

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 102 832 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(51) Int Cl.7: **C11B 9/00**, A61K 7/46

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1999/002902

(21) Anmeldenummer: **99924838.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **29.04.1999**

WO 1999/058629 (18.11.1999 Gazette 1999/46)

(54) **RIECHSTOFF-ZUSAMMENSETZUNGEN**

ODORIFEROUS COMPOUNDS

COMPOSITIONS ODORANTES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE ES FR GB IT LI NL

• **TEN PIERIK, Theo**

NL-05916 LE Venlo (NL)

(30) Priorität: **08.05.1998 DE 19820657**

(74) Vertreter: **Wolf, Matthias**

Hoffmann - Eitle

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

30.05.2001 Patentblatt 2001/22

Patent- und Rechtsanwälte

Postfach 81 04 20

(73) Patentinhaber: **Kao Corporation**

Chuo-Ku Tokyo 103-8210 (JP)

81904 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 921 619

US-A- 5 068 363

(72) Erfinder:

• **MARKERT, Thomas**

D-40789 Monheim (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 102 832 B1

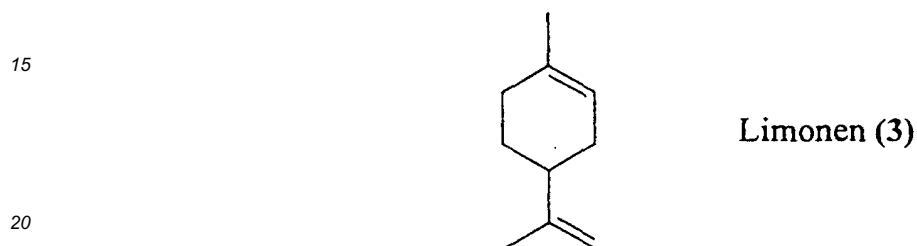
Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft spezielle Riechstoff-Zusammensetzungen, die 90-70 Gew.% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd enthalten.

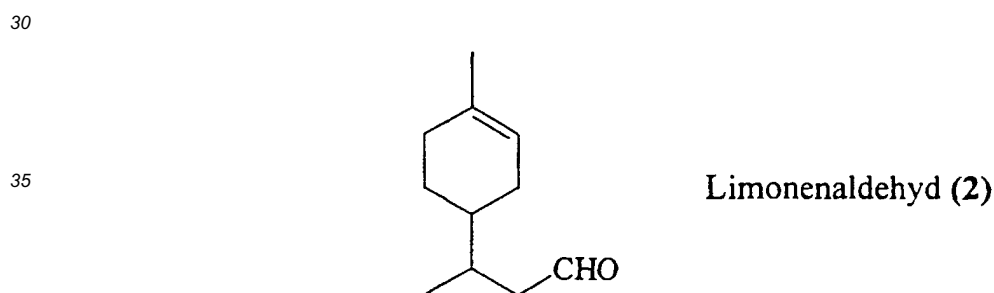
Stand der Technik

10 **[0002]** Limonen, dessen rationeller IUPAC-Name 1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohex-1-en lautet, ist ein bekannter Naturstoff. Die Strukturformel von Limonen (3) ist nachstehend wiedergegeben:

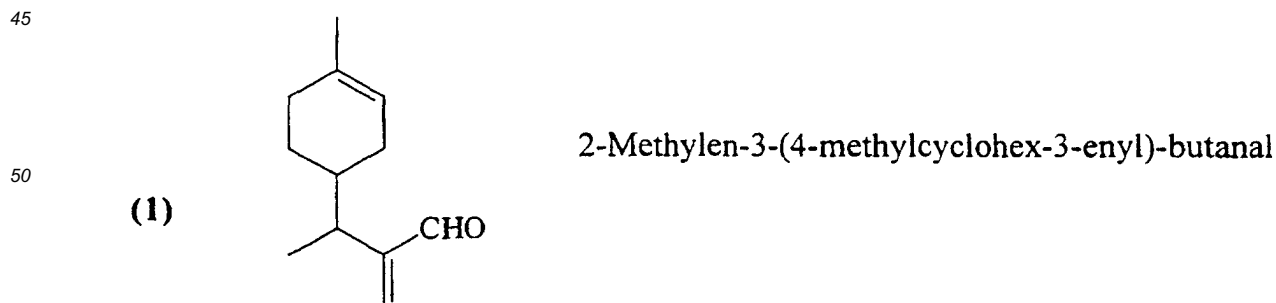


25 **[0003]** Aus DE 29 21 619 C3 ist bekannt, daß Limonen durch Hydroformylierung leicht in 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal überführt werden kann. Bei der Hydroformylierung handelt es sich um eine dem Fachmann bekannte Reaktion, die bereits 1938 durch von Roelen entdeckt wurde. Dabei werden Alkene mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Aldehyde überführt. Die Reaktion ist auch als Oxo-Synthese bekannt.

