



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017007005-7 B1



(22) Data do Depósito: 10/11/2014

(45) Data de Concessão: 09/11/2021

(54) Título: MELHORIAS EM OU REFERENTES A COMPOSTOS ORGÂNICOS

(51) Int.Cl.: C11B 9/00; C07C 47/228.

(73) Titular(es): GIVAUDAN SA.

(72) Inventor(es): ANDREAS GOEKE; HEIKE LAUE; ANDREAS NATSCH; FRANCIS VOIROL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2014074179 de 10/11/2014

(87) Publicação PCT: WO 2016/074697 de 19/05/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 05/04/2017

(57) Resumo: "MELHORIAS EM OU REFERENTES A COMPOSTOS ORGÂNICOS". A presente invenção refere-se ao uso de um composto representado pela fórmula I, em que R1 a R4 são independentemente H ou metila; e R6 é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C3-C7 alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila, como componentes de perfume em produtos de cuidados pessoais e de cuidados domésticos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"MELHORIAS EM OU REFERENTES A COMPOSTOS
ORGÂNICOS".**

[0001] A presente invenção refere-se a componentes de perfume e preparações de perfume contendo os mesmos. Em particular, a invenção refere-se a ditos componentes de perfume ou preparações de perfume que exibem características de aroma de muguet (Lírio-do-vale). Ainda mais particularmente, a invenção refere-se a ditas preparações de perfume que não contêm, ou substancialmente não, LilialTM. A invenção ainda se refere a métodos de produzir ditos componentes de perfume e preparações de perfume, bem como o uso de ditos componentes de perfume e preparações de perfume nas finas fragrâncias e produtos de consumo, tais como produtos de cuidados pessoais e de cuidados domésticos. A invenção também se refere a ditas finas fragrâncias e produtos de consumo contendo ditos componentes aromáticos ou preparações de perfume.

[0002] Os compostos tendo características de aroma de muguet são muito procurados, devido aos componentes de perfume. Estes compostos são importantes componentes com bases florais e podem atuar como harmonizadores através de muitos diferentes tipos de criações de fragrâncias. Os compostos deste tipo são amplamente utilizados em produtos de consumo, tais como produtos de cuidados pessoais e de cuidados ao consumidor, bem como nas finas perfumarias, para gerar odores agradáveis ou mascarar odores desagradáveis.

[0003] Um excelente componente de perfume amplamente valorizado por suas notas de aroma de muguet é o LilialTM. O LilialTM é um exemplo de um alcanal substituído por arila, mais particularmente, um propanal substituído por arila. Especificamente, seu nome químico é 3-(4-terc-butilfenil)-2-metilpropanal (CAS 80-54-6). Este composto en-

controu amplo uso em fina perfumaria, bem como em produtos de cuidados pessoais e domésticos. Entretanto, seu uso veio sob exame minucioso regulador em vista de descobertas recentes que exibem efeitos tóxicos sobre os órgãos reprodutores de ratos e cães machos. Nenhum efeito foi encontrado em estudos com camundongos, porquinhos da índia, e primatas, no entanto, no Sistema Globalmente Harmonizado de classificação (GHS) este composto é classificado como um material CMR2. Para os materiais de categoria CMR2, é necessário estabelecer que as quantidades propostas para uso sejam inofensivas para os consumidores. Em vista da situação reguladora de LilialTM, há uma necessidade em substituí-lo com outros componentes aromáticos.

[0004] O WO2010105 873 trata o problema de substituição do LilialTM. A solução proposta reside no uso de misturas de componentes conhecidos comumente encontrados na paleta de perfumaria, a fim de recriar características odoríferas substancialmente similares àquelas do LilialTM.

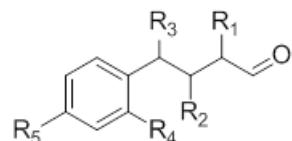
[0005] Da mesma forma, o WO2009027957 propõe uma solução consistindo na formulação de combinações de componentes de perfume conhecidos da paleta de perfumaria.

[0006] O WO2013045301 também propõe uma solução para substituição de LilialTM, que consiste na seleção de misturas de componentes, incluindo o composto LilyfloreTM e um certo composto de indanil propanal, em combinação com outros componentes de perfume secundários.

[0007] O requerente agora encontrou compostos que podem ser empregados como componentes aromáticos em composições de perfume e produtos de consumo. Mais particularmente, o requerente encontrou compostos que possuem desejáveis características aromáticas de muguet. Ainda mais particularmente, o requerente encontrou

compostos que possuem características aromáticas que podem ser percebidas e reconhecidas por perfumistas como sendo muito similares as do odor de LilialTM e, assim, podem servir como um simples substituto para LilialTM. Além disso, os compostos podem ter similar ou mesmo melhorado desempenho de aroma em comparação com LilialTM. Finalmente, o requerente encontrou compostos que não induzem às preocupações regulamentares associadas com LilialTM. Em particular, o requerente constatou que componentes aromáticos de alcanal substituído por arila que são análogos estruturais próximos a LilialTM, porém que, criticamente, contêm um substituinte no anel arila, que é posicionado *ortho* ao grupo contendo a funcionalidade aldeído e/ou têm butanal como a funcionalidade aldeído, têm características aromáticas similares ao LilialTM, porém, surpreendentemente não carregam com eles os problemas relacionados com CMR associado com LilialTM, como indicado pelos dados *in vitro*.

[0008] Portanto, a invenção provê, em um primeiro aspecto, um composto representado pela fórmula I



fórmula-I

em que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₂-C₇ alquila ou alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila; e em que dito composto não é 4-(4-terc-butil)fenil)butanal, 4-(4-isopropilfenil)butanal, 4-(4-isobutilfenil)butanal, 4-(4-(terc-butil)fenil)-3-metilbutanal.

[0009] Em NL 7502553, 4-(4-(terc-butil)fenil)butanal e 4-(4-isopropilfenil)butanal são descritos estar presentes em misturas de perfume juntamente com outros isômeros. Suas características individuais,

em particular os aromas específicos, não são descritos, e não está mesmo claro se estes compostos possuem um odor característico.

[0010] 4-(4-isobutilfenil)butanal é conhecido como um intermediário para farmacêuticos em DE 3933781. A publicação é silenciosa sobre o aroma deste composto e seu uso como componente de perfume.

[0011] Em EP 982023, 4-(4-(terc-butil)fenil)-3-metilbutanal é mencionado como uma fragrância que pode ser liberada por um siloxano adequado. Entretanto, não há descrição de aroma particular deste composto e a publicação não descreve o uso do composto do modo descrito aqui.

[0012] Preferivelmente, é um composto representado pela fórmula I, em que R_1 a R_4 são independentemente selecionados de H ou metila, e R_5 é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C_3 - C_7 alquila, alquenila, cicloalquila, ou cicloalquenila, com a condição de que R_5 não é um resíduo de terc-butila ou isopropila.

[0013] Em outro aspecto da invenção, um composto representado pela fórmula I é preferido, em que R_1 a R_3 são independentemente selecionados de H ou metila, R_4 é metila, e R_5 é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C_3 - C_7 alquila, alquenila, cicloalquila, ou cicloalquenila.

[0014] Em outro aspecto da invenção, um composto representado pela fórmula I é preferido, em que R_1 a R_4 são independentemente selecionados de H ou metila, e R_5 é um resíduo ramificado ou linear, saturado de C_3 - C_7 alquila, alquenila, cicloalquila, ou cicloalquenila, com a condição de que R_5 não é um resíduo de terc-butila ou isopropila.

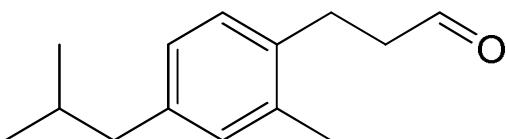
[0015] Os compostos da presente invenção possuem significativas características odoríferas. Em particular, eles possuem características odoríferas substancialmente similares e características de desempenho como LilialTM. Como tal, e em contradistinção às propostas da téc-

nica anterior relacionadas com a substituição de LilialTM com base nas misturas de componentes conhecidos, a presente invenção pode obter a substituição de LilialTM com base em um único composto. Uma tal substituição por uma única fragrância poderia ser de custo eficaz e conveniente para um perfumista.

[0016] Além disso, os compostos da presente invenção podem gerar características de aroma de muguet particularmente substantivas e de grande duração.

[0017] Os compostos da presente invenção poderiam ser componentes de perfume particularmente impactantes. O impacto que um componente aromático exerce está relacionado com o seu Valor de Odor. O Valor de Odor é a relação de pressão de vapor com a concentração limiar da detecção.

[0018] Alguns dos compostos poderiam ter Valores de Odor extremamente elevados. Por exemplo, o composto relacionado com a estrutura



tem um Valor de Odor de 559'071. Os componentes relacionados com o perfume não são impactantes por comparação. Por exemplo, LilialTM tem um valor de odor de somente 32'978, enquanto cíclame aldeído tem um Valor de Odor de somente 21'986.

