcanfor; la fencona; la alfa-ionona; la beta-ionona; la alfa-n-metilionona; la beta-n-metilionona; la alfa-isometilionona; la beta-isometilionona; la alfa-irona; la alfa-damascona; la beta-damascona; la beta-damasconona; la delta-damascona; la gamma-damascona; la 1-(2,4,4-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona; la 1,3,4,6,7,8a-hexahidro-1,1,5,5-tetrametil-2H-2,4a-metanonaftalen-8(5H)-ona; la nootcatona; la dihidronootcatona; el alfa-sinensal; el beta-sinensal; la esencia de madera de cedro acetalizada (metilcedrilcetona);

45 de los alcoholes cíclicos tales como, por ejemplo, el 4-terc.-butilciclohexanol; el 3,3,5-trimetilciclohexanol; el 3-isocanfilciclohexanol; el 2,6,9-trimetil-Z2,Z5,E9-ciclododecatrien-1-ol; el 2-isobutil-4-metiltetrahydro-2H-piran-4-ol;

50 de los alcoholes cicloalifáticos tales como, por ejemplo, el alfa,3,3-trimetilciclohexilmetanol; el 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)butanol; el 2-metil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; el 2-etil-4-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-2-buten-1-ol; el 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-pentan-2-ol; el 3-metil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; el 3,3-dimetil-5-(2,2,3-trimetil-3-ciclopent-1-il)-4-penten-2-ol; el 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)pentan-3-ol; el 1-(2,2,6-trimetilciclohexil)hexan-3-ol;

55 de los éteres cíclicos y cicloalifáticos tales como, por ejemplo, el cineol; el cedrilmetiléter; el ciclododecilmetiléter; el (etoximetoxi)ciclododecano; el alfa-cedrenepóxido; el 3a,6,6,9a-tetrametildodecahidronafto[2,1-b]furano; el 3a-etil-6,6,9a-trimetildodecahidronafto[2,1-b]furano; el 1,5,9-trimetil-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dieno; el óxido de rosas; el 2-(2,4-dimetil-3-ciclohexen-1-il)-5-metil-5-(1-metilpropil)-1,3-dioxano;

60 de las cetonas cíclicas tales como, por ejemplo, la 4-terc.-butilciclohexanona; la 2,2,5-trimetil-5-pentilciclopentanona; la 2-heptilciclopentanona; la 2-pentilciclopentanona; la 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona; la 3-metil-cis-2-penten-1-il-2-ciclopenten-1-ona; la 3-metil-2-pentil-2-ciclopenten-1-ona; la 3-metil-4-ciclopentadecanona; la 3-metil-5-ciclopentadecanona; la 3-metilciclopentadecanona; la 4-(1-etoxivinil)-3,3,5,5-tetrametilciclohexanona; la 4-terc.-pentilciclohexanona; la 6,7-dihidro-1,1,2,3,3-pentametil-4(5H)-indanona; la 5-ciclohexadecen-1-ona; la 9-cicloheptadecen-1-ona; la ciclopentadecanona;

ES 2 268 115 T3

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

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

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

15 de los ésteres de los ácidos carboxílicos cicloalifáticos tales como, por ejemplo e propionato de alil-3-ciclohexilo; el oxiacetato de alilciclohexilo; el dihidrojasmonato de metilo; el jasmonato de metilo; el 2-hexil-3-oxociclopentano-carboxilato de metilo; el 2-etil-6,6-dimetil-2-ciclohexenocarboxilato de etilo; el 2,3,6,6-tetrametil-2-ciclohexenocarboxilato de etilo; el 2-metil-1,3-dioxolan-2-acetato de etilo;

20 de los hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo el estireno y el difenilmetano;

