



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

**(21) PI 0719468-4 A2**



\* B R P I 0 7 1 9 4 6 8 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 20/12/2007  
(43) Data da Publicação: 11/02/2014  
(RPI 2249)

(51) Int.Cl.:  
C07C 5/03

**(54) Título:** "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA OU UM ARTIGO DE FABRICAÇÃO E MÉTODO PARA PROPORCIONAR A FRAGRÂNCIA, OU REVITALIZAR, A PELE, COURO, PÊLOS, PELES, PENAS OU OUTRA SUPERFÍCIE" **(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 21/12/2006 US 60/876,555

**(73) Titular(es):** E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY

**(72) Inventor(es):** Keith W. Hutchenson, LEO ERNEST MANZER, Mark A. Scialdone, Mayis Seapan, Scott Christopher Jackson

**(74) Procurador(es):** Ana Paula Santos Celidonio

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007025983 de 20/12/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/079250de 03/07/2008

**“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO,  
COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA OU UM ARTIGO DE FABRICAÇÃO E MÉTODO  
PARA PROPORCIONAR A FRAGRÂNCIA, OU REVITALIZAR, A PELE,  
COURO, PÊLOS, PELES, PENAS OU OUTRA SUPERFÍCIE”**

5 Este pedido de patente reivindica o benefício do pedido de patente provisório US 60/876.555, depositado em 21 de Dezembro de 2006, que é incorporado na sua totalidade como uma parte do mesmo para todos os propósitos.

**CAMPO DA INVENÇÃO**

10 A presente invenção se refere a um processo para a hidrogenação dos cariofilenos. As misturas que compreendem o cariofileno hidrogenado são úteis para o propósito de fornecer melhorias para a pele.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

15 O cariofileno é um derivado de sesquiterpeno que pode ser obtido a partir dos óleos de uma série de vegetais, tais como o cravo e a erva do gato.

A redução parcial do cariofileno ou seus isômeros, nas suas formas dihidro correspondentes tem sido descrita em diversas referências. A patente US 3.966.819 descreve a fotoisomerização do cariofileno em iso-cariofileno e descreve que o iso-cariofileno pode ser hidrogenado em iso-dihidrocariofileno na presença de um catalisador de níquel Raney. Rao e Devaprabhakara [*Tetrahedron* (1978) 34: 2223 – 2227] descrevem a redução parcial do cariofileno e do isocariofileno com a diimida nos produtos dihidro dihidrocariofileno e dihidroisocariofileno, respectivamente.

25 Várias referências descrevem a completa hidrogenação do cariofileno no derivado tetrahidro. Naves e Perrottet (*Volatile Plant Materials, XIV, Structure of Caryophyllene*, *Helv. Chim. Acta*, (1941) 24: 789 – 804) descreve a hidrogenação de cariofileno em tetrahidrocariofileno na presença de PtO<sub>2</sub>, que é um catalisador não suportado. Do mesmo modo, Sorm et al.,

(*Chemistry & Industry* (1956) 154 – 155) descreve a preparação de tetrahydrocariofileno através da hidrogenação catalítica do cariofileno com  $\text{PtO}_2$  na presença de ácido acético glacial.

Contudo, existe uma necessidade por uma rota economicamente viável para a síntese das formas hidrogenadas de cariofileno.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Uma realização da presente invenção envolve um processo para a preparação de um produto de reação que compreende pelo menos um membro do grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; ao

(a) colocar uma mistura de  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno em contato com o hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador suportado para formar o produto da reação; e

(b) opcionalmente, separar o produto da reação do catalisador suportado.

Os metais catalíticos úteis para o processo incluem aqueles que podem ser selecionados a partir dos elementos no grupo que consiste em ferro, rutênio, rênio, cobre, ósmio, cobalto, ródio, irídio, níquel, paládio, platina e ligas ou seus compostos. Um suporte para o catalisador metálico inclui aqueles que podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em carbono, alumina, sílica, sílica-alumina, sílica-titânia, titânia, titânia-alumina, sulfato de bário, carbonato de cálcio, carbonato de estrôncio, seus compostos e suas combinações. O peso do metal catalítico no catalisador suportado normalmente constitui de cerca de 0,1% até cerca de 70% do peso combinado do catalisador metálico mais o suporte.

A reação pode ser executada em uma temperatura no intervalo de cerca de  $0^\circ\text{C}$  a cerca de  $200^\circ\text{C}$ . O hidrogênio pode ser alimentado em uma pressão no intervalo de cerca de 0,1 MPa para cerca de 20,7 MPa. Os

solventes úteis para a reação incluem, sem limitação, o etanol, isopropanol, hexano, ciclohexano, acetato de etila, dioxano, tetrahydrofurano e éter dietílico.

Outra realização dos processos no presente envolve um processo em que existe uma etapa adicional de incorporação do produto da reação em uma composição de matéria que contém, além do produto de reação, um  
5 veículo e/ou um adjuvante cosmeticamente ativo.

Uma nova realização da presente invenção envolve uma composição da matéria (tal como um tratamento tópico para a pele) ou um artigo de fabricação, que inclui pelo menos um membro do grupo que consiste  
10 em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano. Essa composição pode também conter um veículo, um adjuvante cosmeticamente ativo e/ou uma dihidronepetalactona.

Ainda outra realização da presente invenção envolve um método para proporcionar a fragrância, ou revitalizar, a pele, couro, pêlos, peles, penas  
15 ou outra superfície de um humano ou um animal domesticado, aplicando uma composição da matéria que compreende (a) pelo menos um membro de um grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; e (b) um veículo e/ou um adjuvante cosmeticamente ativo.

As composições da presente invenção são úteis para o propósito  
20 de transmitir uma fragrância, ou melhorar ou revitalizar, a pele, couro, pêlos, peles, penas ou outra superfície de um homem ou um animal domesticado, companheiro ou desportivo, tais como um cão, gato ou cavalo.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

A Figura 1 mostra a hidrogenação ao longo do tempo dos  
25 isômeros de cariofileno e dos isômeros hidrogenados.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

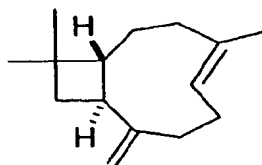
A presente invenção fornece um processo para a hidrogenação de uma mistura que compreende o alfa- e o beta-cariofileno, na presença de

um catalisador suportado, bem como os compostos dos produtos da reação obtidos a partir desse processo, e as composições preparadas a partir destes compostos.

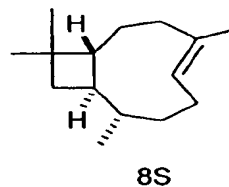
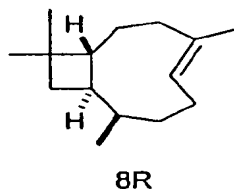
### DEFINIÇÕES

Na descrição da presente invenção, as seguintes estruturas de definições são fornecidas para algumas terminologias conforme empregado em diversos locais no relatório descritivo:

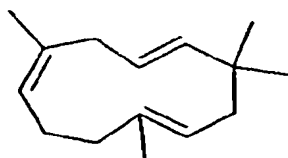
O termo "beta-cariofileno" ou " $\beta$ -cariofileno" ou "(1R, 4E, 9S)-4,11,11-trimetil-8-metileno-biciclo [7.2.0] undec-4-eno", conforme utilizado no presente, se refere aos compostos que possuem a fórmula estrutural [Peso Molecular (MW) 204]:



O termo "dihidro- $\beta$ -cariofileno" ou "4,8,11,11-tetrametil-biciclo [7.2.0] undec-4-eno", conforme utilizado no presente, se refere a um único isômero ou a uma mistura de isômeros que possuem a configuração isomérica 8R e/ou 8S mostrada abaixo, em que o isômero 8R é (1R, 4E, 8R, 9R)-4,8,11,11-tetrametilbiciclo [7.2.0] undec-4-eno e o isômero 8S é (1R, 4E, 8S, 9R)-4,8,11,11-tetrametilbiciclo [7.2.0] undec-4-eno (206 MW):