[0019] O Valor de Odor elevado de alguns dos compostos da presente invenção é significativo, pelo fato de que há uma necessidade por sustentabilidade e a provisão de componentes aromáticos impactantes possibilita aos perfumistas criarem desejáveis fragrâncias de acordo com concentrações de materiais mais baixas.

[0020] Os problemas regulatórios em torno do LilialTM são criados do fato de que é enzimaticamente degradado em ratos e cães a ácido terc-butil benzoico (t-BBA), que é conhecido inibir a síntese de glicose

e síntese de ácidos graxos *in vitro* (McCune et al., Arch Biochem Biophys (1982) 214 (1): 124-133).

[0021] Ácido terc-butil benzoico é conhecido causar efeitos testiculares em ratos machos (Hunter et al. Food Cosmet. Toxicol. 1965, 3: 289-298; Cagen et al. J. Am. Coll. Toxicol. 1989, 8 (5): 1027-1038).

[0022] Ao contrário, os compostos da presente invenção não são ou pelo menos são menos susceptíveis à degradação mediada por enzima dos correspondentes derivativos de ácido benzoico *in vitro*. Este foi realmente um resultado muito surpreendente, considerando-se sua similaridade estrutural próxima ao LilialTM.

[0023] A surpreendente descoberta do requerente que componentes aromáticos de alanal substituído por arila, substituídos no anel em uma posição *ortho* pelo grupo contendo a funcionalidade aldeído e/ou tendo butanal como a funcionalidade aldeído, não estão ou estão em uma quantidade menor convertidos a seus correspondentes derivativos de ácidos benzoicos, provê uma percepção até agora não apreciada na técnica, o que possibilita que perfumistas empreguem uma classe de compostos que, embora sendo estruturalmente similares ao LilialTM (e, portanto, possuem propriedades olfativas consideravelmente similares como estes compostos), todavia, não aumentam os problemas regulamentares.

[0024] A fim de estudar o metabolismo *in vitro* em hepatócitos de rato, LilialTM e compostos da presente invenção podem ser incubados na presença de hepatócitos de rato em suspensão. A redução da concentração de LilialTM e dos compostos da presente invenção e a formação de quaisquer dos correspondentes derivativos de ácido benzoico podem ser analisadas por GC-MS.

[0025] Em outro aspecto da presente invenção é provido um composto, como definido acima, que, após incubação com hepatócitos isolados de ratos, tem níveis reduzidos do correspondente produto de

degradação de ácido benzoico, ou, em caso de R4 = Me, é substancialmente livre dos correspondentes ácidos benzoicos, por "substancialmente livre" queremos significar que se ele estiver presente estará em baixos níveis de detecção, por exemplo, menor do que 1%, mais particularmente, menor do que 1%. Como tal, os compostos da presente invenção proveem perfumes com um eminentemente adequado substituto para o valioso, porém problemático LilialTM.

[0026] Consequentemente, a invenção provê, em outro de seus aspectos, o uso de um composto definido acima como um componente de perfume.

[0027] A invenção provê, em outro de seus aspectos, o uso de um composto definido acima, em uma composição de perfume como um substituto para odorantes de alcanal substituído por arila, mais particularmente, odorantes de propanal substituído por arila, que são insubstituídos no anel arila em uma posição *ortho* pelo substituinte contendo funcionalidade aldeído e/ou não contendo um butanal substituído ou insubstituído como a funcionalidade aldeído, em particular LilialTM.

[0028] Em outro aspecto da invenção é provido um método de conceder uma característica de aroma de muguet a uma composição de perfume, dito método compreendendo a etapa de incorporar um composto definido acima em dita composição de perfume.

[0029] Em já outro aspecto da invenção, é provida uma composição de perfume compreendendo um composto definido acima.

[0030] Em já outro aspecto da invenção é provida uma composição de perfume possuindo características de aroma de muguet compreendendo um composto definido acima.

[0031] Em já outro aspecto da presente invenção, é provida uma composição de perfume contendo um composto, definido acima, que é substancialmente livre de quaisquer odorantes de propanal substituído

por arila, que são insubstituídos no anel arila em uma posição *ortho* pelo substituinte contendo a funcionalidade aldeído e/ou não contendo butanal como a funcionalidade aldeído, em particular, LilialTM.

[0032] Uma composição de perfume, de acordo com a presente invenção, pode ser completamente preparada por um ou mais dos compostos da presente invenção. Entretanto, uma composição de perfume pode conter também, além de um ou mais dos compostos da presente invenção, um ou mais componentes aromáticos adicionais.

[0033] Os compostos da presente invenção podem estar presentes em uma composição de perfume em qualquer quantidade, dependendo do efeito olfativo particular que um perfumista deseja alcançar. Em uma modalidade particular da presente invenção, uma composição de perfume da presente invenção pode conter compostos, definidos acima, em uma quantidade de 0,1 a 100% em peso de dita composição.

[0034] Se um ou mais componentes aromáticos adicionais forem empregados, eles podem ser selecionados de componentes aromáticos conhecidos na técnica.

[0035] Preferivelmente o pelo menos um componente aromático adicional que pode ser empregado em uma composição de perfume possui características de aroma de muguet, como 3-(4-isobutil-2-metilfenil)propanal.

[0036] Em particular, ditos componentes aromáticos que podem ser empregados em uma composição de perfume de acordo com a invenção incluem (E/Z)-9-hidróxi-5,9-dimetildec-4-enal, 6-metóxi-2,6-dimetil-heptan-1-al (metoximelonal), 5,9-dimetil-4,8-decadienal (geraldeído), beta-metil-3-(1-metiletil)benzenopropanal (Florhydral), octaidro-8,8-dimetilnaftaleno-2-carbaldeído (Cyclomyral), alfa-metil-1,3-benzodioxol-5-propionaldeído (helional), 5-metil-2-(1-metilbutil)-5-propil-1,3-dioxano (Troenan), 3-(o-etylfenil)-2-2-dimetilpropionaldeído

(Floralozona), farnesol,3,7,11-trimetildodeca-1,6,10-trien-3-ol, opcionalmente como uma mistura isomérica (nerolidol), 2-metil-4-fenilbutan-2-ol (dimetilfeniletilcarbinol), cis-4-(isopropil)cicloexanometanol (Mayol), 1-(1-hidroxietil)-4-(1-metiletil)cicloexano (opcionalmente como uma mistura de diastereoisômeros) (mugetanol), (4-metil-3-pentenil)cicloexenocarbaldeído (Citrusal), cicloexil salicilato, hexil salicilato, benzil salicilato, amil salicilato, 3-(p-(2-metilpropil)fenil)-2-metilpropionaldeído (Silvial), 3-p-cumenil-2-metilpropionaldeído (ciclamenaldeído), misturas de: cis-tetraidro-2-isobutil-4-metilpiran-4-ol; trans-tetraidro-2-isobutil-4-metilpiran-4-ol; (Florol), citrato de trietila e dipropileno glicol.

[0037] Ditos componentes aromáticos podem adicionalmente incluir Amil Salicilato (2050-08-0); Aurantiol® (89-43-0); Benzil Salicilato (118-58-1); Cis-3-hexenil Salicilato (65405-77-8); Citronelil Oxiacetaldeído (7492-67-3); Cyclemax (7775-00-0); Cicloexil Salicilato (25485-88-5); Cyclomyral® (68738-94-3); Citronelol (106-22-9); Geraniol (106-24-1); Cyclopentol Hc 937165 (84560-00-9); Cymal (103-95-7); Dupical (30168-23-1); Etil Linalol (10339-55-6); Floral Super (71077-31-1); Florhydral® (125109-85-5); Florol® (63500-71-0); Gyrane (24237-00-1); Hexil Salicilato (6259-76-3); Helional (TM) (1205-17-0); Hidroxicitroneal (107-75-5); Linalol (78-70-6); Lyral® (31906-04-4); Majantol® (103694-68-4); Mayol® (13828-37-0); Melafleur (68991-97-9); Melonal (106-72-9); Mugetanol (63767-86-2); Muguesia (56836-93-2); Álcool Muguet (13351-61-6); Verdantiol (91-51-0); Peonile® (10461-98-0); Phenoxanol® (55066-48-3); Rossitol® (215231-33-7); Silvial® (6658-48-6); Suzural (6658-48-6); Muguol® (18479-57-7); Tetraidro Linalol (78-69-3); Acalea (84697-09-6); Diidro Iso Jasmonate (37172-53-5); Aldeído Hexil Cinâmico (101-86-0); Hedione® (24851-98-7); Acetoin (513-86-0); Adoxal (141-13-9); Aldolone® (207228-93-1); Ambrocenide® (211299-54-6); Ambroxan (3738-00-9); Azurone® (362467-67-2); Bacdanol®

