



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



## CARTA PATENTE N.º PI 0103014-0

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0103014-0

(22) Data do Depósito : 20/07/2001

(43) Data da Publicação do Pedido : 26/02/2002

(51) Classificação Internacional : A61K 7/46; C11B 9/00; C07C 255/07

(30) Prioridade Unionista : 21/07/2000 EP 00 115699.1

(54) Título : Composição de fragrância compreendendo uma mistura de nitrilas, seu uso, bem como produtos de consumo e seu método de preparação

(73) Titular : Givaudan S.A.. Endereço: Chemin de La Parfumerie 5, Vernier-Ge, Suíça (CH).

(72) Inventor : MARKUS GAUTSCHI, Químico(a). Endereço: Am Stutz 27, Zeinigen, Suíça, CEP: CH-4314. Cidadania: Sueca.; JEAN-PIERRE BACHMANN. Endereço: Holzmoosruetisteig 4, Waedenswil, Suíça, CEP: CH 8820.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 29/04/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Reis Moreira  
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO DE FRAGRÂNCIA COMPREENDENDO UMA MISTURA DE NITRILAS, SEU USO, BEM COMO PRODUTOS DE CONSUMO E SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO"**.

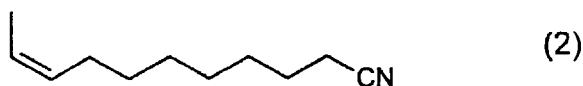
5 A presente invenção refere-se a composições de fragrância que compreendem uma mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila, a seu uso, bem como a um método para preparação de produtos de consumo perfumados que contêm essa mistura.

Aldeídos com aromas hesperídicos e florais são importantes ingredientes de perfumaria. Exemplos de tais aldeídos são, por exemplo, octanal, nonanal, decanal, undecanal, 10-undecenal e citral. Contudo, esses aldeídos são imediatamente afetados sob condições ou soluções oxidantes que apresentam um pH menor que 5 ou maior que 9. Sob essas condições os aldeídos acima mencionados são quimicamente modificados e portanto liberam suas  
10 características de fragrância e/ou geram aromas adicionais desfavoráveis.

Nitrilas tais como (9E)-undecenonitrila (1)



(9Z)-undecenonitrila (2)



e 10-undecenonitrila (3)



são já descritas na literatura. Zhu e outros descrevem a síntese de (9E)-undecenonitrila (1) através de adição oxidativa de compostos de organozinco funcionalizados com haleto alílico mediato (Zhu L. e outros, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1445). In *Tetrahedron* **1999**, 55, 63 (9Z)-undecenonitrila (2) foi descrita como intermediário na síntese de piridinolina. Miyaura e outros usaram 10-undecenonitrila (3) como material de partida para uma reação de  
25 acoplamento cruzado catalizada por paládio (Miyaura, N. e outros, *J. Am.*

*Chem. Soc.* **1989**, 111, 314). Adicionalmente, uma mistura de 3-metil-5-fenil-pentanonitrila e 3-metil-5-cicloexilpentanonitrila é apresentada in WO 99/26601.

O uso de outras nitrilas tais como decanonitrila, dodecanonitrila, tetraidrogeranonitrila, Geranonitrila (3,7-dimetil-2,6-octadienonitrila) e *Lemonile*<sup>®</sup> (3,7-dimetil-2(3), 6-nonadienonitrila) é estabelecido em perfumaria. Esses compostos são menos afetados do que aldeídos sob condições ácidas, básicas e/ou oxidantes fortes e exibem aromas aldeídicos e hesperídicos com aspectos florais que são similares àqueles dos aldeídos acima mencionados. Contudo, um odor metálico desagradável aparece como qualidade concomitante dessas nitrilas, o que confere um aspecto "sintético" e "gorduroso sujo" às composições às quais elas são aplicadas.

Um objetivo da presente invenção é proporcionar uma composição de fragrância que apresenta um odor fresco cintilante, floral, de fruta e quente e uma alta estabilidade sob condições alcalinas agressivas.