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

30 de los ésteres de los alcoholes aralifáticos y de los ácidos carboxílicos alifáticos tales como, por ejemplo, el acetato de bencilo; el propionato de bencilo; el isobutirato de bencilo; el isovaleriano de bencilo; el acetato de 2-feniletilo; el propionato de 2-feniletilo; el isobutirato de 2-feniletilo; el isovaleriano de 2-feniletilo; el acetato de 1-feniletilo; el acetato de alfa-triclorometilbencilo; el etilacetato de alfa,alfa-dimetilfenilo; el etilbutirato de alfa,alfa-dimetilfenilo; el acetato de cinamilo; el isobutirato de 2-fenoxietilo; el acetato de 4-metoxibencilo; de los ésteres aralifáticos tales como, por ejemplo, el 2-feniletilmetiléter; el 2-feniletilisoamiléter; el 2-feniletil-1-etoxietiléter; el fenilacetaldehído-dimetilacetal; el fenilacetaldehídodietilacetal; el hidratropaaldehídodimetilacetal; el fenilacetaldehídoglicerinacetal; el 2,4,6-trimetil-4-fenil-1,3-dioxano; la 4,4a,5,9b-tetrahidroindeno[1,2-d]-m-dioxina; la 4,4a,5,9b-tetrahidro-2,4-dimetilindeno[1,2-d]-m-dioxina;

40 de los aldehídos aromáticos y aralifáticos tales como, por ejemplo, el benzaldehído; el fenilacetaldehído; el 3-fenilpropanal; el hidratropaaldehído; el 4-metilbenzaldehído; el 4-metilfenilacetaldehído; el 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanal; el 2-metil-3-(4-isopropilfenil)propanal; el 2-metil-3-(4-terc.-butilfenil)propanal; el 3-(4-terc.-butilfenil)propanal; el cinamoaldehído; el alfa-butilcinamoaldehído; el alfa-amilcinamoaldehído; el alfa-hexilcinamoaldehído; el 3-metil-5-fenilpentanal; el 4-metoxibenzaldehído; el 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído; el 4-hidroxi-3-etoxibenzaldehído; el 3,4-metilendioxi-benzaldehído; el 3,4-dimetoxibenzaldehído; el 2-metil-3-(4-metoxifenil)propanal; el 2-metil-3-(4-metilendioxi-fenil)propanal;

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

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

60 de los compuestos aromáticos nitrogenados tales como, por ejemplo, el 2,4,6-trinitro-1,3-dimetil-5-terc.-butilbenzeno; la 3,5-dinitro-2,6-dimetil-4-terc.-butilacetofenona; el nitrilo del ácido cinámico; el nitrilo del ácido 5-fenil-3-metil-2-pentenoico; el nitrilo del ácido 5-fenil-3-metilpentanoico; el antranilato de metilo; el N-metil-antranilato de metilo; las bases de Schiff del antranilato de metilo con 7-hidroxi-3,7-dimetil-octanal, 2-metil-3-(4-terc.-butilfenil)propanal o 2,4-dimetil-3-ciclohexencarbaldehído; la 6-isopropilquinolina; la 6-isobutilquinolina; la 6-sec.-butilquinolina; el indol; el escatol; la 2-metoxi-3-isopropilpirazina; la 2-isobutil-3-metoxipirazina;

ES 2 268 115 T3

de los fenoles, feniléteres y fenilésteres tales como, por ejemplo, el estragol; el anetol; el eugenol; el eugenilmetiléter; el isoeugenol; el isoeugenilmetiléter; el timol; el carvacrol; el difeniléter; el beta-naftilmetiléter; el beta-naftiletiléter; el beta-naftilisobutiléter; el 1,4-dimetoxibenceno; el acetato de eugenilo; el 2-metoxi-4-metilfenol; el 2-etoxi-5-(1-propenil)fenol; el acetato de p-cresilfenilo;

5

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

10

de las lactosas tales como, por ejemplo, el 1,4-octanoluro; el 3-metil-1,4-octanoluro; el 1,4-nonanoluro; el 1,4-decanoluro; el 8-decen-1,4-oluro; el 1,4-undecanoluro; el 1,4-dodecanoluro; el 1,5-decanoluro; el 1,5-dodecanoluro; el 1,16-hexadecanoluro; el 9-hexadecen-1,16-oluro; el 10-oxa-1,16-hexadecanoluro; el 11-oxa-1,16-hexadecanoluro; el 12-oxa-1,16-hexadecanoluro; el 1,12-dodecanodioato de etileno; el 1,13-tridecanodioato de etileno; la cumarina; la 2,3-dihidroocumarina; la octahidroocumarina.