(28219-61-6); Calone 1951® (28940-11-6); Cetalox® (3738-00-9); Álcool cinâmico (104-54-1); Citral (5392-40-5); Cyclabute (67634-20-2); Cyclacet (TM) (5413-60-5); Cyclaprop™ (17511-60-3); Cicloexadecanolida (109-29-5); Cicloexadecenonaa (3100-36-5); Ciclopentadecanona (507-72-7); Delta Damascone (57378-68-4); Ebanol® (67801-20-1); Elintaal Forte (40910-49-4); Etil Vanilline (121-32-4); Brassilato de Etileno (105-95-3); Exaltenona 942008 (14595-54-1); Exaltolide Total 935985 (106-02-5); Floralozona (67634-14-4); Fructalato (72903-27-6); Gama Decalactona (706-14-9); Habanilide (111879-80-2); Helvetolide® (141773-73-1); Hexametilindanopirano (1222-05-5); Hydroxyambran® (118562-73-5); Iso E Super® (54464-57-2); Iso Hexenil Cicloexenil Carboxaldeído (37677-14-8); Jasmal (18871-14-2); Javanol® (198404-98-7); Aldeído Láurico (112-54-9); Mefranal (55066-49-4); Muscenone (63314-79-4); Tonalid® (1506-02-1); Nectaryl® (95962-14-4); Norlim Banol (70788-30-6); Para Hdróxi Fenil Butanona (5471-51-2); Pino Acetaldeído (33885-51-7); Romandolide® (236391-76-7); Sanjinol (28219-61-6); Silvanone® Supra (109-29-5/507-72-7); Terpineol (8000-41-7); Vanilina (121-33-5); e Velvione® (37609-25-9), em que as Figuras em parênteses são números CAS.

[0038] Uma composição de perfume não precisa ser limitada aos componentes aromáticos listados acima. Outros componentes aromáticos comumente usados em perfumaria podem ser empregados, por exemplo, quaisquer daqueles componentes descritos em "Perfume and Flavour Chemicals", S. Arctander, Allured Publishing Corporation, 1994, IL, USA, que é incorporada aqui por referência, incluindo óleos essenciais, extratos de plantas, absolutos, resinoides, odorantes, obtidos de produtos naturais e similares.

[0039] Os componentes aromáticos contidos em dita composição de perfume são descritos acima, porém, naturalmente, a composição de perfume não pode ser limitada aos componentes citados. Em parti-

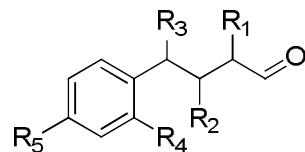
cular, as misturas de perfume podem conter adjuvantes que são comumente empregados nas formulações de perfume. O termo "adjuvantes" refere-se a um componente que poderia ser empregado em uma composição de perfume por razões que não, ou não especificamente, relacionadas com o desempenho olfativo da composição. Por exemplo, um adjuvante pode ser um componente que atua como um auxiliar para processar um componente ou componentes aromáticos, ou uma composição contendo dito(s) componente(s), ou pode melhorar a manipulação ou armazenamento de um componente aromático ou composição contendo o mesmo. Poderia também ser um componente que provê benefícios adicionais, tais como conceder cor ou textura. Poderia também ser um componente que concede leve resistência ou estabilidade química a um ou mais componentes contidos em um componente aromático ou composição contendo o mesmo. Uma descrição detalhada da natureza e tipo de adjuvantes comumente usados na mistura de perfumes, ou composições contendo os mesmos, não pode ser exaustiva, porém tem que ser mencionado que ditos componentes são bem conhecidos à pessoa hábil na técnica. Os exemplos de adjuvantes incluem solventes e cossolventes; surfactantes e emulsificantes; modificadores de viscosidade e reologia; agentes espessantes e de gelação; materiais preservativos; substâncias pigmentares, corantes e colorantes; dilatadores, preenchedores e agentes de reforço; estabilizadores contra os efeitos prejudiciais do calor e luz, agentes de estruturação, acidulantes, agentes de tamponamento e antioxidantes.

[0040] Além disso, qualquer um ou mais dos componentes de perfume ou adjuvantes empregados na presente invenção poderiam ser formulados em um veículo de suprimento se desejado, para prover um efeito desejado. Os veículos de suprimento podem incluir encapsulamentos. Alternativamente, um veículo de suprimento pode ser na forma de um suporte sólido, por exemplo, um material de suporte polimé-

rico no qual um ou mais componentes ou adjuvantes de perfume podem ser química ou fisicamente ligados. Além disso, um ou mais componentes ou adjuvantes de perfume podem ser dissolvidos ou dispersos em um material de matriz, que serve para controlar a taxa em que dito componente ou componentes emana dali. Em já uma modalidade alternativa, um ou mais componentes ou adjuvantes podem ser suportados sobre um substrato poroso, tal como uma ciclodextrina ou um zeólito ou outro material inorgânico. Em ainda uma outra modalidade, um ou mais componentes aromáticos podem ser providos na forma de um pró-perfume, que reagirá em um ambiente adequado para liberar o componente aromático de uma maneira controlada.

[0041] Preferivelmente, no caso de outros componentes aromáticos contendo uma funcionalidade carbonila, o correspondente pró-perfume é um produto de reação de um composto de amina primária e/ou secundária e o componente aromático.

[0042] Em particular, é preferido que um tal pró-perfume, também conhecido como precursor de fragrância, seja um produto de reação de um composto amino adequado e um composto representado pela fórmula I



em que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila.

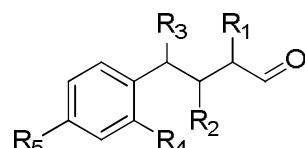
[0043] Por uma tal reação, diferentes produtos podem ser obtidos, por exemplo, os correspondentes imina, enamina, hemi-aminal ou aminal.

[0044] Um composto amino adequado para formação do pró-perfume mencionado acima pode ser selecionado do grupo consistindo de aminas aromáticas, em particular, metil 2-aminobenzoato (metil

antranilato), 2-amino-acetofenona, orto, meta ou para aminobenzoatos; aminas alifáticas primárias ou secundárias, preferivelmente, C₈-C₃₀ alquilaminas ou alquildiaminas lineares ou ramificadas; eteraminas; etileno- e propileno- aminas; aminoácidos e derivativos; poliaminas, em particular, polieteraminas primárias e secundárias, polietilenoiminas, polipropilenoiminas, poliamidoaminas, poliaminoácidos, polivinilaminas, poli(etilenoglicol) bis(amina), polivinilálcoois substituídos por amino; N-(3-aminopropil)imidazol, nipecotamida, skatole e orto-aminobenzoato de metila (antranilato de metila), meta-aminobenzoato de metila, para-aminobenzoato de metila e indol.

[0045] Alternativamente, o pró-perfume adequado para liberar um composto de fórmula I pode ser provido como um produto de uma condensação de Knoevenagel, ou uma condensação aldol, como um pró-perfume clivável oxidativo ou um acetal ou hemi-acetal.

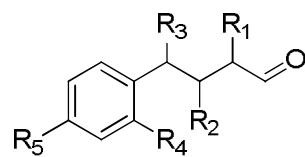
[0046] Preferivelmente, os pró-perfumes mencionados acima são adequados para liberar um composto de fórmula I



em que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é H, Me ou um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₂-C₇ alquila ou alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila; preferivelmente, em que R₁ a R₄ são independentemente selecionados de H ou metila; e R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila, ou cicloalquenila, com a condição de que R₅ não é um resíduo de terc-butila ou isopropila.

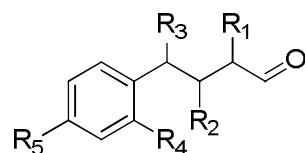
[0047] É particularmente preferido que os pró-perfumes sejam adequados para liberar um composto de fórmula I



em que R₁ a R₃ são independentemente selecionados de H ou metila, R₄ é metila, e R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila ou alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila, em particular, isobutila e isoamilo.

[0048] Com respeito ao precedente, será observado que uma composição de perfume pode ser pelo menos parcialmente em forma sólida, em forma de gel, em forma de espuma, e/ou em forma líquida. Se estiver presente na forma sólida, então pode ter a forma de grânulos, pós ou tabletes.

[0049] A presente invenção provê, em outro de seus aspectos, uma fina fragrância ou produto de consumo, tal como uma composição de cuidados pessoais ou cuidados domésticos que é aromatizada por um composto representado pela fórmula



em que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila ou alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila.

[0050] Em modalidades ainda mais particulares da presente invenção, é provida uma fina fragrância ou produto de consumo, tal como uma composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos que é aromatizada por pelo menos um ou mais compostos selecionados de 4-(4-(isobutil)fenil)butanal e 4-(4-isobutil-2-metilfenil)butanal.

[0051] Os compostos definidos acima, quando adicionados a uma fina fragrância ou produto de consumo, tal como uma composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos, concedem um odor de muguet característico a ditas composições. De acordo com outro as-

pecto da presente invenção, é provido um método de conceder características aromáticas de muguet a uma fina fragrância ou produto de consumo, tal como uma composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos compreendendo a etapa de adicionar em dita composição um composto definido acima ou uma composição aromática contendo dito composto.