Adicionalmente, é um objetivo da presente invenção proporcionar uma composição de fragrância que apresenta um odor fresco cintilante, floral, de fruta e quente e uma alta estabilidade sob condições acídicas agressivas.

É adicionalmente objetivo da presente invenção proporcionar uma composição de fragrância que apresenta um odor fresco cintilante, floral, de fruta e quente e uma alta estabilidade sob condições oxidativas agressivas.

A presente invenção refere-se a uma composição de fragrância que compreende uma mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila.

Supreendentemente, verificou-se que misturas de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila apresentam um odor fresco, floral cintilante, de fruta e quente perfeitamente equilibrado, e não apresenta o caráter típico gorduroso e graxo de nitrilas. Essas misturas também exibem um aspecto natural e lactônico muito distinto que é novo para composições de nitrilas. Adicionalmente, misturas da presente inven-

ção exibem uma estabilidade olfativa admirável em meios hostis. Misturas da presente invenção são caracterizadas por sua notável estabilidade sob condições ácidas, alcalinas e/ou oxidantes agressivas, por seu excelente odor difusivo e agradável e especialmente pela falta de caráter gorduroso e graxo de outras nitrilas. Em muitos aspectos as composições da presente invenção são melhores do que o presente composto de referência decano-

5 nitrila e são portanto preferidas.

A mistura compreendida na composição de fragrância da presente invenção, bem como a composição de fragrância de acordo com a presente invenção, poderá ser usada isoladamente ou em combinação com

10 numerosos ingredientes de fragrância de origem natural e/ou sintética. A faixa das fragrâncias naturais incluem além de componentes voláteis, também componentes moderada e apenas ligeiramente voláteis. Os ingredientes de fragrância sintética pertencem praticamente a todas as classes de

15 substâncias aromáticas. Exemplos de tais ingredientes naturais e sintéticos são listados, por exemplo, in "*Perfume and Flavor Materials of Natural Origin*", S. Arctander, Ed., Elizabeth, N. J., 1960 e "*Perfume and Flavor Chemicals*", S. Arctander, Ed., Vol. I & II, *Allured Publishing Corporation*, Carol Stream, EUA, 1994.

20 À mistura compreendida na composição de fragrância de acordo com a presente invenção pode ser adicionado um ingrediente adicional de fragrância. Um ingrediente de fragrância é definido como uma substância com características olfativas. Tal ingrediente adicional de fragrância poderá consistir de um ou vários ingredientes. As composições da presente inven-

25 ção harmonizam-se particularmente bem com ingredientes adicionais de fragrância tais como aromas frescos, hesperídicos (limão, tangerina etc.), combinações de fruta (pêssego, damasco etc.), aromas florais (lírio-do-vale, rosa, íris, jasmim, ilangue-ilangue, aromas de narciso etc.), aromas verdes e silvestres (gálbano, tagetes, lavanda, tomilho etc.).

30 (9E)-undecenonitrila é o principal composto nessa mistura compreendida na composição de fragrância de acordo com a presente invenção, a qual compreende mais que 30% em peso do composto. Preferencialmen-

te, essa mistura compreende entre cerca de 30% e cerca de 80% de (9E)-undecenonitrila, mais preferencialmente entre cerca de 40% e cerca de 60%. Em uma modalidade preferida 10-undecenonitrila é o componente em menor quantidade nessa mistura, que compreende menos que 40% em  
5 peso do componente. Preferencialmente, essa mistura compreende 10-undecenonitrila entre cerca de 0,01% e cerca de 30%, mais preferencialmente entre 5% e 20%.