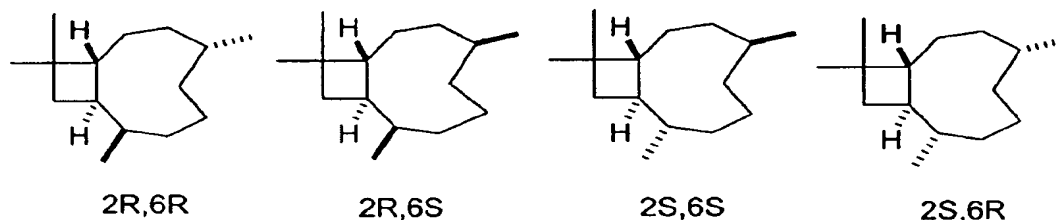
O termo "alfa-humuleno" ou " $\alpha$ -humuleno" ou "alfa-cariofileno" ou "(1E, 4E, 8E)-2,6,6,9-tetrametil-1,4,8-cicoundecatrieno", conforme utilizado no presente, se refere aos compostos que possuem a fórmula estrutural (204 MW):



O termo "beta-cariofilano" or " $\beta$ -cariofilano" ou "2,6,10,10-tetrametil-bicyclo[7.2.0]undecano", conforme utilizado no presente, se refere a um único isômero ou a uma mistura de isômeros que possuem a configuração

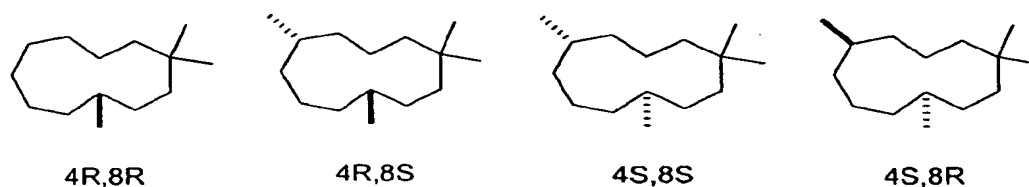
5 isomérica (i) 2R, 6R, (ii) 2R, 6S, (iii) 2S, 6S e/ou (iv) 2S, 6R mostrada abaixo, em que:

- o isômero 2R, 6R é (1R, 2R, 6R, 9R)-2,6,10,10-tetrametilbicyclo [7.2.0] undecano,
- o isômero 2R, 6S é (1R, 2R, 6S, 9R)-2,6,10,10-tetrametilbicyclo
- 10 [7.2.0] undecano,
- o isômero 2S, 6S é (1R, 2S, 6S, 9R)-2,6,10,10-tetrametilbicyclo [7.2.0] undecano, e
- o isômero 2S, 6R é (1R, 2S, 6R, 9R)-2,6,10,10-tetrametilbicyclo [7.2.0] undecano (208 MW):



15 O termo "alfa-humulano" ou " $\alpha$ -humulano" ou "1,1,4,8-tetrametil-(6Cl, 8Cl, 9Cl) cicloundecano", conforme utilizado no presente, se refere a um único isômero ou a uma mistura de isômeros que possuem a configuração isomérica (i) 4R, 8R, (ii) 4R, 8S, (iii) 4S, 8S e/ou (iv) 4S, 8R mostrada abaixo, em que:

- 20 - o isômero 4R, 8R é (4R, 8R)-1,1,4,8-tetrametilcicloundecano,
- o isômero 4R, 8S é (4R, 8S)-1,1,4,8-tetrametilcicloundecano,
- o isômero 4S, 8S é (4S, 8S)-1,1,4,8-tetrametilcicloundecano, e
- o isômero 4S, 8R é (4S, 8R)-1,1,4,8-tetrametilcicloundecano (210 MW);



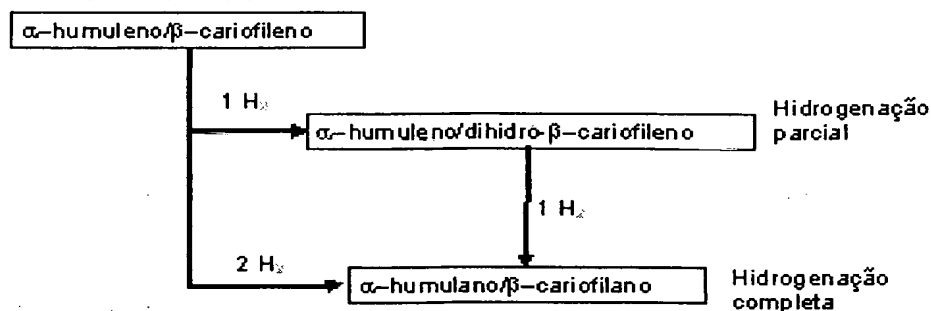
Um “catalisador” é uma substância que afeta a velocidade da reação, mas não o equilíbrio da reação, e resulta do processo quimicamente inalterado.

Mais especificamente, a presente invenção fornece um processo para a preparação de um produto reação que compreende pelo menos um membro do grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; ao

(a) colocar uma mistura de  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno em contato com o hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador suportado para formar o produto da reação; e

(b) opcionalmente, separar o produto da reação do catalisador suportado.

De acordo com os processos do presente, a mistura que compreende  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno pode ser parcialmente reduzida, em que uma ou mais das ligações duplas dos isômeros de cariofileno são hidrogenadas, ou a mistura pode ser completamente reduzida, de tal forma que todas as duplas obrigações são hidrogenadas. Um esquema representando as várias sequências de reação possíveis para a hidrogenação parcial e completa do cariofilenos é mostrado abaixo:



Em diversas realizações, pode ser descoberto que o grupo metileno exocíclico do beta-cariofileno hidrogenado é mais facilmente hidrogenado do que as ligações dupla endocíclicas do  $\alpha$ -humuleno ou do  $\beta$ -cariofileno.

5 Os cariofilenos úteis como matérias-primas na reação podem ser obtidos comercialmente a partir de um fornecedor, tal como a Sigma-Aldrich (St. Louis MO). Os cariofilenos sesquiterpenóides são encontrados nos óleos essenciais de muitas plantas, tais como cravo e gataria; os óleos essenciais podem ser obtidos a partir de fontes vegetais pelos métodos conhecidos,  
10 incluindo a destilação a vapor, tal como descrita em Regnier et al., (*Phytochem.* (1967) 6: 1271 – 1280).

Um catalisador suportado, tal conforme utilizado no presente, é pelo menos um catalisador metálico sobre um suporte. O catalisador metálico é depositado sobre o suporte de qualquer um de uma série de métodos, tal como  
15 a pulverização, imersão ou mistura física, seguida por secagem, calcinação e, caso necessário, a ativação através de métodos como a redução ou a oxidação/ redução. Um catalisador suportado também pode ser fabricado por  
co-precipitação ou mistura dos componentes ativos e do suporte seguido de  
20 secagem, calcinação e, caso necessário, a ativação através de métodos como a redução ou a oxidação/ redução. Os materiais freqüentemente utilizados como um suporte de catalisador são sólidos porosos com altas áreas de superfície total (externas e internas), que pode proporcionar uma elevada concentração dos sítios ativos por unidade de peso do catalisador.

Nos processos do presente, os catalisadores suportados são  
25 preferidos aos catalisadores não suportados por uma série de razões. O suporte permite uma maior eficiência na utilização do metal, aumentando a superfície metálica e ativa, facilitando a recuperação do metal. Os catalisadores suportados geralmente possuem uma maior resistência ao envenenamento.

Além disso, o suporte fornece um melhor controle sobre a seletividade.

O catalisador metálico podem ser selecionados a partir dos elementos do grupo que consiste em ferro, rutênio, rênio, cobre, ósmio, cobalto, ródio, irídio, níquel, paládio, platina, ligas ou compostos, e suas  
5 combinações. Em uma realização mais específica, o catalisador metálico pode ser selecionado a partir dos elementos do grupo que consiste em paládio, ródio, irídio, ligas ou compostos, e suas combinações. O catalisador metálico pode, no entanto, ser selecionado a partir de qualquer subgrupo da seguinte lista formada ao omitir outros membros da lista para deixar apenas os membros  
10 do subgrupo, e a reação em tais exemplos é executada na ausência dos membros da lista omitidos para formar o subgrupo.