[0052] Em já outro aspecto da invenção é provido um método de conceder características aromáticas de muguet a uma fina fragrância ou produto de consumo, tal como uma composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos, compreendendo a etapa de adicionar a ela um composto de butanal substituído por arila definido acima, ditos compostos tendo uma susceptibilidade muito reduzida para sofrerem degradação enzimaticamente mediada em seus derivativos de ácido benzoico, quando incubados com hepatócitos isolados de ratos, ditos compostos sendo adequados para adição, baseado em que eles degradam-se em seus derivativos de ácido benzoico sob condições de teste em um grau muito menor do que o de LiliaTM.

[0053] Em já outro aspecto da invenção, é provida uma composição de perfume compreendendo um composto de butanal substituído por arila contendo um substituinte no *orto* anel arila, com um substituinte contendo a funcionalidade aldeído, juntamente com a rotulação que não contêm qualquer classificação CMR2.

[0054] Os produtos de consumo, tais como composições de cuidados pessoais e domésticos, incluem, mas não são limitados a um produto de tratamento têxtil, um auxiliar de passar roupa, um pano de limpeza, um detergente de lavagem de roupa, um produto de limpeza, em particular, para superfícies duras e/ou macias, um limpador doméstico, um produto de proteção, um produto de cuidados de lavagem, um produto de cuidados de lavanderia, um aromatizador de ambiente, e purificador de ar, um condicionador, um colorante, um amaciante de

tecido, um substrato condicionante, um produto farmacêutico, um produto de proteção à cultura, um polidor, um alimento, um produto cosmético, um fertilizante, um material estruturante, um adesivo, um alvejante, um descalcificador, um produto de autocuidados, um produto de cuidados de piso, um produto de cuidados de fogão, um produto de cuidados de couro, ou produto de cuidados de mobília, um esfregão, um desinfetante, um aromatizador, um removedor de mofo e/ou um precursor dos produtos mencionados acima.

[0055] A pessoa habilidosa é totalmente ciente da aplicabilidade dos componentes de perfume e das composições para aplicações de fina fragrância, bem como de todas as formas de aplicações de produtos de consumo, tais como composições de cuidados pessoais e domésticos, e uma descrição muito detalhada de tais composições não é justificada aqui. Entretanto, as composições específicas que podem ser mencionadas incluem composições de limpeza; composições de autocuidados; composições de cosméticos; composições de tratamento de têxtil; e composições de purificador de ar e de cuidados do ar.

Produtos de Limpeza incluem:

[0056] - Limpadores de toalete ou limpadores de lavatório, em outras palavras, produtos para limpar vasos e mictórios de lavatório, estes produtos sendo supridos na forma de pós, blocos, tabletas, ou líquidos, preferivelmente géis. Além de outros componentes típicos, tais como surfactantes, eles geralmente incluem ácidos orgânicos, por exemplo, ácido cítrico e/ou ácido láctico) ou hidrogeno-sulfato de sódio, ácido amidossulfúrico, ou ácido fosfórico para remover partículas de calcário ou incrustações de urina;

[0057] - Produtos de limpeza de tubo ou limpadores de escoadouro. Estes são tipicamente produtos fortemente alcalinos que servem em geral para remover entupimentos de tubo compreendendo materiais orgânicos, tais como cabelo, sebos, resíduos alimentares, depósi-

tos de sabão, e similares. Adições de pó de Al ou pó de Zn podem servir para a formação de gás H₂ com um efeito de efervescência. Possíveis componentes são comumente álcalis, sais alcalinos, agentes oxidantes, e sais neutros. As formas de suprimento em forma de pó preferivelmente também incluem nitrato de sódio e cloreto de sódio. Os produtos de limpeza de tubo na forma líquida podem, preferivelmente, também incluir hipoclorito. Há também limpadores de escoadouro baseados em enzimas. Produtos ácidos também são possíveis;

[0058] - Limpadores universais, ou para todos os fins, ou de fins gerais. Estes são limpadores que podem ser usados universalmente em todas as superfícies rígidas da vida doméstica e no comércio, que podem ser limpos úmidos ou secos. Falando genericamente, eles são produtos neutros ou ligeiramente alcalinos ou ligeiramente ácidos, especialmente produtos líquidos. Limpadores de todos os fins ou limpadores de fins gerais contêm surfactantes, estruturantes, solventes e hidrótropos, tinturas, preservativos e similares;

[0059] - Limpadores para todos os fins com propriedades desinfetantes especiais. Eles adicionalmente incluem componentes antimicrobianos ativos (por exemplo, aldeídos, álcoois, compostos de amônio quaternário, surfactantes anfóteros, triclosano);

[0060] - Limpadores sanitários. Eles são produtos para limpeza de banheiro e toalete. Os limpadores sanitários alcalinos são usados preferivelmente para remover sujeira gordurosa, enquanto que os limpadores sanitários ácidos são empregados, em particular, para remover incrustações de calcário. Os limpadores sanitários vantajosamente também têm uma considerável ação desinfetante, particularmente, os limpadores sanitários fortemente alcalinos que contêm cloro;

[0061] - Limpadores de forno ou limpadores de grelha que podem ser supridos na forma de géis ou pulverizadores de espuma. Eles ge-

ralmente servem para remover resíduos de alimento queimado ou carbonizado. Limpadores de forno são preferivelmente fornecidos em formulação fortemente alcalina empregando, por exemplo, hidróxido de sódio, metassilicato de sódio, 2-aminoetanol. Além disso, eles geralmente contêm surfactantes aniónicos e/ou não-aniónicos, solventes solúveis em água, e, em alguns casos, espessantes, tais como policarboxilatos e carboximetilcelulose;

[0062] - Polidores de metal. Estes são limpadores de tipos particulares de metal, tais como aço inoxidável ou prata. Os limpadores de aço inoxidável preferivelmente contêm, além de ácidos (preferivelmente até 3% em peso, por exemplo, de ácido cítrico, ácido láctico), surfactantes (em particular, até 5% em peso, preferivelmente surfactantes não-iônicos e/ou aniónicos) e água, solventes também (preferivelmente até 15% em peso) para remover sujeira gordurosa, e também outros compostos, tais como espessantes e preservativos. Estruturas de polimento muito fino são incluídas, além disso, em produtos para preferivelmente superfícies de aço inoxidável brilhantes. Os polidores de prata, por sua vez, podem ser providos em uma formulação ácida. Em particular, para remover depósitos pretos de sulfeto de prata, eles contêm, preferivelmente, agentes complexantes (por exemplo, tiouréia, tiossulfato de sódio). As formas de suprimento típicas são panos de polimento, banhos de imersão, pastas e líquidos. Descolorações escuras (camadas de óxido) são removidas usando-se limpadores de cobre e limpadores de metal não-ferroso (por exemplo, para latão e bronze). Eles geralmente têm uma formulação fracamente alcalina (preferivelmente com amônia) e, em geral, contêm agentes de polimento e também, preferivelmente, sabões de amônio e/ou agentes complexantes.

[0063] - Limpadores de vidro e limpadores de janelas. Estes produtos servem preferivelmente para remover sujeira, especialmente su-

jeira gordurosa, das superfícies de vidro. Preferivelmente, eles contêm compostos, tais como surfactantes aniónicos e/ou não-iônicos (em particular, de até 5% em peso), amônia e/ou etanolamina (em particular, até 1% em peso), etanol e/ou 2-propanol, éteres de glicol (em particular, 10-30% em peso), água, preservativos, tinturas, agentes antiobscurecimento e similares; e

[0064] - Produtos de limpeza para fins especiais, exemplos sendo aqueles para prateleiras de vidro-cerâmica, e também limpadores de tapete e removedores de mancha.

Produtos de autocuidado incluem:

[0065] -Conservadores de tinta, polidores de pintura, limpadores de tinta, conservadores de lavagem, shampoos para autolavagem, produtos de lavagem e cera de automóvel, polidores para metais de remate, películas protetoras para metais de remate, limpadores de plásticos, removedores de alcatrão, limpadores de tela, limpadores de motor, e similares.

Produtos cosméticos incluem:

(a) produtos cosméticos de cuidados da pele, especialmente produtos de banho, produtos de lavagem e limpeza de pele, produtos de proteção da pele, maquiagem dos olhos, produtos de cuidado do lábio, produtos de cuidado da unha, produtos de cuidado íntimo, produtos de cuidado dos pés;

(b) produtos cosméticos com efeitos específicos, especialmente protetor solar, produtos de bronzeamento, produtos de despigmentação, desodorantes, antitranspirantes, removedores de pelos, produtos de barbeação, perfumes;

(c) produtos cosméticos de cuidado dentário, especialmente produtos de proteção dental e oral, produtos de proteção dentária, limpadores para próteses dentárias, adesivos para próteses dentárias; e

(d) produtos cosméticos de cuidados do cabelo, especialmente shampoo para cabelo, produtos de cuidado capilar, produtos de fixação de cabelo, produtos de modelagem de cabelo, e produtos para coloração de cabelo.