Devido às excelentes qualidade de odor e de aplicação, as composições da presente invenção são excelentes para uso em qualquer  
10 campo de perfumaria, especialmente em perfumaria funcional. São preferidos produtos de consumo com um meio não-hostil ou hostil que compreendem uma composição aromática de acordo com a presente invenção, bem como um ingrediente adicional. Produtos de consumo com um meio não-hostil incluem soluções alcoólicas, xampus, condicionadores de cabelo,  
15 óleos para banho, refrescantes de ar, cosméticos e produtos para cuidados da pele. Produtos de consumo com meios alcalinos agressivos incluem sabões, detergentes para lavagem de roupa, alvejantes, pós para lavagem de pratos automática, pós para limpeza mecânica ou química. Produtos de consumo com meios acídicos agressivos incluem amaciantes de tecido, de-  
20 odorantes, antitranspirantes e detergentes que contêm ácido cítrico, ácido clorídrico, ácido sulfônico ou ácido fosfórico. Produtos de consumo com meios oxidantes agressivos incluem corantes e descorantes para cabelo.

A quantidade de composições aromáticas da presente invenção, sozinha ou em combinação com outros ingredientes de fragrância, varia de-  
25 pendendo da natureza do produto e da intensidade do odor desejado. Esses fatores são conhecidos daqueles versados no estado da técnica. Preferencialmente as composições da presente invenção estão presentes na faixa de 0,01% a 1% do produto.

Como é evidente dos exemplos acima, as composições da pre-  
30 sente invenção podem ser usadas em uma variedade de produtos de limpeza para aplicações domésticas e comerciais, incluindo alvejantes, detergentes para lavagem de roupa, detergentes para máquina de lavar pratos,

removedores de tinta, agentes de limpeza mecânica ou química, amaciantes de tecido, sabões, detergentes para uso geral e especiais, em várias formas, incluindo líquidos, géis, *sprays*, barras, bastões e pós.

As composições de fragrância de acordo com a presente invenção podem ser obtidas por meio de uma reação em um só recipiente a partir de uma mistura dos aldeídos correspondentes ou através de mistura das nitrilas purificadas (1) - (3), obtidas dos aldeídos puros correspondentes. Não é necessário, mas possível purificar a mistura de aldeído antes da partida da reação em um só recipiente.

Os produtos de consumo perfumados para perfumaria funcional são preparados misturando a mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila, outros ingredientes de fragrância opcionais, ingredientes líquidos e/ou sólidos, bem como um meio.

A invenção será adicionalmente descrita nos seguintes exemplos, à maneira de ilustração.

#### Exemplo 1

##### (E,Z)-9-Undecenonitrila

##### a) (E,Z)-9-Undecenal oxima

A uma solução de cloridrato de hidroxilamina (125,2 g, 1,8 moles) e acetato de sódio (118,0 g, 1,44 mol) em H<sub>2</sub>O (480 ml) são adicionados rapidamente Aldeído Iso C11 [(E,Z)-9-undecenal, 201,6 g, 1,2 mol, origem: *Givaudan SA, Vernier, Suíça*] e em seguida metanol (170 ml). A mistura é aquecida por 3 horas a 60°C, deixada esfriar a temperatura ambiente e diluída com hexano (600 ml). A solução orgânica é lavada 1 x com solução saturada de NaHCO<sub>3</sub> (300 ml), 2 x com H<sub>2</sub>O (500 ml cada), seca sobre MgSO<sub>4</sub> e concentrada a vácuo para fornecer um sólido cristalino (225 g) que é diretamente usado na etapa seguinte. Rendimento: quantitativo.

##### b) (E,Z)-9-Undecenonitrila

O frasco de reação é carregado com anidrido acético (612 g, 6 moles) e aquecido a 120°C. Uma solução de (E,Z)-9-undecenal oxima (225 g, 1,2 mol) em tolueno (890 ml) é adicionada lentamente por um período de 2,5 h. A mistura reacional é mantida sob temperatura de refluxo por 4 h, es-

friada a temperatura ambiente e diluída com hexano (600 ml). A solução orgânica é lavada 3 x com H<sub>2</sub>O (800 ml cada), 3 x com NaOH 5 N (300 ml cada) e 3 x com salmoura (600 ml cada), seca sobre MgSO<sub>4</sub> e concentrada a vácuo para fornecer um óleo amarelado (217 g). Destilação em uma coluna Widmer de 25 cm (87°C/0,05 mbar) forneceu (E,Z)-9-undecenonitrila (124,8 g; 63%, 2 etapas) em forma de um óleo incolor. O produto compreende (9E)-undecenonitrila: 56%, (9Z)-undecenonitrila 26% e 10-undecenonitrila 8%.