15

Las mezclas pueden combinarse, de una manera muy buena, con otras fragancias en diversas proporciones cuantitativas variables para dar nuevas composiciones de fragancias, por ejemplo esencias perfumantes.

20

Estas composiciones de fragancias pueden emplearse en los productos de denominados perfumados, tales como por ejemplo productos para el hogar, productos para el cuidado corporal y de perfumería.

25

Los productos perfumados, de manera especialmente preferentes son, por ejemplo, perfumes finos alcohólicos, detergentes en polvo, agentes para el aclarado suavizante de la colada, paños para el aclarado suavizante de la colada, limpiadores superficiales, limpiadores para inodoros, agentes para el aclarado, limpiadores universales, agentes desinfectantes, agentes de pulimentación, limpiadores para cristales, agentes para el fregado de la vajilla, mejoradores del aire, champúes, acondicionadores, coloraciones capilares, desodorantes, antitranspirantes, jabones sólidos y líquidos, lociones corporales, cremas para la piel y ceras.

Ejemplos

30

Las mezclas constituidas por las fragancias individuales se preparan en las proporciones 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 y 0:100%.

35

Un grupo de expertos entrenado, independiente, constituido por al menos 12 personas (grupo de examinadores) evalúa las intensidades de las muestras individuales y sus límites de apreciación.

40

Las muestras se codifican en todos los ejemplos para la evaluación con combinaciones de letras y de números. Esta codificación se establece de nuevo para cada ensayo. Las muestras se ponen a disposición en órdenes diferentes para ser olidas.

La proporción entre la 8-ciclohexadecen-1-ona cis y trans aquí empleada (10) fue de 3:7.

Ejemplo 1

Intensidad de la tira olfativas

45

Se sumergieron tiras olfativas en las diversas mezclas y se cubrieron con tapas de plástico. Todas las mezclas se prepararon como solución al 50% en peso en miristato de isopropilo. Los examinadores olieron y evaluaron las tiras. Las muestras se evaluaron en una escala desde 1 = inodoro hasta 6 = olor muy fuerte.

50

Se ha formado el valor medio de los valores obtenidos y se ha representado gráficamente. En el eje x se han representado respectivamente las partes del componente indexado en la mezcla en porcentaje, en el eje y se han representado las intensidades en la escala desde 1 hasta 6.