Produtos de tratamento têxtil incluem:

[0066] Detergentes ou condicionadores de tecido, por exemplo, em forma líquida ou sólida.

Purificadores de ar e aromatizadores de ambiente incluem:

[0067] -Produtos que contêm preferivelmente compostos voláteis e geralmente cheiro agradável, que vantajosamente podem até em muito pequenas quantidades mascarar odores desagradáveis. Os purificadores de ar para áreas de estar contêm, em particular, óleos essenciais naturais e sintéticos, tais como óleos de agulhas de pinheiro, óleo cítrico, óleo de eucalipto, óleo de lavanda, e similares, em quantidades, por exemplo, de até 50% em peso. Como aerossóis eles tendem a conter menores quantidades de tais óleos essenciais, como exemplo, menos do que 5% ou menos do que 2% em peso, porém, adicionalmente incluem compostos tais como acetaldeído (em particular, <0,5% em peso), álcool isopropílico (em particular, <5% em peso), óleo mineral (em particular, <5% em peso), e propelentes. Outras formas de apresentação incluem varas e blocos. Eles são produzidos tipicamente usando-se um gel concentrado compreendendo óleos essenciais. Também é possível adicionar-se formaldeído (para conservação) e clorofila (preferivelmente <5% em peso), e também outros componentes. Os purificadores de ar não são, entretanto, restritos a espaços de estar, porém, podem também ser destinados a automóveis, guarda-louças, lava-louças, refrigeradores, ou sapatos, e mesmo seu uso em limpadores a vácuo é uma possibilidade. Na vida doméstica (por exemplo, em armários), por exemplo, além de melhoradores de odor, desinfetantes também são empregados, contendo preferivelmen-

te compostos tais como fosfato de cálcio, talco, estearina, e óleos essenciais, estes produtos tomam a forma, por exemplo, de sachês.

[0068] As composições de produtos de consumo referidas acima, particularmente aquelas para uso em aplicações de lavagem ou limpeza, podem conter uma ou mais das seguintes substâncias:

[0069] Substâncias estruturantes, surfactantes, enzimas, agentes de branqueamento, tais como, preferivelmente, compostos de peroxigênio orgânicos e/ou inorgânicos, ativadores de peroxigênio, solventes orgânicos miscíveis em água, agentes sequestrantes, eletrólitos, reguladores de pH, espessantes, e outros adjuvantes, tais como substâncias ativas de liberação de mancha, abrillantadores ópticos, inibidores de cinza, inibidores de remoção de cor, reguladores de espuma, e corantes.

[0070] Os surfactantes incluem surfactantes aniônicos, surfactantes não-iônicos, e suas misturas, porém também surfactantes catiônicos são apropriados. Os surfactantes não-iônicos adequados são, em particular, produtos de etoxilação e/ou propoxilação de alquil glicosídeos e/ou de álcoois lineares ou ramificados, cada um tendo 12 a 18 átomos de carbono na parte alquila, e 3 a 20, de preferência, 4 a 10 grupos alquil éter. Também utilizáveis são os correspondentes produtos de etoxilação e/ou propoxilação de N-alquilaminas, dióis vicinais, ésteres do ácido graxo e amidas do ácido graxo que correspondem, em termos da parte alquila, aos derivativos de álcool de cadeia longa supracitados, e de alquilfenois tendo 5 a 12 átomos de carbono no resíduo alquila.

[0071] Os surfactantes aniônicos adequados incluem sabões, e aqueles que contêm sulfato ou grupos sulfonatos tendo preferivelmente íons alcalinos como cátions. Os sabões incluem sais alcalinos dos ácidos graxos saturados ou insaturados tendo 12 a 18 átomos de carbono. Tais ácidos graxos também podem ser usados na forma incom-

pletamente neutralizada. Incluídos entre os surfactantes utilizáveis do tipo sulfato estão os sais dos semiésteres do ácido sulfúrico dos álcoois graxos tendo 12 a 18 átomos de carbono, e os produtos sulfatados dos surfactantes não-iônicos supracitados tendo um baixo grau de etoxilação. Incluídos entre os surfactantes utilizáveis do tipo sulfonato estão os alquilbenzenossulfonatos lineares tendo 9 a 14 átomos de carbono na parte alquila, alcanossulfonatos tendo 12 a 18 átomos de carbono, e olefinsulfonatos tendo 12 a 18 átomos de carbono, que são produzidos na reação das correspondentes monoolefinas com trióxido de enxofre, bem como ésteres do ácido alfa-sulfograxo, que são produzidos na sulfonação de metil ou etil ésteres do ácido graxo.

[0072] Os surfactantes catiônicos incluem ésteres quaternários e/ou os compostos de amônio quaternário (QACs). Os QACs podem ser produzidos pela reação de aminas terciárias com agentes de alquilação, tais como cloreto de metila, cloreto de benzila, sulfato de dimetila, dodecil brometo, porém também óxido de etileno. A alquilação de aminas terciárias tendo um longo resíduo alquila e dois grupos metila ocorre particularmente fácil, e a quaternização de aminas terciárias tendo dois resíduos longos e um grupo metila também pode ser realizada usando-se cloreto de metila em condições suaves. As aminas que possuem três longos resíduos de alquila ou resíduos de alquila substituída por hidróxi têm baixa reatividade e são quaternizadas, por exemplo, usando-se sulfato de dimetila. Os QACs são, por exemplo, cloreto de benzalcônio (cloreto de N-alquil-N,N-dimetilbenzilamônio), benzalcon B (cloreto de m,p-diclorobenzildimetil-C12-alquilamônio), cloreto de benzoxônio (cloreto de benzildodecil-bis(2-hidroxietil)amônio), brometo de cetrimônio (brometo de N-hexadecil-N,N-trimetilamônio), cloreto de benzetônio (cloreto de N,N-dimetil-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenóxi]etóxi]etil]benzilamônio), cloretos de dialquildimetilamônio, tais como cloreto de di-n-decildimetilamônio,

brometo de didecidimetilamônio, cloreto de dioctidimetilamônio, cloreto de 1-cetilpiridínio, e iodeto de tiazolina, bem como suas misturas. Os QACs preferidos são os cloretos de benzalcônio tendo C₆ a C₂₂ resíduos alquila, em particular, cloreto de alquilbenzildimetilamônio C₁₂ a C₁₄.

[0073] Os ésteres quaternários incluem os metossulfatos de metilidroxialquildialcoioxialquilamônio comercializados pela Stepan Company sob a marca registrada StepanexTM, ou os produtos da Cognis Deutschland GmbH conhecidos pelo nome comercial DehyquatTM, ou os produtos RewoquatTM da Goldschmidt-Witco.

[0074] Os surfactantes podem ser empregados em quantidades de 5% em peso a 50% em peso em um produto de consumo da presente invenção.

[0075] Os estruturantes incluem estruturantes orgânicos e/ou inorgânicos solúveis em água e/ou insolúveis em água. Em particular, eles incluem substâncias orgânicas solúveis em água de estruturação que são ácidos policarboxílicos, mais particularmente, ácido cítrico e ácidos de açúcar, ácidos aminopolicarboxílicos monoméricos e poliméricos, em particular, ácido metilglicinadiacético, ácido nitrilotriacético, e ácido etilenodiaminatetraacético, bem como ácido poliaspártico, ácidos polifosfônicos, em particular, aminotris(ácido metilenofosfônico), etilenodiaminatetracis(ácido metilenofosfônico), e ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfônico, compostos hidróxi poliméricos, tais como dextrina, bem como ácidos (poli)carboxílicos poliméricos, ácidos acrílicos poliméricos, ácidos metacrílicos, ácidos maléicos, e seus polímeros misturados, que podem também conter pequenas proporções de substâncias polimerizáveis não tendo funcionalidade de ácido carboxílico. O peso molecular relativo dos homopolímeros de ácidos carboxílicos insaturados é geralmente entre 5000 e 200.000, dos copolímeros é entre 2000 e 200.000, com base em cada caso sobre o ácido livre. Os compostos