**RMN de <sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,22-1,40 (m, 6H); 1,40-1,50 (m, 2H); 1,58-1,70 (m, 5H); 1,93-2,14 (m, 2H); 2,33 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H); 5,33-5,48 (m, 2H).

**EM [*m/z* (EI)]**: 165 (M<sup>+</sup>, 1), 136 (48), 122 (61), 69 (41), 55 (100), 41 (56).

#### Exemplo 2

Estabilidade do material de perfumaria da invenção em descorante líquido.

Uma mistura do material de perfumaria da invenção, obtida de acordo com o exemplo 1, foi adicionada a uma solução a 0,15% de descorante líquido composto de 5% em peso de hipoclorito de sódio e 95% em peso de água, ajustada em um pH de cerca de 11,5 a 12,0 pela adição de hidróxido de sódio (amostra I). Uma mistura similar foi preparada com decanonitrila como experimento de controle (amostra IV). O odor de ambas as soluções foi em seguida avaliado por um júri de 14 perfumistas. Ambas as soluções foram então divididas em duas alíquotas, que foram armazenadas por 1 mês a 4°C (amostras II e V) e 37°C (amostras III e VI), respectivamente. Todas as soluções foram em seguida novamente avaliadas olfativamente por um júri de 14 perfumistas. Além disso, o teor de cloro livre foi determinado para todas as amostras através de titulação de acordo com procedimentos padrões conhecidos daquele versado no estado da técnica, por exemplo, como descrito por Fritz e outros, *Quantitative Analytical Chemistry*, 2a. Ed. (1969), 101-118, 239-284.

Os dados na tabela abaixo mostram que a mistura dos compostos da invenção testada é quimicamente aceitável e estável, comparável à estabilidade do composto de referência decanonitrila. É também evidente a partir dos dados que a mistura é olfativamente estável e o odor é percebido

do muito mais intenso e difusivo do que uma quantidade igual de decanonitrila. Todos os 14 perfumistas preferiram a solução compreendendo a mistura da invenção por ser agradavelmente cítrica, floral/fruta em relação a decanonitrila que foi percebida cítrica, gordurosa/graxa.

#### 5 Tabela 1: Estabilidade Química

	Amostra	Composição	Teor de Cloro Ativo [%]		
			novo	30d/0°C	30d/37°C
10	I	mist. do exemplo 1, 0,15%	4,04	-	-
	II	mist. do exemplo 1, 0,15%	-	3,73	-
	III	mist. do exemplo 1, 0,15%	-	-	2,82
	IV	decanonitrila, 0,15%	4,02	-	-
	V	decanonitrila, 0,15%	-	3,81	-
	VI	decanonitrila, 0,15%	-	-	3,16

#### Tabela 2: Estabilidade Olfativa

15	Amostra	Estabilidade <sup>1)</sup>	Descrição Olfativa	Cobertura de
				Descorante
20	I	+++	cítrica, floral/fruta	boa, preferida sobre IV
	II	+++	cítrica, floral/fruta	boa, preferida sobre V
	III	+++	cítrica, floral/fruta	boa, preferida sobre VI
	IV	+++	cítrica, graxa/gordurosa	boa, mais gordurosa e graxa que I
	V	++	cítrica, graxa/gordurosa	boa, mais gordurosa e graxa que II
	VI	++	cítrica, graxa/gordurosa	boa, mais gordurosa e graxa que III

1) Estabilidade Olfativa: +++ = estável; ++ = aceitavelmente estável, ligeira mudança; + = instável, não desagradável; - = instável, odor desfavorável.