[0004] Die Strukturformel von 3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-butanal, im folgenden auch als Limonenaldehyd (2) bezeichnet, ist nachstehend wiedergegeben:



40 **[0005]** Gemäß DE 29 21 619 C3 läßt sich nun Limonenaldehyd durch Methylenierung mit Formaldehyd in 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) überführen, dessen Strukturformel wie folgt ist:



55 **[0006]** 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) läßt sich nach den Angaben der genannten DE 29 21 619 C3 als Duftstoff einsetzen. Über die Eigenschaften spezieller Mischungen von (1) mit anderen olfaktorisch wirk-

samen Verbindungen ist in der DE 29 21 619 C3 jedoch nichts offenbart.

[0007] Viele natürliche Riechstoffe stehen gemessen am Bedarf in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Es ist daher klar, daß die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat, um die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe zu ergänzen und die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen sowie den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbessern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

[0008] Darüberhinaus besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibender Qualität herstellen lassen und erwünschte olfaktorische Eigenschaften haben, das heißt angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sind, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Es besteht daher Bedarf an Verbindungen und/oder Riechstoff-Zusammensetzungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft haben.

Beschreibung der Erfindung

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß spezielle Riechstoff-Zusammensetzungen, die 90-70 Gew. % 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd (2) enthalten, sich durch parfümistisch äußerst interessante Geruchsnoten mit feinen Schattierungen auszeichnen. Die Geruchsprofile dieser erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen sind gegenüber den Einzelkomponenten (1) und (2) qualitativ unterschiedlich, originell und neuartig.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind Riechstoff-Zusammensetzungen, die 90-70 Gew.% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd (2) enthalten.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen neben den genannten obligatorischen Komponenten (1) und (2) maximal 5 Gew.-% weiterer olfaktorisch wirksamer Komponenten.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Aldehyd-Mischungen als Riechstoffe, wobei es sich bei den Aldehyd-Mischungen um Mischungen handelt, die 90-70 Gew.% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd enthalten

[0013] Das Geruchsprofil der erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen ist originell und neuartig. In Parfüm-Kompositionen verstärken sie die Harmonie und Ausstrahlung sowie auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

[0014] Die erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen eignen sich aufgrund ihrer Geruchsprofile insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre Fähigkeit, zur Veredlung von Kompositionen beizutragen.

[0015] Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

[0016] Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen in Riechstoffkompositionen bewegen sich von 0,001 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Komposition. Die erfindungsgemäßen Riechstoff-Zusammensetzungen sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Aerosole, Zahnpasten, Mundwässer, Deodorantien als auch in der Extraitparfümerie verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte sowie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler, Textilbehandlungsmittel oder Tabak. Zur Parfümierung dieser verschiedener Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Produkt, zudosiert. Diese Werte sollen jedoch keine Grenzwerte darstellen, da der erfahrene Parfümeur auch mit geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

[0017] Die vorliegenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern und sind nicht einschränkend aufzufassen.

Beispiele

1. Gemisch von 80% (1) und 20% (2)

[0018] Durch Mischen von 80 Gew.-% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) und 20 Gew.% Limonenaldehyd (2) - beide Angaben beziehen sich auf die gesamte Zusammensetzung - wurde eine erfindungsgemäße Riechstoff-Zusammensetzung hergestellt.

2. Parfümistische Prüfung und Bewertung

[0019] Es wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 angeführten Kompositionen K-1, K-2 und K-3 hergestellt. Vergleichsbasis ist K-1 (eine Muguet-Komposition), erfindungsgemäß ist K-2, die Komposition K-3 dient dem weiteren Vergleich. In Tabelle 1 bedeuten die Angaben in den mit K-1 bis K-3 überschriebenen Spalten Gewichtsteile. Bezüglich der in Spalte 1 angegebenen Komponenten gilt hinsichtlich der Hersteller folgendes:

* Henkel KGaA

a) PFW (Perfume Flavours Worldwide)

b) Givaudan

c) Charabot

d) Hüls AG

e) Firmenich

f) International Flavour and Fragrances

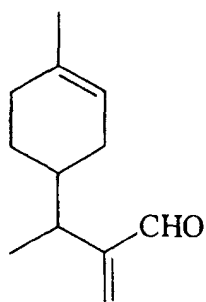
[0020] In Komposition K-2 erscheint gegenüber K-1 geruchlich ein deutlich frischerer grüner Agrumen-Angeruch, der dem aldehydisch blumigen Fonds und der harmonisch eingebundenen Holz-Basis eine schöne Ausstrahlung und eine gute Diffusivität verleiht. Demgegenüber ist bei Komposition K-3 zwar auch eine frische, gut ausstrahlende Agrumen-Note wahrzunehmen, allerdings wird die Harmonie aus dem balsamischen Fonds durch eine isoliert auftretende Vanille-Note stark beeinträchtigt und gestört.