Um suporte para o catalisador suportado pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em carbono, alumina, sílica, sílica-alumina, sílica-titânia, titânia, titânia-alumina, sulfato de bário, carbonato de cálcio, carbonato  
15 de estrôncio, seus compostos e suas combinações. Em uma realização mais específica, o suporte pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em carbono, alumina, sílica, sílica-alumina, seus compostos e suas combinações. Em uma realização ainda mais específica, o material suporte pode ser o carbono com uma superfície superior a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , ou de carbono com uma  
20 superfície superior a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Preferencialmente, o carbono possui um teor de cinzas que é inferior a 5% em peso do catalisador suportado; o teor de cinzas é o resíduo inorgânico (expresso como uma percentagem do peso inicial do carbono), que permanece após a incineração do carbono.

Os carbonos comercialmente disponíveis, que podem ser  
25 utilizados no presente como um suporte, incluem os comercializados sob as seguintes marcas: Bameby & Sutcliffe™, Darco™, Nuchar™, Columbia JXN™, Columbia Ick™, Calgon PCB™, Calgon BPL™, Westvaco™, Norit™ e Bamaby Cheny NB™. O carbono também pode ser um carbono disponível

comercialmente, como o Calsicat C, C Sibunit ou Calgon C (comercialmente disponíveis sob a marca registrada Centauro®).

O suporte do catalisador pode estar na forma de pó, granulado, *pellets*, extrudados ou similares.

5 No presente processo, o teor do metal catalítico em um catalisador suportado dependerá da escolha do catalisador e de suporte. Em uma realização, o teor do metal catalítico no catalisador suportado pode ser de cerca de 0,1% a cerca de 70% do catalisador suportado com base no metal catalítico, mais o peso do suporte.

10 Os promotores metálicos podem ser utilizados para melhorar a função física ou química de um catalisador. Os promotores metálicos são frequentemente selecionados a partir de metais dos Grupos de 3 a 8, 11 e 12 da Tabela Periódica, e são tipicamente utilizados em até cerca de 2% em peso do total do metal do promotor mais o metal catalítico. Os promotores metálicos  
15 podem ser utilizados para reforçar a atividade do catalisador suportado útil para a presente invenção.

As combinações do metal catalítico e do suporte úteis no presente incluem pelo menos um metal catalítico, conforme descrito acima, com pelo menos um suporte, conforme descrito acima. Em uma realização  
20 mais específica, as combinações de metais catalíticos e do suporte podem ser selecionadas a partir do grupo que consiste paládio sobre carbono, paládio sobre alumina, paládio sobre sílica, sílica-alumina sobre paládio, ródio sobre carbono, ródio sobre alumina, ródio sobre sílica, ródio sobre sílica-alumina, irídio sobre carbono, irídio sobre alumina, irídio sobre sílica, irídio sobre sílica-  
25 alumina e suas combinações.

A reação pode ser executada em uma temperatura no intervalo de cerca de 0° C a cerca de 200° C. Em uma realização mais específica, a reação pode ser executada em uma temperatura no intervalo de cerca de 25° C

a cerca de 150° C. Em uma realização ainda mais específica, a reação pode ser executada em uma temperatura de cerca de 50° C para cerca de 100° C.

A alimentação de hidrogênio útil para a reação pode ser fornecida em uma pressão no intervalo de cerca de 0,1 MPa para cerca de 20,7 MPa. Em  
5 uma realização, o hidrogênio é mantido a uma pressão para se atingir níveis de saturação do hidrogênio na mistura na temperatura da reação.

Solventes podem ser utilizados nos processos no presente, caso desejado, e quando utilizados são tipicamente solventes inertes. Os solventes adequados podem incluir, sem limitação, os alcoóis, tais como o etanol ou o  
10 isopropanol; alcanos como o hexano ou ciclohexano; ésteres como o acetato de etila, e éteres, tais como o dioxano, tetrahydrofurano ou éter dietílico.

O produto da reação que compreende os cariofilenos hidrogenados pode ser separado de pelo menos um catalisador suportado por qualquer método adequado, como a decantação. Para essas reações em que  
15 um solvente é utilizado, o produto da reação compreende os cariofilenos hidrogenados pode compreender adicionalmente o solvente, ou alternativamente, o solvente pode ser recuperado a partir do produto da reação utilizando as técnicas padrão conhecidas pelos técnicos no assunto, tal como a destilação ou o *stripping* (remoção de gás) a vácuo.

20 Os processos do presente podem ser realizados em batelada em um único reator, em uma batelada seqüencial em uma série de reatores, nas regiões de reação dentro de um ou mais reatores, ou em modo contínuo, em qualquer dos equipamentos usualmente empregados para os processos contínuos.

25 A reação produtos será determinada pelas condições em que a reação é realizada na medida em que a temperatura, pressão de hidrogênio, metal catalítico, suporte e tempo podem afetar a reação cinética, rendimento do produto e seletividade do produto. Por exemplo, com um determinado

catalisador suportado em uma dada pressão, o  $\beta$ -cariofileno pode ser hidrogenado em dihidro- $\beta$ -cariofileno, a 50° C, enquanto que  $\alpha$ -humuleno não é hidrogenado. Nas mesmas condições, exceto que é utilizada uma temperatura de 100° C, tanto o  $\beta$ -cariofileno e o  $\alpha$ -humuleno podem ser totalmente hidrogenados em  $\beta$ -cariofilano e  $\alpha$ -humulano, respectivamente. As condições requeridas para a produção de uma determinada mistura de produtos podem ser determinadas de modo similar.

A presente invenção se refere aos Produtos da Reação de Hidrogenação ("HRP"), conforme descrito acima (dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e/ou  $\beta$ -cariofilano), às composições que compreendem o HRP, e à utilização de HRP e suas composições. As preparações da presente invenção, que incluem os compostos HRP descritos acima, e as composições, formulações e outros materiais que podem ser preparadas a partir de tais compostos de acordo com a presente invenção, e suas misturas, podem todos ser utilizados para uma multiplicidade de propósitos. Estes propósitos incluem, por exemplo, a utilização como um próprio composto de fragrância ou como um ingrediente de uma composição de perfume, ou a utilização como um tratamento tópico para a pele.

Por exemplo, as preparações do presente podem ser aplicadas de uma forma tópica para a pele, couro, pêlos, peles, penas ou outra superfície de um mamífero, como um humano ou animal domesticado.

As preparações do presente documento também podem ser aplicadas na pele e/ou pêlos humanos para transmitir um odor agradável aroma ou como um composto fragrância propriamente dito, ou como um ingrediente em uma composição de perfume, e as preparações do presente também podem ser utilizadas como um tratamento tópico para a pele pela aplicação na pele e/ou pêlos dos seres humanos na forma de um limpador corporal, enxaguante, condicionador, loção tônica, loção, borrifador, spray ou

outro tipo de produto cosmético, tal como os aplicados pessoalmente pelo usuário.

Alternativamente, o ingrediente ativo pode ser incluído em microcápsulas para controlar a velocidade de perda de uma superfície ou um artigo; uma molécula precursora, que desintegra lentamente sobre uma superfície ou em um artigo, pode ser utilizada para controlar a velocidade de liberação dos ingredientes ativos; ou um agente sinérgico pode ser utilizado para estimular continuamente a evaporação do ativo a partir da composição formulada.

A liberação de um ingrediente ativo que se destina à aplicação na pele ou outra superfície de um usuário pode ser realizada, por exemplo, por encapsulamento sub-mícron, no qual o ingrediente ativo é encapsulado ou envelopado em uma proteína de nutrição da pele. A proteína pode ser utilizada, por exemplo, em uma concentração de cerca de 20% em peso. Uma aplicação de repelentes contém muitas dessas cápsulas de proteína que pode ser suspensa em qualquer uma loção à base de água, ou uma aplicação de água para pulverização. Após o contacto com a pele, as cápsulas de proteínas começam a quebrar, liberando os encapsulados ativos. O processo continua a medida que cada cápsula microscópica é depletada e substituída, então, sucessivamente por uma nova cápsula que entra em contato com a superfície e libera seus ingredientes ativos. O processo pode demorar até 24 horas para uma aplicação. Pelo fato de uma proteína se aderir muito eficazmente na pele, essas formulações são muito resistentes à perspiração (suor) e a diluição pela água de outras fontes.