adequados desta classe são copolímeros de ácido acrílico ou ácido metacrílico com vinil éteres, tais como vinil metil éteres, vinil ésteres, etileno, propileno, e estireno, em que a proporção de ácido é igual a pelo menos 50% em peso. Também é possível usar, como substâncias estruturantes orgânicas solúveis em água, terpolímeros que contêm dois ácidos insaturados e/ou seus sais como monômeros e, como um terceiro monômero, vinil álcool e/ou um derivativo de vinil álcool ou um carboidrato. O primeiro monômero ácido ou seu sal pode ser derivado de um ácido carboxílico C₃ a C₆ etenicamente monoinsaturado. O segundo monômero ácido ou seu sal pode ser um derivativo de um ácido dicarboxílico C₄ a C₆, por exemplo, ácido maléico. A terceira unidade monomérica é constituída por vinil álcool e/ou um vinil álcool esterificado. Polímeros podem conter 60% em peso a 95% em peso, em particular, 70% em peso a 90% em peso, de ácido (met)acrílico ou (met)acrilato, bem como 5% em peso a 40% em peso de vinil álcool e/ou vinil acetato. Polímeros particulares são aqueles em que a relação em peso de ácido (met)acrílico, respectivamente, (met)acrilato para ácido maléico ou maleato, é entre 1:1 e 4:1. Tanto as quantidades como as relações em peso são baseadas nos ácidos. O segundo monômero ácido ou seu sal pode também ser um derivativo de um ácido alquilsulfônico que é substituído na posição 2 por um radical alquila, por exemplo, um radical alquila C₁ a C₄, ou por um radical aromático, que pode ser derivado de benzeno ou de derivativos de benzeno. Terpolímeros podem conter 40% em peso a 60% em peso, em particular 45 a 55% em peso, de ácido (met)acrílico ou (met)acrilato, particularmente preferido, ácido acrílico ou acrilato, 10% em peso a 30% em peso, de preferência 15% em peso a 25% em peso de ácido metalilsulfônico ou metalilsulfonato, e como um terceiro monômero, 15% em peso a 40% em peso, de preferência 20% em peso a 40% em peso de um carboidrato. Este carboidrato pode ser, por exemplo, um mono-, di-,

oligo-, ou poli-sacarídeo, por exemplo, sacarose. Os terpolímeros geralmente têm um peso molecular relativo entre 1000 e 200.000. Outros copolímeros incluem aqueles que compreendem, como monômeros, acroleína e ácido acrílico/sais de ácido acrílico, ou vinil acetato. Especialmente para a manufatura de detergentes líquidos, as substâncias estruturantes orgânicas podem ser usadas na forma de soluções aquosas, por exemplo, soluções aquosas 30 a 50% em peso. Todos os ácidos supracitados podem ser usados na forma de seus sais solúveis em água, em particular, seus sais alcalinos.

[0076] As substâncias estruturantes orgânicas podem ser empregadas em quantidades de até 40% em peso.

[0077] Os materiais estruturantes inorgânicos solúveis em água incluem silicatos alcalinos e polifosfatos, por exemplo, trifosfato de sódio. Aluminossilicatos alcalinos cristalinos ou amorfos, por exemplo, aluminossilicatos de sódio cristalino, podem ser também empregados como materiais estruturantes inorgânicos dispersáveis em água, insolúveis em água, em quantidades de até 50% em peso, por exemplo. Aluminossilicatos tipicamente compreendem partículas tendo um tamanho de partícula menor do que 30 μm .

[0078] Os silicatos alcalinos cristalinos podem ser também empregados, sozinhos ou usados com silicatos amorfos. Os silicatos alcalinos utilizáveis em produtos de consumo da presente invenção como estruturantes de detergência podem ter uma relação molar de óxido alcalino para SiO_2 abaixo de 0,95, em particular, de 1:1,1 a 1:12, e podem estar presentes na forma amorfada ou cristalina. Os silicatos alcalinos podem ser silicatos de sódio, em particular, os silicatos de sódio amorfos, tendo uma relação molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:2 a 1:2,8.

[0079] As substâncias estruturantes podem ser contidas em composições de produto de consumo de acordo com a presente invenção em níveis de até 60% em peso.

[0080] Os compostos de peroxigênio incluem perácidos orgânicos ou sais de perácido de ácidos orgânicos, tais como ácido ftalimidoper-carprônico, ácido perbenzoico, ou sais de ácido diperdodecanodióico, peróxido de hidrogênio, e sais inorgânicos que liberam peróxido de hidrogênio sob condições de aplicação, tais como perborato, percarbonato, e/ou persilicato. Se os compostos de peroxigênio sólidos forem utilizados, eles podem ser usados na forma de pós ou grânulos, que, em princípio, podem também ser revestidos em forma conhecida.

[0081] Os compostos de peroxigênio podem ser empregados em quantidades de até 50% em peso. A adição de pequenas quantidades de conhecidos estabilizadores de agente de branqueamento, por exemplo, fosfonatos, boratos, respectivamente, metaboratos e metasilicatos, bem como sais de magnésio, tais como sulfato de magnésio, pode ser útil.

[0082] Os compostos que, sob condições de peridrólise, produzem ácidos peroxocarboxílico alifáticos tendo, preferivelmente, de 1 a 10 átomos de carbono, em particular, 2 a 4 átomos de carbono, e/ou (ácido perbenzoico (opcionalmente substituído), podem ser usados como ativadores de branqueamento. As substâncias que carregam O- e/ou grupos N-acilas tendo o número supracitado de átomos de carbono, e/ou opcionalmente grupos benzoíla opcionalmente substituídos, são adequadas. Múltiplas alquilenodiaminas aciladas, em particular, tetraacetiletendiamina (TAED), derivativos de triazina acetilada, em particular, 1,5-diacetil-2,4-dioxoexaidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicoluril acetilado, em particular, tetraacetil glicoluril (TAGU), N-acilimidas, em particular, N-nonanoil succinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, em particular, n-nonanoil ou isononanoil oxibenzenossulfonato (n- ou iso-NOBS), anidridos de ácido carboxílico, em particular, anidrido do ácido ftálico, álcoois polivalentes acilados, em particular, triacetina, diacetato de etileno glicol, 2,5-diacetóxi-2,5-diidrofuran, e enol ésteres, bem

como sorbitol e manitol acetilados, respectivamente suas misturas (SORMAN), derivativos de açúcares acilados, em particular, pentaacetilglicose (PAG), pentaacetilfrutose, tetraacetilxilose, e octaacetillactose, bem como glutamina e gliconolactona N-alquiladas opcionalmente acetiladas, e/ou lactamas N-aciladas, por exemplo, N-benzoilcaprolactama, podem ser empregados. Acil acetatos e acil lactamas hidrofilicamente substituídos podem também ser empregados. Combinações de ativadores de branqueamento convencionais podem também ser usados. Tais ativadores de branqueamento podem ser contidos na faixa de quantidade usual, de preferência em quantidades de 1% em peso a 10% em peso, em particular, 2% em peso a 8% em peso, com base no agente total.

[0083] Além de ou em vez dos ativadores de branqueamento convencionais mencionados acima, sulfoniminas e/ou sais de metal de transição intensificadores de branqueamento ou complexos de metal de transição podem também ser abrangidos como catalisadores de branqueamento. Incluídos entre os compostos de metal de transição apropriados estão, em particular, complexos salen de manganês, ferro, cobalto, rutênio, ou molibdênio e seus compostos análogos ao nitrogênio, complexos de carbonila de manganês, ferro, cobalto, rutênio ou molibdênio; os complexos de manganês, ferro, cobalto, rutênio, molibdênio, titânio, vanádio, e cobre tendo ligantes trípodes contendo nitrogênio, complexos de amina de cobalto, ferro, cobre e rutênio. Combinações de ativadores de branqueamento e catalisadores de branqueamento de metal de transição podem também ser usadas. Complexos de metal de transição intensificador de branqueamento, em particular, tendo os átomos centrais Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti e/ou Ru, podem ser usados em quantidades convencionais, tais como até 1% em peso com base no peso da composição do produto de consumo.

[0084] Enzimas adequadas que podem ser empregadas nas composições são aquelas da classe das proteases, cutinases, amilases, pululanases, hemicelulases, celulases, lipases, oxidases, e peroxidases, bem como suas misturas. As substâncias enzimaticamente ativas recuperadas de fungos ou bactérias, tais como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, ou *Pseudomonas cepacia*, também são adequadas. As enzimas que são usadas como aplicáveis podem ser adsorvidas sobre substâncias portadoras e/ou embutidas em substâncias encapsulantes, a fim de protegê-las de inativação prematura. Elas podem ser contidas em produtos de lavagem, de acordo com a presente invenção, em quantidades tipicamente abaixo de 5% em peso.

[0085] Os abrillantadores ópticos incluem derivativos de ácido di-aminoestilbenodissulfônico ou seus sais de metal alcalino. Adequados, por exemplo, são sais de ácido 4,4'-bis(2-anilino-4-morfolino-1,3,5-triazinil-6-amino)estilbeno-2,2'-dissulfônico, ou compostos de estrutura similar que transportam, em vez do grupo morfolino, um grupo dietanilamino, um grupo metilamino, um grupo anilino, ou um grupo metoxietilamino. Os abrillantadores do tipo difenilestiril substituído podem também estar presentes, por exemplo, os sais alcalinos de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)difenil, de 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)difenil, ou de 4-(4-cloroestiril)-4'-(2-sulfoestiril)difenil. Misturas dos abrillantadores ópticos supracitados podem também ser usadas.