55

60

65

ES 2 268 115 T3

Figura 1: intensidades de mezclas de 10 con 11 sobre la tira olfativa

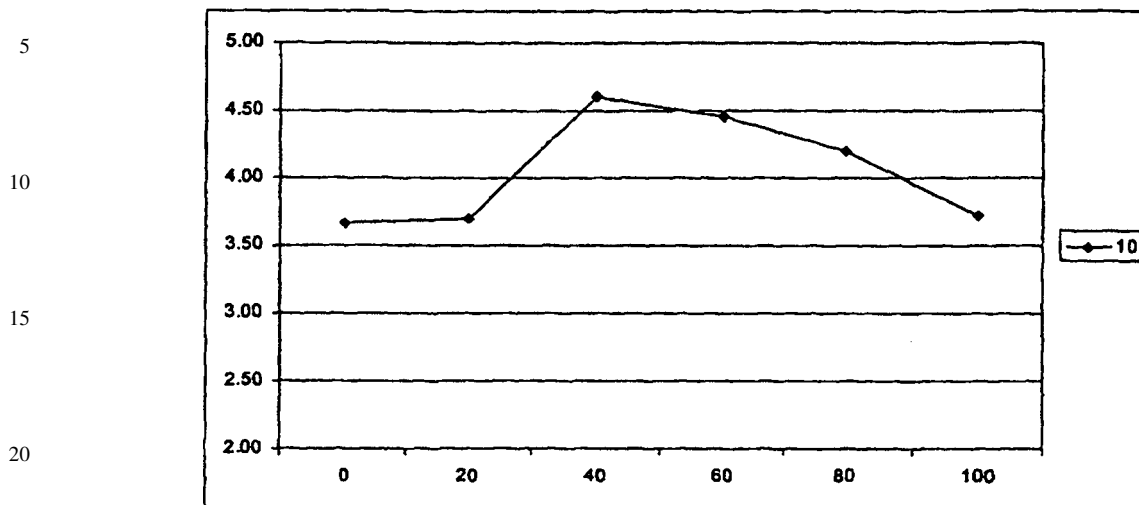
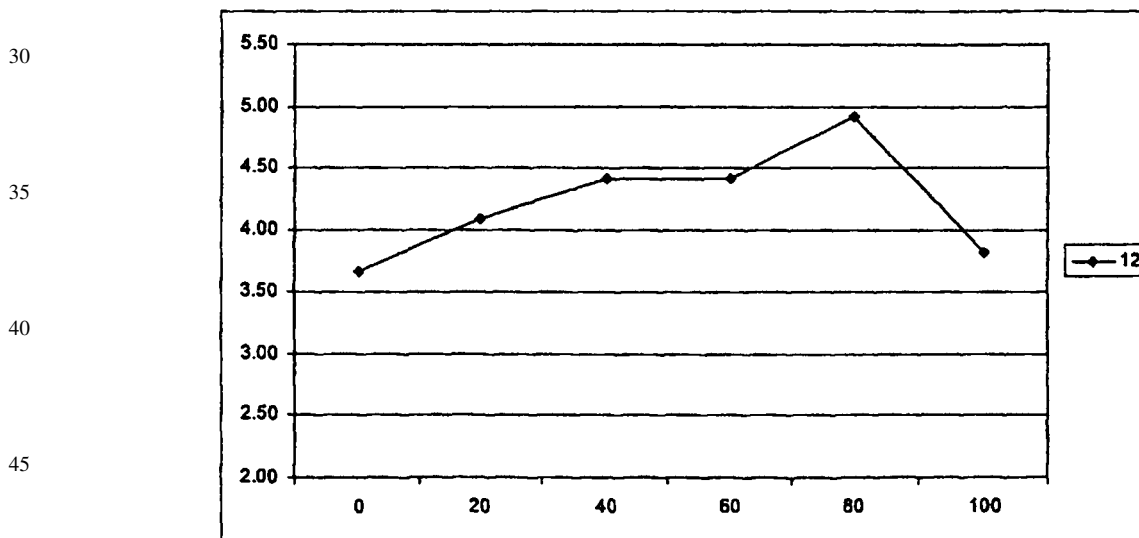
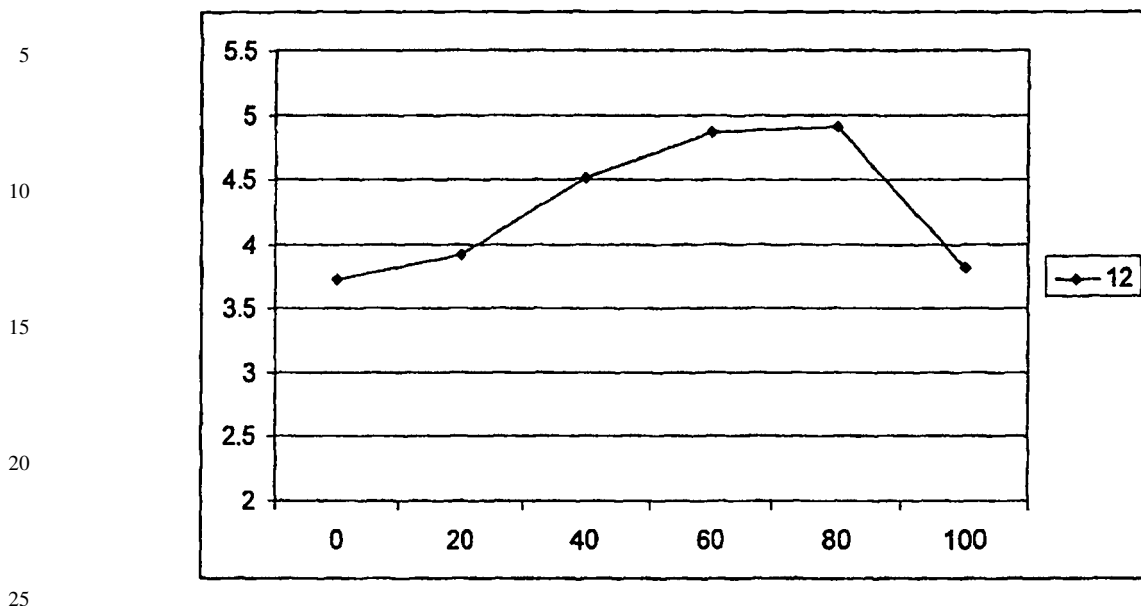