Uma das vantagens distintas das preparações da presente invenção é que todas são caracterizadas por uma volatilidade relativa as tornam apropriadas para a utilização, para obter desejavelmente um nível elevado da concentração do ingrediente ativo sobre, acima e em torno de uma

superfície do usuário, conforme descrito acima. Uma ou mais destas preparações podem ser utilizadas para tal propósito como um ativo, ou uma formulação ativa, em uma composição em que a preparação é misturada com um veículo adequado para aplicação a úmido ou a seco da composição em uma superfície na forma, para exemplo, de um líquido, aerosol, gel, aerogel, espuma ou pó (tal como um pó pulverizável ou um pó polvilhável). Os veículos apropriados incluem qualquer um de uma variedade de veículos líquidos, sólidos, semi-sólidos comercialmente disponíveis, orgânicos e inorgânicos, ou formulações de veículos utilizáveis em uma variedade de produtos cosméticos.

5

10 Ao formular uma composição para aplicação na pele ou outra superfície de um ser humano, é importante selecionar um veículo dermatologicamente aceitável. Um veículo adequado para utilização no presente pode incluir a água, álcool, silicone, petrolato, lanolina, ou pode incluir um veículo líquido orgânico, tal como um hidrocarbonetos alifáticos líquido (por exemplo, pentano, hexano, heptano, nonano, decano e seus análogos) ou um líquido aromático hidrocarboneto.

15

Os exemplos de outros hidrocarbonetos líquidos úteis incluem óleos produzidos pela destilação do carvão e da destilação de diversos tipos e graus de mercadoria petroquímica, incluindo os óleos de querosene que são obtidos através da destilação fracionada do petróleo. Os óleos de petróleo adequados incluem aqueles geralmente referidos como óleos de pulverização agrícola (por exemplo, os denominados óleos pulverizáveis leves e médios, que consistem em frações médias na destilação de petróleo e que são apenas levemente voláteis). Tais óleos são, em geral, altamente refinados e podem conter apenas pequenas quantidades de compostos insaturados. Tais óleos, além disso, são geralmente óleos de parafina e, conseqüentemente, podem ser emulsionados com água e um emulsificante, diluído em concentrações mais baixas, e utilizados como *spray*. Os óleos de sebo, obtidas a partir da digestão

20

25

com sulfato da polpa de madeira, como os óleos parafina, podem ser igualmente utilizados. Outros veículos líquidos orgânicos podem incluir os hidrocarbonetos de terpeno líquidos e os alcoóis de terpeno, tais como o alfa-pineno, dipenteno, terpineol e similares.

5                   Outros veículos adequados incluem o silicone, petrolato, lanolina, hidrocarbonetos líquidos, óleos de pulverização agrícola, óleo de parafina, óleos de sebo, hidrocarbonetos de terpeno líquidos e alcoóis de terpeno, alcoóis alifáticos e aromáticos, ésteres, aldeídos, cetonas, óleo mineral, alcoóis superiores, materiais sólidos orgânicos inorgânicos finamente divididos. Em  
10                   adição aos hidrocarbonetos líquidos mencionados acima, o veículo pode conter agentes emulsificantes convencionais que podem ser utilizados para ocasionar a dispersão, e a diluição, do ingrediente ativo em água para a aplicação no uso final. Ainda outros veículos líquidos podem incluir os solventes orgânicos, tais como os alcoóis, ésteres, aldeídos e cetonas alifáticos e aromáticos. Os alcoóis  
15                   monohídricos alifáticos incluem os álcoois de metila, etila, normal-propila, isopropila, normal-butila, *sec*-butila, *terc*-butila. Os alcoóis adequados incluem os glicóis (tais como o etileno e o propileno glicol) e os pinacóis. Os álcoois polihidróxi adequados incluem o glicerol, arabitol, eritritol, sorbitol e similares. Finalmente, os alcoóis cíclicos apropriado incluem os alcoóis de ciclohexila e  
20                   ciclopentila.

                  Os ésteres, aldeídos e cetonas aromáticos e alifáticos convencionais podem ser utilizados como veículos e, ocasionalmente, são utilizados em combinação com os alcoóis mencionados acima. Ainda outros veículos líquidos incluem os produtos petrolíferos de ponto de ebulição  
25                   relativamente alto, como o óleo mineral e os alcoóis superiores (tal como o álcool cetílico). Adicionalmente, os denominados "estabilizadores" convencionais (por exemplo, ditiocarbonato de *terc*-butil sulfinil dimetilamônio) podem ser utilizados em conjunto com, ou como um componente, do(s)

veículo(s) utilizados em uma composição conforme fabricada de acordo com a presente invenção.

Numerosas argilas que possuem uma estrutura estratificada com interstícios, e os materiais inorgânicos sintéticos que lembram tais argilas em relação à composição química, cristalinidade e morfologia estratificada, são adequadas para utilização como veículos no presente. As argilas adequadas que possuem uma estrutura estratificada com interstícios incluem esmectita, caulim, muscovita, vermiculita, flogopita, xantofilita e crisótilo, e suas misturas. São preferidas as argilas de esmectita e argilas de caulim. As argilas de esmectitas incluem a montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita e outros. As argilas de caulim incluem a caulinita, deckite, nacrita, antigorita e outros. A de maior preferência é a montmorilonita. Os tamanhos médios das partículas variam de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ .

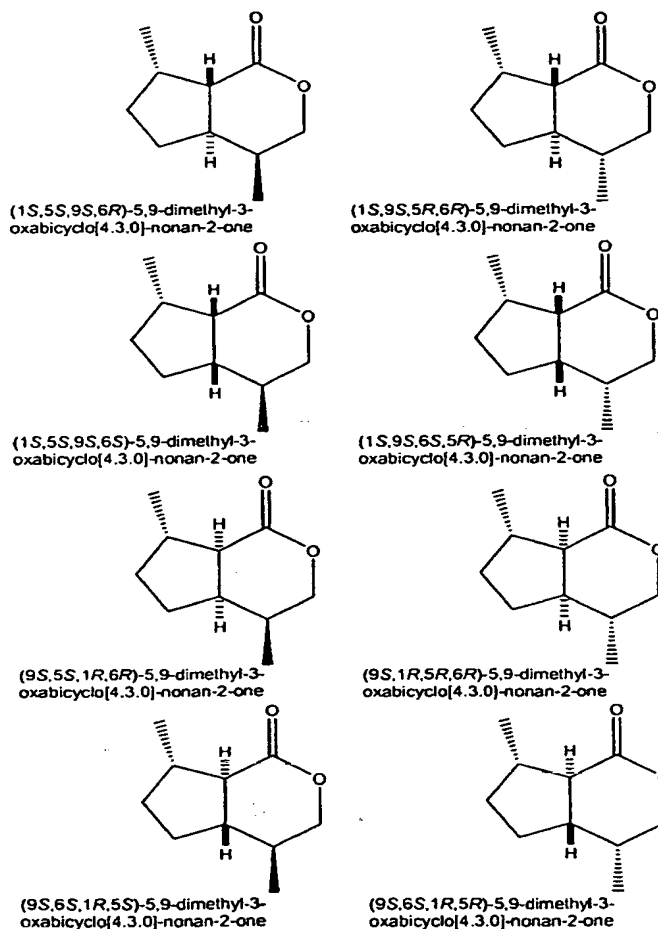
A aplicação de uma preparação do presente documento pode ser realizada ao dispersar a preparação no ar, ou dispersar a preparação como uma névoa líquida ou incorporada em um pó ou poeira, e isto irá permitir que a composição caia sobre as superfícies desejadas de um usuário. Também pode ser desejável combinar uma preparação do presente com um veículo volátil para a aplicação em forma de spray. Essa composição pode ser uma composição de aerossol, líquido pulverizável ou em pó pulverizável adaptada para dispersar o ingrediente ativo na atmosfera por meio de um gás comprimido, ou uma bomba mecânica de spray. Da mesma forma, a propagação direta de uma preparação na forma líquida/ semi-sólida/ sólida em um usuário na forma seca ou úmida (como um sólido quebradiço, por exemplo) é um método útil de entrar em contato com uma superfície do usuário.