Tabelle 1:

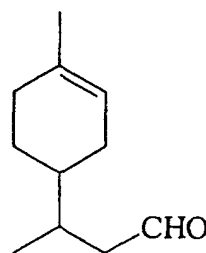
Komponente	K-1	K-2	K-3
Aldehyd 11-11*	1	1	1
Herbavert*	1	1	1
Muguet-Aldehyd (e)	1	1	1
Ambroxan*	1	1	1
Indol	2	2	2
Boisambrene forte*	4	4	4
Sandelice*	5	5	5
Floramat*	5	5	5
Ylang synthetisch	10	10	10
Dihydroisoojasmonat (a)	20	20	20
Cedrenylacetat	25	25	25
Benzylacetat	30	30	30
Linalool	40	40	40
Zimtalkohol	40	40	40
Troenan*	50	50	50
Hexylzimtaldehyd, alpha	100	100	100
Lilial (b)	140	140	140
Rose (c)	200	200	200
Lyril FF (f)	269	269	269
Dipropylenglykol	56	46	46
Mischung aus 80% (1) und 20% (2)	-	10	-
Limonenaldehyd (d)	-	-	10
Summe:	1000	1000	1000

Patentansprüche

1. Riechstoff-Zusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie 90-70 Gew.% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd (2) enthalten.



(1)

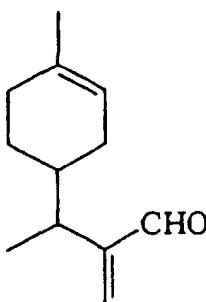


(2)

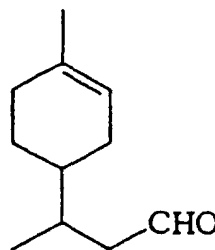
2. Riechstoff-Zusammensetzungen nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzungen neben den Komponenten (1) und (2) maximal 5 Gew.-% weiterer olfaktorisch wirksamer Komponenten enthalten.
3. Verwendung von Aldehyd-Mischungen als Riechstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den Aldehyd-Mischungen um Mischungen handelt, die 90-70 Gew.% 2-Methylen-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal und 10-30 Gew.% Limonenaldehyd enthalten.
4. Verwendung von Riechstoff-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2 in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

Claims

1. Perfume compositions, **characterised in that** they contain 90-70 wt.% of 2-methylene-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal (1) and 10-30 wt.% of limonene aldehyde (2).



(1)



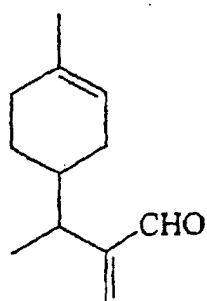
(2)

2. Perfume compositions according to claim 1, wherein the compositions contain, in addition to components (1) and (2), a maximum 5 wt.% of further olfactorily active components.
3. Use of aldehyde mixtures as perfumes, **characterised in that** the aldehyde mixtures are mixtures which contain 90-70 wt.% of 2-methylene-3-(4-methylcyclohex-3-enyl)-butanal and 10-30 wt.% of limonene aldehyde.
4. Use of perfume compositions according to claim 1 or 2 in cosmetic preparations, industrial products or alcoholic perfumery.

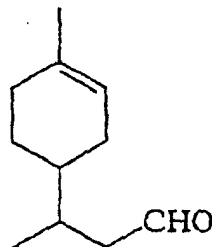
Revendications

1. Compositions odorantes,
caractérisées en ce qu'

elles contiennent de 90 à 70 % en poids de 2-méthylène-3-(4-méthylcyclohex-3-ényl)-butanal (1) et de 10 à 30 % en poids de limonénaldéhyde (2).



(1)



(2)

2. Compositions odorantes selon la revendication 1,
caractérisées en ce que

les compositions contiennent, outre les composants (1) et (2), au maximum 5 % en poids d'autres composants olfactivement actifs.

3. Utilisation de mélanges d'aldéhydes comme compositions odorantes,
caractérisées en ce que

les mélanges d'aldéhydes sont des mélanges qui contiennent de 90 à 70 % en poids de 2-méthylène-3-(4-méthylcyclohex-3-ényl)-butanal et de 10 à 30 % en poids de limonénaldéhyde.

4. Utilisation de compositions odorantes selon la revendication 1 ou 2, dans des préparations cosmétiques, des produits industriels ou en parfumerie alcoolique.