Figura 2: intensidades de mezclas de 12 con 11 sobre la tira olfativa



ES 2 268 115 T3

Figura 3: intensidades de mezclas de 10 con 12 sobre la tira olfativa



Los efectos sinérgicos son claramente apreciables en los diagramas. Casi todas las mezclas tienen una mayor intensidad que la de las fragancias individuales (0 o bien 100%). Determinadas proporciones tienen, respectivamente, una intensidad especialmente elevada.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 2

Mezcla de almizcle en champú

Una formulación ejemplificativa para un champú perfumado es la siguiente:

TABLA 1

1. *Champú, transparente*

Componentes	Denominación según INCI	% (p/p)
Plantacare PS 10 (1)	<i>Sodium Laureth Sulfate (and) Lauryl Glycoside</i>	20,000
Agua desmineralizada	<i>Water (Aqua)</i>	75,450
Cloruro de sodio	<i>Sodium Chloride</i>	1,400
Phenonip (2)	<i>Phenoxyethanol (and) Methyl paraben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben (and) Butylparaben</i>	0,500
Solución al 10,0% de ácido cítrico	<i>Citric Acid</i>	1,650
Esencia perfumante (3)	<i>Fragrante</i>	1,000

Suministradores

(1) Cognis Deutschland GmbH, D-40191 Düsseldorf, Alemania

(2) Nipa Laboratories Ltd., CF382SN South Wales, Reino Unido

(3) Haarmann & Reimer GmbH, D-37603 Holznünden, Alemania

ES 2 268 115 T3

Se ensayaron las siguientes fragancias y mezclas de almizcle: 5, 11, 12, 10, 2:1 de 10:5, 2:1 de 12:11, 1:1 de 10:11, 3:2 de 12:5 y 4:1 de 12:10. Todas las fragancias y mezclas se emplean como esencia perfumante en forma de solución al 50% en peso en miristato de isopropilo.

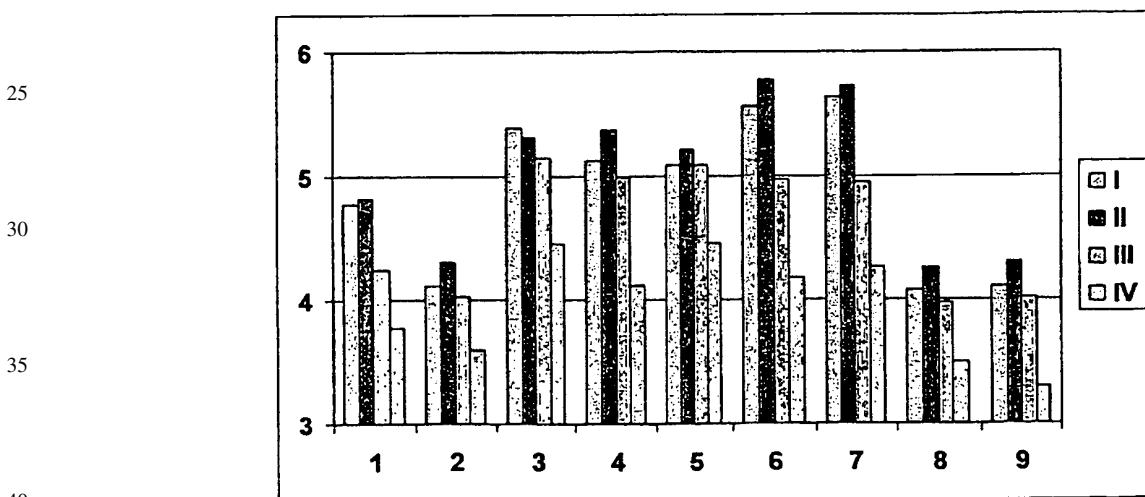
5 Las diversas mezclas de almizcle se incorporan en la masa del champú para el perfumado.