Além disso, também pode ser desejável combinar uma preparação do presente com um ou mais outros compostos conhecidos que possuem repelências aos insetos em uma composição. Os compostos

repelentes de inseto apropriados combináveis para essa finalidade incluem as nepetalactonas, nepetalactamas, dihidronepetalactonas e seus derivados, dihidronepetalactamas e seus derivados, benzil, benzoato de benzila, 2,3,4,5-bis(butil-2-eno) tetrahidrofurfural, butoxipolipropileno glicol, N-butilacetanilida, normal-butil-6,6-dimetil-5,6-dihidro-1,4-pirona-2-carboxilato, adipato de dibutila, ftalato de dibutila, succinato de di-n-butila, N,N-dietil-meta-toluamida, carbato de dimetilamônio, dimetil ftalato de 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanediol, di-n-propil isocincomeronato, 2-fenilciclohexanol, *p*-metano-3,8-diol, e n-propil N,N-dietilsuccinamato.

10

As dihidronepetalactonas adequadas para a utilização como um componente de uma composição no presente incluem a 9S dihidronepetalactonas conforme mostrado abaixo:



Além disso, as preparações do presente também podem incluir um ou mais óleos essenciais e/ou ingredientes ativos dos óleos essenciais. Um óleo essencial inclui qualquer tipo de óleo volátil que é obtido a partir de uma planta e possui o odor e outras propriedades características da planta. Os exemplos de óleos essenciais úteis incluem: óleo de amêndoa amarga, óleo de anis, óleo de manjerição, óleo de louro, óleo de cominho, óleo de cardamomo, óleo de cedro, óleo de aipo, óleo de camomila, óleo de canela, óleo de citronela, óleo de cravo, óleo de coentro, óleo de cominho, óleo de endro, óleo de eucalipto, óleo de erva-doce, óleo de gengibre, óleo de toranja, óleo de limão, óleo de limão, óleo de hortelã, óleo de salsa, óleo de hortelã-pimenta, óleo de pimenta, óleo de rosa, óleo de hortelã (mentol), óleo de laranja, óleo de tomilho, óleo de açafrão e óleo de gaultéria. Os exemplos de ingredientes ativos de óleos essenciais são: citronelal, salicilato de metila, salicilato de etila, salicilato de propila, citronelol, safrol e limoneno.

Em outra realização, uma preparação no presente pode ser utilizada como um material de fragrância ou como um ativo em uma composição de fragrância, e ser aplicado de forma tópica na pele humana ou animal ou cabelo para proporcionar um aroma agradável ou perfume ao mesmo, como em colônias ou perfumes para humanos ou animais de estimação. Alternativamente, o agradável perfume ou aroma pode ser obtido através da utilização de uma preparação como um repelente de inseto/artrópodes em que a preparação possui atributos duplos de proporcionar simultaneamente tanto repelências como o perfume ou aroma agradável.

Conforme utilizado no presente, os termos "alterar" e "modificar", em suas diversas formas se referem a um meio de fornecer ou proporcionar um caráter de fragrância, aroma ou nota para as substâncias brandas, ou aumentar as características de aroma existentes onde o aroma natural é deficiente em algum ponto, ou de completar uma impressão de aroma existente

para modificar a sua qualidade, natureza, ou aroma.

O termo "intensificar" indica que a intensificação (sem efetuar uma alteração na natureza ou a qualidade de aroma) de uma ou mais nuances do aromas e suas impressões organolépticas de uma composição da  
5 fragrância, perfume, ou um ou mais artigos perfumados.

O termo "nota(s) de fragrância" ou "nota(s)" se refere às três etapas que a maioria das fragrâncias percorrem. A nota superior é a primeira impressão da fragrância. A nota média é o personagem principal de uma  
10 fragrância. Estes são notas mais fortes, do intervalo médio que surgem após o início e demoram mais tempo, como o "coração" da fragrância. Por último, a nota de base é o aroma final da fragrância. Estas notas ricas, pesadas surgem lentamente e definitivamente, ecoando de modo ressonante após os outros sumirem. As notas baixas, por definição, ficam para trás e agem como um  
15 fixador para interromper os óleos mais leves de dispersar demasiadamente depressa.

Os termos "composição do perfume" ou "composição do aroma" ou "composição aroma" são utilizados no presente para indicar uma mistura de compostos orgânicos, incluindo, por exemplo, alcoóis, aldeídos, cetonas, nitrilas, ésteres, lactonas, óleos essenciais naturais sintéticos, óleos essenciais,  
20 e mercaptanas, que são misturados de forma que o conjunto dos odores dos componentes individuais produzem uma fragrância agradável ou desejada. Tais composições geralmente contém: (1) a nota principal ou o "buquê" ou pedra fundamental da composição, (2) modificadores que arredondam e acompanham a nota principal; (3) fixadores que incluem substâncias odoríferas  
25 que dão uma nota especial para o perfume em todas as fases de evaporação e as substâncias que retardam evaporação; e (4) as notas altas que são geralmente de baixa ebulição, com materiais de cheiro fresco.

Um perfume é caracterizado pelo seu aroma ou fragrância

exclusivo e agradável. No perfume, as composições do aroma ou fragrância, cada componente individual irá contribuir para suas características particulares olfativas, mas o efeito global da composição será a soma de cada um dos efeitos de cada um dos ingredientes. Assim, uma HRP pode ser usada para  
5 alterar as características de aroma dessas composições, por exemplo, destacando o moderador ou olfativa reação contribuiu por outro ingrediente na sua composição.

A "composição do perfume" pode conter um composto do perfume, um composto da fragrância ou um compostos do aroma, além de  
10 outros materiais. Além disso, uma "composição do perfume" ou "composição do aroma" podem ser utilizados como componentes de um artigo, como um "artigo perfumado" ou "artigo fragrante", ou a composição pode ser adicionada aos artigos de fragrância perfumada, onde o termo "artigo perfumado" ou "artigo fragrante" se referem a um artigo de fabricação ou que possuam uma  
15 fragrância agradável aroma, ou um perfume ou aroma que é reforçado, alterado ou ampliado pela composição do perfume.

As notas de uma fragrância únicas de um HRP os tornam úteis ao transmitir, alterar, aumentar ou reforçar a componente olfativa composição de um perfume, por exemplo, utilizando ou moderando a reação olfatória  
20 contribuída por um ou mais ingredientes na composição. Especificamente, a composição pode ser utilizada para: (1) transmitir um perfume ou aroma característico de um perfume ou artigo, ou (2) mascarar ou modificar o odor de um ou mais componentes do mesmo.

Conforme será considerado, materiais de fragrância são  
25 normalmente utilizados em combinações que podem incluir tanto ingredientes naturais e sintéticos para alcançar o efeito desejado global perfume. Os desenvolvedores de fragrância consideram o cheiro do composto, bem como a sua eficácia, o grau de estabilidade na formulação final, a atividade durante um

prazo de validade do produto e a ausência de reações adversas com o produto ou a sua função como um perfumado artigo. Normalmente, os aromas são usados para mascarar o odor contribuído por outros ingredientes na formulação do produto final perfumadas, e/ou para aumentar a recurso de um produto.

5                    HRP possui uma fragrância única notas e, por conseguinte, são particularmente úteis individualmente e em combinação com outras substâncias químicas em uma variedade fragrância de perfume composições. O efeito global do perfume composição será a soma dos efeitos de cada um dos ingredientes. Assim, uma HRP, tal como é utilizado no presente ou as suas  
10 misturas com outros materiais perfumaria podem ser usados para modificar as características de aroma um perfume composição, por exemplo, destacando ou moderando a reação olfativa contribuída por outro ingrediente na preparação, como uma fragrância compostos que não é um HRP. O HRPs de acordo com a presente invenção pode ser utilizado em praticamente todos os campos da  
15 perfumaria moderna. As realizações da presente invenção, portanto, são adequadas para as aplicações em perfumaria fina, ou seja, na preparação de perfumes e colônias em que um efeito novo e original pode ser obtido.