[0086] Os inibidores de espuma incluem organopolissiloxanos e suas misturas com ácido silícico opcionalmente sinalado microfino, bem como ceras parafínicas e suas misturas com ácido silícico silanado ou alquilenodiamidas do ácido bis-graxo. As misturas de diferentes inibidores de espuma, por exemplo, aqueles feitos de silicones, parafinas, ou ceras, podem também ser empregadas. Os inibidores de es-

puma, em particular, inibidores de espuma contendo silicone- e/ou parafina, são de preferência ligados a uma substância portadora granular que é solúvel ou dispersável em água. As misturas de parafinas e bis-teariletlenodiamida particularmente podem ser empregadas.

[0087] Substâncias ativas de liberação de mancha são aqueles compostos que influenciam positivamente na capacidade de óleos e gorduras serem removidos na lavagem de tecidos. Este efeito torna-se particularmente aparente quando o tecido sujo é um tecido que já foi previamente lavado diversas vezes com um agente de lavagem, de acordo com a presente invenção, que contém este componente de liberação de óleo e gordura. Os componentes de liberação de óleo e gordura preferidos incluem, por exemplo, éteres de celulose não-iônicos, tais como metil celulose e metilidroxipropil celulose, tendo uma proporção de 15 a 30% em peso de grupos metóxi e uma proporção de 1 a 15% em peso de grupos hidroxipropoxil, baseado em cada caso sobre os éteres de celulose não-iônicos, bem como polímeros, conhecidos da técnica existente, de ácido ftálico e/ou ácido tereftálico de seus resp. derivativos com dióis monoméricos e/ou poliméricos, em particular, polímeros de tereftalatos de etileno e/ou tereftalatos de polietileno glicol, ou seus derivativos anionicamente e/ou não-anionicamente modificados.

[0088] Inibidores de transferência de cor incluem polímeros de vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilpiridina-N-óxido, ou seus copolímeros. Também utilizáveis são tanto as polivinilpirrolidonas tendo pesos moleculares de 15.000 a 50.000 como as polivinilpirrolidonas tendo pesos moleculares acima de 1.000.000, particularmente, de 1.500.000 a 4.000.000, copolímeros de N-vinilimidazol/N-vinilpirrolidona, poliviniloxazolidonas, copolímeros baseados em vinil monômeros e amidas do ácido carboxílico, poliésteres e poliamidas contendo grupo pirrolidona, poliamidoaminas e polietileniminas enxertadas, polímeros tendo

grupos amida elaborados de aminas secundárias, polímeros de poliamina-N-óxido, álcoois polivinílicos, e copolímeros baseados em ácidos acrilamidoalquenil sulfônicos. Também é possível, entretanto, usar sistemas enzimáticos abrangendo uma peroxidase e peróxido de hidrogênio, ou uma substância que produz peróxido de hidrogênio em água.

[0089] Inibidores de cinza são aqueles materiais que mantêm a sujeira, que foi destacada das fibras têxtils, suspensas em um meio de lavagem. Coloides solúveis em água, geralmente de natureza orgânica, são adequados para isto, por exemplo, amido, goma, gelatina, sais de etercarboxílico ou ácidos etersulfônicos de amido ou de celulose, ou sais de ésteres de ácido sulfúrico de celulose ou de amido. Poliamidas solúveis em água contendo grupos ácidos também são adequadas para este fim. Os derivativos de amido que não aqueles relatados acima também podem ser usados, por exemplo, amidos de aldeído. Éteres de celulose, tais como carboximetil celulose (sal de sódio), metil celulose, hidroxialquilcelulose, e éteres misturados, tais como metilidroxietil celulose, metilidroxipropil celulose, metilcarboximetil celulose, e suas misturas, podem ser usados, por exemplo, em quantidades de 0,1 a 5% em peso com base no peso do produto de consumo.

[0090] Os solventes orgânicos incluem álcoois tendo 1 a 4 átomos de carbono, particularmente, metanol, etanol, isopropanol, e terc-butanol, dióis tendo 2 a 4 átomos de carbono, em particular, etileno glicol e propileno glicol, bem como suas misturas, e os éteres deriváveis das classes de composto supracitadas. Os solventes miscíveis em água deste tipo estão presentes em produtos de lavagem, de acordo com a presente invenção, em quantidades tipicamente não excedendo 30% em peso;

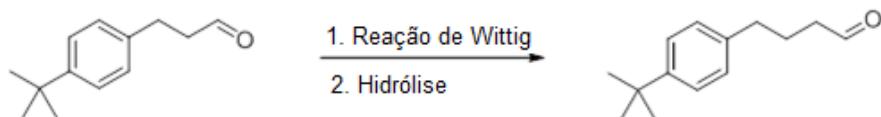
[0091] Os reguladores de pH incluem ácido cítrico, ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido sucíni-

co, ácido glutárico, e/ou ácido adípico, porém também ácidos minerais, em particular, ácido sulfúrico, ou bases, particularmente, hidróxidos de amônio ou hidróxidos alcalinos. Os reguladores de pH deste tipo são contidos nos agentes, de acordo com a presente invenção, em quantidades preferivelmente não acima de 20% em peso, em particular, de 1,2% em peso a 17% em peso.

[0092] Os compostos podem ser particularmente usados em produtos domésticos aromáticos contendo enzimas, tais como aquelas definidas acima e, em particular, produtos de tratamento de têxtil, tais como detergentes, contendo enzimas.

[0093] Agora segue uma série de exemplos que servem para ilustrar mais a invenção.

Exemplo 1: 4-(4-(terc-Butil)fenil)butanal



[0094] Uma mistura compreendendo este composto foi descrita em NL 7502553 tendo um odor pungente agradavelmente pronunciado, útil para perfumes.

[0095] 1) Uma suspensão de KOtBu (8,85 g, 79 mmols) em THF (150 mL) foi esfriada a 0°C e metoximetil trifenil osfôniocloreto (27,00 g, 79 mmols) foi adicionado em duas partes. A mistura foi agitada por 10 minutos e uma solução de 3-(4-(terc-butil)fenilpropanal (Bourgeonal; 10,00 g, 52,6 mmols) em THF (50 mL) foi adicionada em gotas. A mistura foi agitada por mais 1,5 horas e vertida em água (80 mL, contendo algumas gotas de HCl) e extraída duas vezes com pentano (100 mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água (100 mL) e salmoura (100 mL), secadas ($MgSO_4$) e concentradas em vácuo. O resíduo foi absorvido em pentano (50 mL), filtrado e concentrado no-

vamente em vácuo para produzir 1-(terc-butil)-4-(4-metoxibut-3-en-1-il)benzeno (13,04 g) como um óleo amarelado.

[0096] 2) Este óleo (11,27 g) foi adicionado a uma mistura de THF (150 mL) e HCl 2M (39 mL) e aquecido à temperatura de refluxo por duas horas. A solução foi então vertida em NaOH 2M aq. gelado e extraída com MTBE (2 x 100 mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água (100 mL) e salmoura (100 mL), secadas (MgSO_4) e concentradas em vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia em gel de sílica (eluente hexano: MTBE 50:1), para produzir 4-(4-(terc-butil)fenil)butanal (7,33 g, 70%) como um óleo incolor.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 9,75 (t, $J = 1,7 \text{ Hz}$, 1H), 7,32-7,29 (m, 2H), 7,11-7,09 (m, 2H), 2,62 (t, $J = 7,8 \text{ Hz}$, 2H), 2,44 (dt, $J = 7,8 \text{ Hz}, 1,7 \text{ Hz}$, 2H), 1,98-1,91 (m, 2H), 1,31 (s, 9H) ppm.

[0097] Descrição de aroma: gorduroso, ceroso, floral, fraco em comparação com 4-(4-(isobutil)fenil)butanal e 4-(4-isobutil-2-metilfenil)butanal

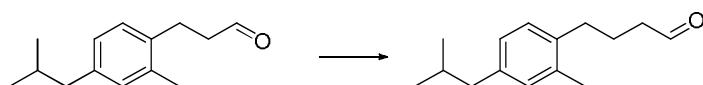
Exemplo 2: 4-(4-(Isobutil)fenil)butanal

[0098] O material foi preparado de acordo com o exemplo 1, usando-se 3-(4-(isobutil)fenilpropanal como material de partida.

$^1\text{H-RMN}(\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz})$: 9,74 (t, $J = 1,7 \text{ Hz}$, 1H), 7,09-7,04 (m, 4H), 2,62 (dd, $J = 7,4 \text{ Hz}, 7,4 \text{ Hz}$, 2H), 2,46-2,41 (m, 4H), 1,98-1,91 (m, 2H), 1,84 (sept, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 1H), 0,89 (d, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 6H) ppm.

[0099] Descrição de aroma: frutado, aldeídico, floral, verde, gordura, forte

Exemplo 3: Síntese de 4-(4-Isobutil-2-metilfenil)butanal



[0100] 3-(4-Isobutil-2-metilfenil)propanal foi obtido como descrito no Pedido de Patente PCT/EP2014/059427, que é por meio deste incorporado por referência.