En la evaluación sensorial se puntúan todas las etapas de aplicación de un champú. Para ello se cargan respectivamente 10 g de champú en recipientes de vidrio roscados. A partir de los champús se preparan también soluciones acuosas de 20 g, respectivamente, al 20% en peso. Se lavan durante dos minutos respectivamente dos madejas de cabello, que han sido lavadas previamente hasta neutralidad, en 100 ml de una solución al 20% en peso y a continuación se enjuagan con agua corriente durante 20 segundos mediante calentamiento a mano. Las madejas de cabello se peinan y una de ellas se enrolla en papel de aluminio y la otra se cuelga para su secado.

15 Al menos 12 examinadores experimentados evalúan las intensidades de las muestras codificadas en órdenes variables. En primer lugar se evalúan los cabellos secos, a continuación los cabellos húmedos, las soluciones y, finalmente, los champús puros.

Las muestras se evalúan en una escala desde 1 = inodoro hasta 6 = olor muy fuerte.

20 Figura 4: intensidad de mezclas de almizcle procedente del champú aplicado



- I: intensidad del champú
- II: intensidad de la solución de champú
- III: intensidad de la madeja de cabello húmeda
- IV: intensidad de la madeja de cabello seca.

1	Fragancia 5
2	Fragancia 11
3	Mezcla formada por 10:5 en la proporción de 2:1
4	Mezcla formada por 12:11 en la proporción de 2:1
5	Mezcla formada por 10:11 en la proporción de 1:1
6	Mezcla formada por 12:5 en la proporción de 3:2
7	Mezcla formada por 12:10 en la proporción de 4:1
8	Fragancia 12
9	Fragancia 10

ES 2 268 115 T3

Las mezclas formadas por 10:5 en las proporciones 2:1, 12:11 en la proporción de 2:1, 10:11 en la proporción de 1:1, 12:5 en la proporción de 3:2 y 12:10 en la proporción de 4:1 tienen las intensidades máximas procedentes del champú perfumado durante su aplicación.

- 5 Con estas mezclas de almizcle, como fragancias, se preparan excelentes perfumados hedonísticos, que consiguen una impresión sobresaliente de olor.

Ejemplo 3

10 *Evaluación perfumística de mezclas de perfume y de los productos individuales*

La evaluación perfumística se aprecia con tiras olfativas. Para ello se sumergen las tiras olfativas en soluciones al 50% en peso de la fragancia o bien de mezclas en miristato de isopropilo. La nota de cabeza corresponde a la primera impresión de olor y se evalúa inmediatamente. El fondo o también la nota de corazón se desarrolla sólo al cabo de un par de minutos (5-10 minutos) y se describe por lo tanto más tarde. La evaluación perfumística es llevada a cabo por dos perfumistas.

Producto individual 10

20 La fragancia dispone de un tipo de almizcle con ligera nota de ambrilla, con buena irradiación y nota inconfundible de nitroalmizcle. Esta última se encarga de la dulzura, influye positivamente sobre el aspecto floral y se encarga de una buena indelebilidad. Puede reconocerse un aspecto animal agradable sin que se realce especialmente.