                  Numa nova realização, as repelências aos insetos/ artrópodes, fragrância e/ou outras propriedades de produtos direcionados para outros fins  
20 fundamental será reforçada com a presença neles de uma preparação da presente invenção. Estes outros produtos incluem, por exemplo, limpador corporal, enxaguante, loção, borrifador, tônico ou loção tônica, gel de banheira e chuveiro, produtos de espuma (por exemplo, espuma para barbear), maquiagem, desodorantes, xampu, cabelo lacas/ lavagens cabelo,  
25 composições pessoais de sabonete (por exemplo, sabões para as mãos e sabonetes de banheira/ ducha) ou outros tratamentos ou cuidados pessoais paliativos, e agentes de limpeza, como detergentes e solventes, e ar refrescantes e removedores de odor. Esses produtos podem ser fabricados,

por exemplo, sob a forma de um líquido pulverizável, um aerossol, uma espuma, um creme, uma pomada, um gel, uma pasta, um pó ou um sólido friável. O processo de fabricação de um produto deste tipo seria, portanto, incluir a mistura do presente com uma preparação adequada dos veículos inertes ou outros ingredientes para facilitar o fornecimento na forma física, como descrito, tais como líquidos em veículos que são facilmente pulverizadas; um propulsor de um aerossol ou uma espuma; veículos viscosos para um creme, uma pomada, um gel ou uma pasta, ou veículos secos ou semi-sólidos para um pó ou um sólido friável.

Qualquer um dos produtos descritos acima podem também conter outros adjuvantes terapeuticamente ou cosmeticamente ativos ou ingredientes suplementares como são típicos na indústria de cuidados pessoais. Os exemplos destes incluem fungicidas, agentes de filtro solar, agentes de bloqueio solar, vitaminas, agentes bronzeadores, extratos vegetais, agentes anti-inflamatórios, anti-oxidantes, agentes sequestrantes de radical, retinóides, alfa-hidroxi ácidos, anti-sépticos, antibióticos, agentes antibacterianos, anti-histamínicos; adjuvantes tais como espessantes, agentes de tamponamento, quelantes, conservantes, gelificantes, estabilizantes, agentes tensoativos, emolientes, colorir agentes, aloe vera, ceras, e intensificadores de penetração e misturas de quaisquer dois ou mais destes.

Os artigos em que uma preparação no presente pode ser incorporada para transmitir uma melhor fragrância incluem os artigos ou produtos manufaturados, tais como mercadorias têxteis e fibrosas, vestuário, mercadorias de higiene, tapetes, linhos, equipamentos militares, tais como tendas, toldos, mochilas ou redes de mosquito, velas, papel, tinta, produtos de madeira, tais como mobiliário, plásticos e outros polímeros e similares.

A preparação do presente documento pode ser formulada ou incorporada em uma composição para aplicação em um animal acolhimento

por qualquer dos mesmos métodos conhecidos na indústria de cosméticos, tais como a diluição, mistura, espessantes, emulsionantes, engarrafamento e pressurização. A preparação do presente documento pode ser incorporada em um artigo de mistura durante a produção ou pelas etapas de pós-produção  
5 como a pulverização ou imersão.

A preparação do presente pode ser misturada em uma composição com outros componentes, tais como um veículo, em uma quantidade que é eficaz para a sua utilização para um propósito particular. A quantidade de HRP, tal conforme descrito no presente, contido em uma  
10 composição, em geral, não excede cerca de 80%, em peso, baseado no peso do produto final, no entanto, maiores quantidades podem ser utilizadas em determinadas aplicações, e que esse montante não é limitante. Mais de preferência, uma quantidade adequada de um HRP será pelo menos cerca de 0,001% em peso e, de preferência cerca de 0,01% até cerca de 50%, em peso,  
15 e mais de preferência, de cerca de 0,01% para cerca de 20% em peso por cento, com base no total peso da composição total ou artigo. As composições específicas dependerão da utilização pretendida.

Outras composições, materiais e métodos relevantes para a utilização de um HRP são divulgados no documento US 2003/062.357; US  
20 2003/079.786; US 2003/191.047; e US 2006/148.842, cada uma dos quais está incorporado na sua totalidade como uma parte do mesmo para todos os fins.

Os atributos e efeitos vantajosos dos processos ora pode ser visto em uma série de exemplos, como descrito abaixo. As realizações destes processos em que os exemplos estão baseados são apenas representativas,  
25 bem como a seleção das realizações para ilustrar a invenção não indicam que os materiais, as condições, as modalidades, componentes, reagentes, técnicas ou configurações não descritas nestes exemplos não são adequados para a prática destes processos, ou que o assunto não descrito nestes exemplos é

excluído do âmbito das reivindicações anexas e seus equivalentes.

### EXEMPLOS

As seguintes abreviaturas são usadas nos exemplos: GC é cromatógrafo(ia) gasosa, GC-MS é de cromatografia gasosa/ espectrometria de massa; RMN é de ressonância magnética nuclear; C é Centígrado, é MPa mega Pascal; rpm é rotações por minuto; mL é mililitro; MW é o peso molecular; OCM é óleo de gatária; wt% é porcentagem em peso; TOS é o tempo no córrego; h é hora; conc. é a concentração; conv. é conversão; temp. é a temperatura; °C é graus centígrados.

### GC-MS ANÁLISE:

As amostras foram analisadas utilizando um HP6890 GC (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) GC equipado com um detector de massa HP-5973 e uma coluna DB (JW Científico (disponível através de Fisher Scientific, Pittsburgh, PA)).

### RMN ANÁLISE:

Os espectros de RMN foram obtidos em um Bruker DRX Advance (500 MHz 1H, 125 MHz 13C; Bruker BioSpin Corp, Billerica, MA), utilizando solventes deuterado obtidos a partir de isótopos Cambridge Laboratories, Inc. (Andover, MA).

### EXEMPLO 1

#### HIDROGENAÇÃO DO CARIOFILENO (50° C)

Uma solução de 18,5% em peso de cariofileno (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO; comprados como beta-cariofileno) em etanol absoluto foi preparada. A análise de GC-MS e RMN do cariofileno indicou que era uma mistura de ambos os isômeros alfa-(13,3%) e beta-(86,7%) (204 MW).

Esta solução foi hidrogenada utilizando ESCAT-142 (Engelhard, Iselin, NJ, 5% Pd/ C catalisador em pó), utilizando catalisador em pó 10%, em peso, em relação ao beta cariofileno, a reação foi realizada por 2 horas a 50° C

e 3,45 MPa pressão de hidrogênio. A análise GC-MS e RMN da solução hidrogenada indicou que o alfa-cariofileno (alfa-humuleno) não foi hidrogenado, e beta-cariofileno foi convertido em dihidro- $\beta$ -cariofileno.

### EXEMPLO 2

#### HIDROGENAÇÃO DO CARIOFILENO (100° C)

Uma solução de cariofileno a 18,5% (Sigma-Aldrich) em etanol absoluto foi preparada conforme descrito no Exemplo 1.

Esta solução foi hidrogenado utilizando ESCAT-142 utilizando catalisador em pó a 10% em peso, em relação ao beta cariofileno, a reação foi realizada por 2 horas a 100° C e 3,45 MPa de pressão de hidrogênio. A análise GC-MS e RMN da solução hidrogenada indicou que o alfa-humuleno e beta-cariofileno foram totalmente hidrogenados em alfa-humulano e beta-cariofilano, respectivamente.