[0101] 3-(4-Isobutil-2-metilfenil)propanal foi convertido de acordo com o procedimento descrito no exemplo 1, para produzir 4-(4-isobutil-2-metilfenil)butanal como um óleo incolor.

¹H-RMN(CDCl₃, 400 MHz): 9,76 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H), 7,03-6,99 (m, 1H), 6,92-6,89 (m, 2H), 2,61 (dd, *J* = 7,8 Hz, 7,6 Hz, 2H), 2,48 (dt, *J* = 7,6 Hz, 1,7 Hz, 2H), 2,40 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H), 2,27 (s, 3H), 1,94-1,86 (m, 2H), 1,83 (sept, *J* = 6,8 Hz, 1H), 0,89 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H) ppm. ¹³C-RMN(CDCl₃, 100 MHz): 202,4 (s), 139,6 (s), 136,6 (s), 135,5 (s), 131,2 (d), 128,7 (d), 126,7 (d), 45,9 (t), 43,5 (t), 32,1 (t), 30,2 (d), 22,6 (t), 22,5 (2q), 19,3 (q) ppm. MS (EI, 70 eV): 218 (M⁺, 10), 174 (28), 159 (100), 145 (15), 133 (17), 119 (88), 105 (25), 91 (21), 77 (9), 55 (12), 41 (17).

[0102] Descrição de aroma: floral, verde, lilial, silvial, forte.

Exemplo 4: Estudo de metabolismo in vitro. Uma comparação de compostos da presente invenção e LilialTM.

[0103] Hepatócitos criopreservados de ratos machos (Sprague Dawley; Lifetechnologies) foram descongelados, lavados em Meio de Recuperação de Hepatócitos Criopreservados (CHRM; Lifetechnologies) e suspensos em Meio E Williams (WEM; Lifetechnologies). LilialTM, ou os compostos da presente invenção (concentração final: 100 µM), foram adicionados às células (1 x 10⁶ céls/mL viáveis) e suspensões foram incubadas até 4 horas a 37°C em um agitador e m duplicata. O metabolismo da testosterona foi monitorado como controle positivo. A diminuição dos compostos de teste e a formação do correspondente derivativo de ácido benzoico foram determinados por análise GC-MS de metil ésteres formados após desativação com trimetilsilil diazometano (Sigma-Aldrich) em metanol. Os compostos de teste reagiram com diazometano produzindo uma metil cetona que foi usada para a quantificação de LilialTM e do composto de fórmula (I). O metabolismo foi parado com HCl 1M gelado, amostras foram extraídas com terc-

butil metil éter (MTBE) e analisadas por GC-MS. As incubações contendo testosterona como controle também foram paradas com HCl 1M gelado, centrifugadas para separar as células, filtradas, e a diminuição de testosterona analisada por LC-MS. Para quantificar a diminuição das substâncias de teste e a formação de metabólitos de ácido benzoico, curvas de calibração de materiais de referência LilialTM e dos compostos da presente invenção, ácido terc-butil benzoico (Fluka) foi preparado em meio de incubação de hepatócito e analisado igual as amostras de hepatócito.

[0104] Uma rápida diminuição de testosterona como controle positivo foi observada, indicando que os hepatócitos estavam metabolicamente ativos. Os compostos da presente invenção e LilialTM foram metabolizados rapidamente em hepatócitos de rato e nenhum composto residual, exceto por 2% com um composto, foi medido após 4 horas. Enquanto o ácido terc-butil benzoico foi detectado como metabólito de LilialTM (3,4-3,9 μ M), nenhum derivativo de ácido benzoico foi formado a partir dos compostos da presente invenção (Tabela 1). Limite de detecção foi <1 μ M.

[0105] A tabela 1 (abaixo) mostra as concentrações de LilialTM e dos compostos da presente invenção, bem como dos correspondentes metabólitos de ácido benzoico em hepatócitos de rato dentro de 4 horas de incubação. A concentração de teste inicial na incubação a 0 hora foi de 100 μ M.

[0106] É evidente, pelos dados apresentados na Tabela 1, que o orto substituinte no anel benzeno dos compostos da presente invenção e/ou a funcionalidade aldeído sendo butanal, afetam a formação do correspondente derivativo de ácido benzoico in vitro. Uma vez que os derivativos de ácido benzoico, tais como ácido terc-butil benzoico da LilialTM, causam toxicidade reprodutiva em ratos machos, estes efeitos tóxicos em ratos machos são evitados pelo orto-substituínte dos com-

postos da presente invenção, e são reduzidos pela funcionalidade aldeído sendo butanal.

[0107] A Beta oxidação deve conduzir a derivativos de ácido fenil acético 4-substituído, mas não ao correspondente ácido benzoico. De fato, a formação de ácido benzoico é reduzida a baixos níveis em comparação com LilialTM.

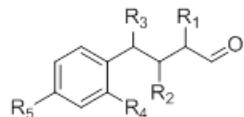
Tabela 1

Composto de teste	Conc. Residual (μM)	Derivativo de ácido benzoico	Concentração (μM)
	0		3,5-3,9
	0		1,4
	0,7		1,3
	0,2		0,5

[0108] Em um outro experimento, foi demonstrado que 4-(4-isobutyl-2-metilfenil)butanal (composto do exemplo 3) não provê a formação dos correspondentes ésteres com Coenzima A. Portanto, pode-se admitir que nenhum derivativo de ácido benzoico é formado desse composto.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de um composto representado pela fórmula I,



fórmula I

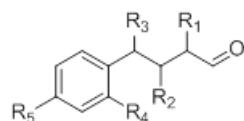
caracterizado pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

como um componente de perfume.

2. Uso de um composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente de perfume tem características de odor de muguet.

3. Composto representado pela fórmula I



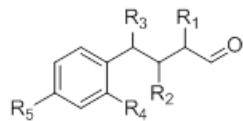
fórmula I

caracterizado pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila ou alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

e em que dito composto não é 4-(4-(terc-butil)fenil)butanal, 4-(4-isopropilfenil)butanal, 4-(4-isobutilfenil)butanal, 4-(4-(terc-butil)fenil)-3-metilbutanal.

4. Pró-perfume, adequado para liberação do composto representado pela fórmula I



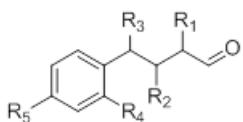
fórmula I

caracterizado pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

o pró-perfume sendo preferivelmente um aminal e/ou enamina do composto representado pela fórmula I.

5. Composição de perfume compreendendo um composto representado pela fórmula I



fórmula I

caracterizada pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

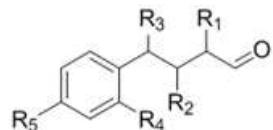
e ou compreendendo um pró-perfume como definido na reivindicação 4.

6. Composição de perfume de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que é livre de quaisquer odorantes de propanal substituído por arila, que são insubstituídos no anel arila em uma posição *ortho* pelo substituinte contendo a funcionalidade aldeído e/ou não contendo butanal como a funcionalidade aldeído, em particular, LilialTM.

7. Composição de perfume de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais componentes de fragrância adicionais, em particular, 3-(4-isobutil)-2-

metilfenil)- propanal e/ou 3-(4-(terc-butil)-2-metilfenil)-2-metilpropanal.

8. Composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos compreendendo um composto representado pela fórmula I



fórmula I

caracterizada pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

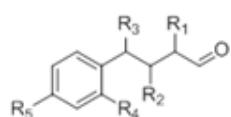
ou compreendendo uma composição de perfume como definido em qualquer uma das reivindicações 5 a 7.

9. Composição de cuidados pessoais ou de cuidados domésticos de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que compreende ainda enzimas.

10. Composição de cuidados pessoais ou domésticos de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que é um produto de tratamento de têxtil.

11. Composição de cuidados pessoais ou domésticos de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizada pelo fato de que é uma composição de detergente.

12. Método de conceder características de odor de muguet a uma fina fragrância ou produto de consumo compreendendo a etapa de adição de um composto de butanal substituído por arila representado pela fórmula I



fórmula I

dito método caracterizado pelo fato de que R₁ a R₄ são independentemente H ou metila; e

R₅ é um resíduo ramificado ou linear, saturado ou insaturado de C₃-C₇ alquila, alquenila, cicloalquila ou cicloalquenila;

e/ou um pró-perfume como definido na reivindicação 4,

e seletivamente excluir de dita fina fragrância ou produto de consumo quaisquer compostos de butanal substituído por arila que tenham uma susceptibilidade muito reduzida de ditos compostos em sofrer uma degradação enzimaticamente mediada em seus derivativos de ácido benzoico quando incubados com hepatócitos isolados de ratos, ditos compostos sendo adequados para adição com base em que degradam-se muito menos em seus derivativos de ácido benzoico em comparação com LilialTM.