Producto individual 12

25 Esta fragancia de almizcle presenta, igual que el producto individual 10, una nota típica de nitroalmizcle (similar a la nota de almizcle, almizcle-xileno) con una ligera nota de ambrilla. Quiere indicarse con la expresión nota de tipo ambrilla o bien con la expresión una nota de ambrilla la similitud entre el absoluto de ambrilla o bien la esencia de granos de abelmosco. La nota de nitroalmizcle proporciona a la fragancia una intensidad, un volumen y una sensación de empolvado adicionales.

Producto individual 5

35 Esta fragancia tiene una clara nota de tipo ambrilla, que es apreciada como muy exaltante. Esta irradiación se pronuncia de manera especialmente positiva sobre los acordes florales. Pueden reconocerse una indelebilidad que no está especialmente marcada y un fino aspecto animal.

Producto individual 11

40 El olor de 11 está muy emparentado con el de 5, diferenciándose, sin embargo, por un carácter del olor algo más robusto y mejor indelebilidad. La irradiación es la misma que en el caso de 5, sin embargo se presenta claramente una nota acompañante de tipo céreo y provoca intensidad, indelebilidad y dulzura.

Mezcla formada por 10 con 5 en la proporción de 3:2

45 Este ajuste de almizcle recibe, mediante la adición de 5, una mayor naturalidad (similitud con la esencia de semilla de abelmosco), además de la nota agradable de nitroalmizcle. La irradiación es más intensa que en el caso de los productos individuales. Puede reconocerse una nota floral-dulce.

Mezcla formada por 10 con 11 en la proporción de 3:2

50 La combinación de almizcle irradia mayor naturalidad que 10. La nota acompañante de 11, en combinación con la dulzura de la nota de nitroalmizcle, conduce a un volumen y a una intensidad indeleble, que no se encuentra así en los productos individuales.

Mezcla formada por 10 con 12 en la proporción de 3:2

55 Ambas fragancias de almizcle presentan una nota típica de nitroalmizcle, que se refuerza todavía más debido a la combinación. De este modo se produce una sensación intensa de empolvado con nota acompañante animal. Las fragancias se complementan de manera ideal en esencias perfumantes, en las que sea deseable este efecto.

Mezcla formada por 12 con 5 en la proporción de 3:2

60 En contra de lo que ocurre en el caso de la mezcla formada por 10 con 12, esta combinación presenta mayor intensidad y naturalidad en la nota de cabeza, sin que se pierda la nota típica de 12 de nitroalmizcle. La mezcla presenta una indelebilidad y dulzura fuertes.

ES 2 268 115 T3

Mezcla formada por 10 con 11 en la proporción de 3:2

De manera similar a lo que ocurre en el caso de la mezcla formada por 12 con 5, esta combinación se revela también como fuerte y natural en la nota de cabeza. En el fondo presenta una nota típica de nitroalmizcle con dulzura y sensación de empolvado. La nota de cabeza y la irradiación de la mezcla están realizadas en comparación con los productos individuales.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 268 115 T3

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene

5

I) cis/trans-8-ciclohexadecen-1-ona (10) y

II) cis/trans-12/13-oxaciclohexadecen-2-ona (11) u oxaciclohexadecan-2-ona (5).

10

2. Mezcla que contiene

I) ciclohexadecanona (12).

II) cis/trans-12/13-oxaciclohexadecen-2-ona (11) u oxaciclohexadecan-2-ona (5)

15

3. Mezcla que contiene

I) cis/trans-8-ciclohexadecen-1-ona (10) y

20

II) ciclohexadecanona (12).

4. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la proporción entre 10 y 5 u 11 se encuentra entre 4:1 y 1:4.

25

5. Mezcla según la reivindicación 2, **caracterizada** porque la proporción entre 12 y 5 u 11 se encuentra entre 9:1 y 2:3.

6. Mezcla según la reivindicación 3, **caracterizada** porque la proporción entre 10 y 12 se encuentra entre 9:1 y 2:3.

30

7. Composición de fragancias que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Producto perfumado, **caracterizado** porque contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición de fragancias según la reivindicación 7.

35

40

45

50

55

60

65