### EXEMPLO 3

#### HIDROGENAÇÃO DO CARIOFILENO

Um reator de autoclave em batelada de agitação de 50 mL foi carregado com 31,41 g de uma solução de 50% em peso de cariofileno (preparadas conforme descrito no Exemplo 1) e 1,59 g de ESCAT 142. O reator foi equipado com um agitador de arraste de gás acoplado magneticamente que foi girado em torno de 1.000 rpm durante a reação. O reator foi fechado e, em seguida, lavado com nitrogênio e evacuado várias vezes para remover o oxigênio. Estas descargas foram seguidas por dois esvaziamentos rápidos com hidrogênio para minimizar o nitrogênio residual no reator. O reator foi aquecido a cerca de 50° C através de um aquecedor de banda externa e então carregado em 83,9 bar (8,39 MPa), pressão com hidrogênio. O hidrogênio foi alimentado continuamente ao reator durante o curso da execução para manter esta pressão a medida que o hidrogênio foi consumido pela reação.

Pequenas amostras da mistura de reação foram retiradas

periodicamente através de um tubo mergulhador equipado com um 2 micron de fritas metálicas sinterizadas. O reator foi mantido a uma temperatura média de 54 ° C durante um tempo total de 3,0 horas. O reator foi então termicamente resfriado por meio de uma bobina de arrefecimento externa fornecida com uma

5 mistura de propilenoglicol/ água resfriado a partir de um banho recirculante e ventilado. A análise do produto por cromatografia gasosa (GC-FID), utilizando 1,2-dibromobenzene como um padrão interno adicionado pós reação mostrou 99,7% de conversão tanto cariofileno isômeros após 0,5 horas, e pela conversão quantitativa 1,10 horas reação tempo. A análise adicional por

10 espectrometria de massas (CG-MS) e C13 NMR identificou os isômeros do produto de hidrogenação para ambos os isômeros alfa e beta-cariofileno (humulano e cariofilano, respectivamente). As concentrações dos reagentes e pertinentes aos produtos da reação são resumidas na Tabela 1, e o gráfico da

Figura 1 plota as concentrações de vários isômeros de cada peso molecular.

15 Este exemplo demonstra a hidrogenação completa e rápida do alfa-e beta-cariofileno no reator comercialmente viável nas concentrações do solvente (ou seja, alta produtividade do reator).

**TABELA 1**

Tempo na corrente (hr)	Beta-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Alfa-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Soma dos isômeros MW 206 (% em peso)	Soma dos isômeros MW 208 (% em peso)	Soma dos isômeros MW 210 (Humulano) (% em peso)
0,00	84,50	7,82	0,21	0,02	0,07
0,17	1,56	1,91	75,13	5,53	0,79
0,50	0,08	0,20	41,73	39,06	5,75
1,10	0,04	0,02	10,98	68,03	9,69
1,50	0,03	0,02	3,16	75,48	10,51

Tempo na corrente (hr)	Beta-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Alfa-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Soma dos isômeros MW 206 (% em peso)	Soma dos isômeros MW 208 (% em peso)	Soma dos isômeros MW 210 (Humulano) (% em peso)
2,10	0,02	0,02	0,83	80,06	11,92
2,50	0,02	0,02	0,60	81,42	11,75
3,00	0,02	0,02	0,56	81,48	11,66

#### **EXEMPLO 4**

#### **HIDROGENAÇÃO DO CARIOFILENO NO ÓLEO DE GATARIA**

A 50 mL mexido lote autoclave reator foi carregado com 34,6 g de uma solução de 50% em peso de óleo de gataria em etanol absoluto e 1,73 g de ESCAT 142. O óleo de gataria foi obtido por destilação a vapor de plantas de gataria (George Thacker Sons Farm, Alberta, Canadá, 2003), e este óleo recebido foi seco azeotropicamente com isopropanol. O reator foi equipado com um agitador de arraste de gás acoplado magneticamente que foi girado em torno de 1.000 rpm durante a reação. O reator foi fechado e, em seguida, refrigerado a 15° C por meio de uma bobina de arrefecimento externo fornecida com uma mistura de propilenoglicol / água refrigerada a partir de um banho recirculante. O reator foi lavado com nitrogênio e evacuado várias vezes para remover o oxigênio, e estes foram seguidos por dois esvaziamentos rápidos com hidrogênio para minimizar o nitrogênio residual no reator. O reator foi carregado a 86 bar (8,6 MPa), pressão com hidrogênio. O hidrogênio foi alimentado continuamente ao reator durante o curso do executado para manter esta pressão a medida que o hidrogênio foi consumido por reação.

Pequenas amostras da mistura de reação foram retiradas periodicamente através de um tubo mergulhador equipado com 2 micron de fritas metálicas sinterizadas. O reator foi mantido a uma temperatura média de 15° C durante um tempo total de 4 horas, então o reator foi aquecido a cerca

de 100 graus C por meio de um aquecedor para uma banda externa por mais 2 horas. O reator foi então termicamente resfriado por meio de uma bobina de arrefecimento externa e ventilada. A análise do produto por cromatografia gasosa (GC-FID), utilizando 1,2-dibromobenzene como um padrão interno  
 5 adicionado pós reação mostrou 97,6% de conversão tanto dos isômeros de cariofileno após 1,75 horas a 15° C, e pela conversão quantitativa até ao final da reação a 100° C. A análise adicional por espectrometria de massas (CG-MS) identificou os isômeros do produto de hidrogenação antecipado para ambos o alfa e beta-cariofileno (humulano e cariofilano, respectivamente). As  
 10 concentrações dos reagentes e produtos da reação pertinentes são resumidas na Tabela 2. Este exemplo demonstra a hidrogenação completa e rápida de alfa-e beta-cariofileno como componentes secundários de um produto natural.

**TABELA 2**

Tempo na corrente (hr)	Temp. do Reator (°C)	Beta-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Alfa-cariofileno (MW 204) (% em peso)	Soma dos isômeros MW 208 (cariofileno) (% em peso)	Soma dos isômeros MW 210 (Humulano) (% em peso)
0,00	14,0	7,70	1,29	-	-
0,17	15,4	4,40	0,80	0,17	0,20
0,50	15,3	0,19	0,18	0,30	0,46
1,75	15,0	0,20	0,02	0,71	0,13
2,75	15,1	0,19	0,03	0,78	0,13
4,00	15,2	0,20	0,03	0,94	0,29
4,60	94,2	0,15	0,00	4,36	0,51
5,85	100,5	0,05	0,00	6,44	1,08

Quando um intervalo de valores numéricos é citado no presente,  
 15 o intervalo inclui os parâmetros e todos os números inteiros individuais e

frações dentro do intervalo e inclui também cada um dos intervalos mais estreitos no presente, formados por todas as diversas combinações possíveis desses parâmetros e números inteiros e frações para formar subgrupos do grupo maior de valores dentro do intervalo citado no mesmo grau como se  
5 cada um destes intervalos mais estreitos fosse explicitamente citado. Onde um intervalo de valores numéricos é declarado no presente como sendo superior a um valor declarado, o intervalo, no entanto, é finito e está delimitado em sua extremidade superior por um valor que é operado dentro do contexto da presente invenção descrito no presente. Onde um intervalo de valores  
10 numéricos é declarado no presente como sendo inferior a um valor declarado, o intervalo, no entanto, é delimitado em sua extremidade inferior por um valor diferente de zero.

Neste relatório descritivo, a menos que especificado explicitamente de outra forma ou indicados ao contrário pelo contexto de  
15 utilização, as quantidades, tamanhos, intervalos, formulações, parâmetros e outras quantidades e características citadas no presente, principalmente quando modificadas pelo termo “cerca de”, podem, mas não precisam ser exatas, e também podem ser aproximadas e/ou maiores ou menores (conforme desejado) daquelas declaradas, refletindo tolerâncias, fatores de conversão,  
20 arredondamentos, erros de medição e similares bem como a inclusão dentro de um determinado valor daqueles valores fora dele que possuem, no contexto do presente invenção, equivalências funcionais e/ou operáveis com relação ao valor declarado.