#### Exemplo 3



Composição de fragrância cítrica para um produto de consumo contendo descorante.

Ingredientes		Partes por peso	
		(+)	(-)
5	<i>Agrumex</i>	14,0	14,0
	<i>Amberketal</i> , 10% em IPM <sup>1)</sup>	0,4	0,4
	<i>Ambrofix</i> <sup>1)</sup>	0,4	0,4
	Clonal	2,0	2,0
	Cominho nitrila	0,1	0,1
10	Damascona alfa <sup>2)</sup>	0,4	0,4
	Diidromircenol	25,0	25,0
	Óxido de difenila	10,0	10,0
	Dipropileno glicol	24,0	25,0
	Etil vanilina <sup>2)</sup>	0,4	0,4
15	Eucaliptol	3,0	3,0
	Álcool fenchílico	0,5	0,5
	Fructona	0,5	0,5
	Irisantemo	2,0	2,0
	Rubafurano	0,5	0,5
20	Rosalva	0,8	0,8
	Tetraidro linalol	15,0	15,0
	(E,Z)-9-undecenonitrila <sup>3)</sup>	1,0	0
	Total	100	100

<sup>1)</sup> sob 10% em MIP.

25 <sup>2)</sup> sob 10% em DPG.

<sup>3)</sup> Mistura preparada como descrita no exemplo 1.

A presença de (E,Z)-9-undecenonitrila com seu odor fresco, cintilante floral, de fruta e quente fornece riqueza, volume e muito potencial de difusão à fragrância. Ela promove agradavelmente o aroma róseo dessa combinação harmoniosa, adiciona um toque de aspecto de fruta/pêssego e seu caráter reminiscente de "Aldeído Iso C11" torna a fragrância mais perfumosa na tradição clássica "Floral Aldeídica"

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de fragrância, caracterizada pelo fato de que compreende uma mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila.

5                    2. Composição de fragrância de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um ingrediente adicional de fragrância.

                    3. Composição de fragrância de acordo a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que compreende um ingrediente adicional com  
10 aromas hesperídicos frescos.

                    4. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que compreende ingredientes adicionais com combinações harmoniosas de fruta.

                    5. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das  
15 reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que compreende ingredientes adicionais com aromas florais.

                    6. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que compreende ingredientes adicionais com aromas verdes silvestres.

20                    7. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos 30% em peso de (9E)-undecenonitrila.

                    8. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende 40% a 60%  
25 em peso de (9E)-undecenonitrila.

                    9. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que compreende menos do que 40% em peso de 10-undecenonitrila.

                    10. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das  
30 reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que compreende 0,01% a 30% em peso de 10-undecenonitrila.

                    11. Composição de fragrância de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que compreende 5% a 20% em peso de 10-undecenonitrila.

12. Produtos de consumo, caracterizados pelo fato de que compreendem uma composição de fragrância, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

13. Produto de consumo, caracterizado pelo fato de que compreende 0,01 a 1% de uma composição de fragrância, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

14. Uso de uma composição de fragrância, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que é em perfumaria.

15. Uso de uma composição de fragrância de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que é em perfumaria funcional.

16. Método para preparação de produtos de consumo perfumados para perfumaria funcional, caracterizado pelo fato de que compreende misturar a mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila obtida por meio de reação em um só recipiente, outro ingrediente de fragrância opcional, ingredientes líquidos e/ou sólidos, bem como um meio.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO DE FRAGRÂNCIA COMPREENDENDO UMA MISTURA DE NITRILAS, SEU USO, BEM COMO PRODUTOS DE CONSUMO E SEU MÉTODO DE PREPARAÇÃO"**.

- 5           A presente invenção refere-se a uma composição de fragrância que compreende uma mistura de (9E)-undecenonitrila, (9Z)-undecenonitrila e 10-undecenonitrila, a qual pode ser combinada com ingrediente adicional de fragrância e que é útil em perfumaria.