Neste relatório descritivo, a menos que explicitamente declarado  
25 de outra forma ou indicado em contrário pelo contexto da sua utilização, onde uma realização do assunto no presente é declarada ou descrita como compreendendo, incluindo, contendo, possuindo, sendo composta de, ou constituída por, ou de certas características ou elementos, uma ou mais

características ou elementos, em adição daqueles expressamente declarados ou descritos podem estar presentes na realização. Porém, uma realização alternativa do presente assunto pode ser declarada ou descrita como sendo composta essencialmente de determinadas características ou elementos, em que as características ou elementos da realização que alterariam materialmente o princípio de funcionamento ou as características distintivas da realização não estão presentes nela. Outra realização alternativa do presente assunto pode ser declarada ou descrita como consistindo de certas características ou elementos, em que a realização, ou nas suas variações não substanciais, apenas as características ou elementos especificamente declarados ou descritos estão presentes.

Um catalisador adequado para uso neste relatório descritivo podem ser selecionado como qualquer um, vários ou todos os membros de toda a população de catalisadores descritos pelo nome ou estrutura acima. Um catalisador adequado pode, no entanto, ser também selecionado como qualquer um, vários ou todos os membros de um subgrupo de toda a população, onde o subgrupo pode ser de qualquer tamanho (1, 2, 4 ou 6, por exemplo), e onde o subgrupo é formado ao omitir qualquer um ou mais dos membros de toda a população, como descrito acima. Como resultado, o catalisador pode, em tal caso, não só ser selecionado como um, vários ou todos os membros do subgrupo qualquer de qualquer dimensão que podem ser formados a partir de toda a população de catalisadores, como descrito acima, o catalisador, mas também podem ser selecionados na ausência dos membros que foram omitidos do conjunto da população para formar o subgrupo. Por exemplo, em certas realizações, o catalisador útil neste documento pode ser selecionado como um, vários ou todos os membros de um subgrupo de catalisadores que exclui toda a população rutênio suportados em titânia, com ou sem a exclusão de toda a população de outros catalisadores também.

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, que compreende pelo menos um membro do grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; ao

5 (a) colocar uma mistura de  $\alpha$ -humuleno e  $\beta$ -cariofileno em contato com o hidrogênio na presença de pelo menos um catalisador suportado para formar o produto da reação; e

(b) opcionalmente, separar o produto da reação do catalisador suportado.

10 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o produto da reação compreende o  $\alpha$ -humulano e o  $\beta$ -cariofilano; ou  $\alpha$ -humulano e dihidro- $\beta$ -cariofileno; ou o dihidro- $\beta$ -cariofileno e o  $\beta$ -cariofilano; ou o dihidro- $\beta$ -cariofileno; ou o  $\alpha$ -humulano; ou o  $\beta$ -cariofilano.

15 3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o hidrogênio é alimentado na mistura de reação em uma pressão no intervalo de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20,7 MPa.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura da reação ainda compreende um solvente.

20 5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, que compreende ainda a etapa de remoção do solvente a partir do produto da reação.

25 6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que compreende ainda a etapa de incorporação do produto da reação em uma composição da matéria que compreende, em adição ao produto da reação, um veículo e/ou um adjuvante cosmeticamente ativo.

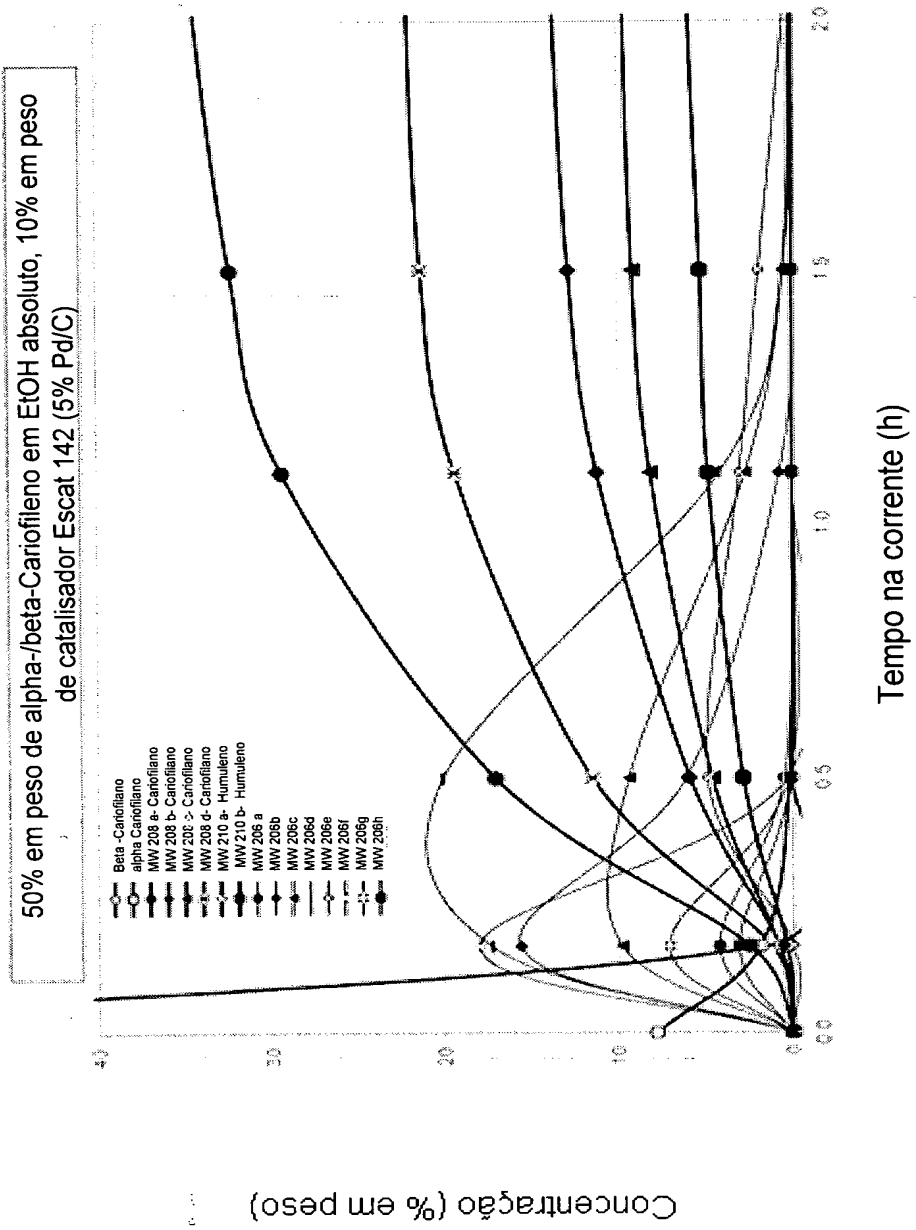
7. COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA OU UM ARTIGO DE FABRICAÇÃO, que compreende (a) pelo menos um membro de um grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; e (b) um veículo

e/ou um adjuvante cosmeticamente ativo.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, que compreende ainda uma diidronepetalactona.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, que é produzida na forma de um líquido pulverizável, um aerossol, uma espuma, um creme, uma pomada, um gel, uma pasta, um pó ou um sólido friável.

10. MÉTODO PARA PROPORCIONAR A FRAGRÂNCIA, OU REVITALIZAR, A PELE, COURO, PÊLOS, PELES, PENAS OU OUTRA SUPERFÍCIE, de um humano ou um animal domesticado, aplicando uma composição da matéria que compreende (a) pelo menos um membro de um grupo que consiste em dihidro- $\beta$ -cariofileno,  $\alpha$ -humulano e  $\beta$ -cariofilano; e (b) um veículo e/ou um adjuvante cosmeticamente ativo.



**Fig.1**

**RESUMO**

**“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO,  
COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA OU UM ARTIGO DE FABRICAÇÃO E MÉTODO  
PARA PROPORCIONAR A FRAGRÂNCIA, OU REVITALIZAR, A PELE,  
5 COURO, PÊLOS, PELES, PENAS OU OUTRA SUPERFÍCIE”**

A presente invenção se refere a um processo para a hidrogenação de uma mistura de cariofilenos pelo contato com hidrogênio na presença de um catalisador suportado. Os produtos resultantes são úteis para a aplicação na pele.