

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A61L 9/01

A61L 9/04



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804226.0

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231266C

[22] 申请日 2001.1.26 [21] 申请号 01804226.0

[30] 优先权

[32] 2000.1.31 [33] GB [31] 0002124.6

[86] 国际申请 PCT/GB2001/000304 2001.1.26

[87] 国际公布 WO2001/056619 英 2001.8.9

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.26

[71] 专利权人 雷克特本克斯尔(英国)有限公司

地址 英国伯克郡

[72] 发明人 安格斯·兰

审查员 刘桂英

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 黄健

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 液体空气清新剂或杀虫剂组合物及其用途

[57] 摘要

一种非水性的、单相、非增稠的液体空气清新剂或杀虫剂组合物，该组合物的闪点大于 62℃，所说的组合物含有：a) 极性溶剂；b) 最多 10wt% 的非极性脂族烃溶剂；和 c) 芳香剂或杀虫剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种非水性的、单相、非增稠的液体空气清新剂或杀虫剂组合物，该组合物的闪点大于 62℃，所说的组合物含有：
- a) 作为极性溶剂的二醇醚，所述二醇醚占所述组合物总重量的 15wt% ~ 40wt%；
- b) 作为非极性脂族烃溶剂的 C<sub>10-18</sub> 链烷烃或环烷烃，所述 C<sub>10-18</sub> 链烷烃或环烷烃占所述组合物总重量的 1wt% ~ 10wt%；和
- c) 芳香剂或杀虫剂，所述芳香剂占所述组合物总重量的 50wt% ~ 80wt%。
- 2、权利要求 1 的组合物，其是空气清新剂组合物并且含有芳香剂。
- 3、权利要求 1 的组合物，其中极性溶剂是 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 二醇 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 醚、二 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 二醇 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 醚、(C<sub>1-4</sub> 烷基) 二醇二 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 醚、二 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 二醇二 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 醚或三 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 二醇 (C<sub>1-4</sub> 烷基) 醚。
- 4、权利要求 1 的组合物，其中极性溶剂是 3-丁氧基丙-2-醇、丙二醇一甲基醚、三丙二醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇正丙基醚、二丙二醇一正丁基醚、三丙二醇一正丁基醚或丙二醇正丁基醚。
- 5、前述权利要求任一项的组合物，其中极性溶剂与非极性溶剂的重量比为 1.5:1 至 6:1。
- 6、权利要求 5 的组合物，其中比例为 2:1 至 5:1。
- 7、一种包含容器的空气清新用装置或杀虫装置，其中所说的容器中盛放有前述权利要求任一项定义的组合物，所说的容器具有至少一个能够允许组合物的蒸气扩散进入装置所处的环境中的透气性材料制成的壁。
- 8、权利要求 7 的装置，其中壁由聚乙烯制成。
- 9、权利要求 7 或 8 的装置，其中壁的厚度为 20 至 100 微米。

## 液体空气清新剂或杀虫剂组合物及其用途

### 技术领域

- 5 本发明涉及空气清新剂或杀虫剂组合物，具体说，本发明涉及可以从容器中通过诸如膜的壁而蒸发的空气清新剂或杀虫剂组合物。

### 背景技术

- 10 空气清新剂和杀虫剂组合物是公知的。它们用来给环境增香或除臭或者来控制昆虫。这种组合物传统上是以固体的形式，但现在可以是液体形式，包括增稠的液体或胶凝的形式。液体通常盛放在容器中。

- 容器可以具有灯芯状构造，以致组合物从多孔表面形式的壁中蒸发。或者，容器可以具有至少一个对组合物蒸气透气的材料的壁，由此允许蒸气在一段时间期限内受控释放。这种构造描述于US-A-4,534,509中，其中
- 15 用不结实的封条将芳香剂沿一边封闭在不透气的袋中，只要将包装密封，此封条便会防止蒸气的逸出。然后，将其包含在适宜的透气性膜的较大袋中。当使用者施加足够的压力时，不结实封条破裂并且挥发性组合物从内袋中流到透气性外袋中，从而允许蒸气释放。US-A-4,634,614中描述了另一种构造，其中用纸薄层覆盖透气性壁，所说的纸上涂敷有聚合物片层，
- 20 此聚合物片层上粘附有对组合物蒸气不透气的保护片层。当受到剥力作用时纸被撕裂，以致保护片层容易被除去并且挥发性物质仅被一层对蒸气透气的材料的层所覆盖，由此允许蒸气释放。WO 98/23304中描述了类似的构造，其包含一个具有多个层的膜层压制件。层压制件的外层对组合物及其蒸气是不透气的，并由此只要将包装密封，便会防止蒸气的逸出。当打开
- 25 后，层压制件的两选择层之间的界面发生层离，以致组合物仅被一层对组合物蒸气透气的材料的层所覆盖。

在此装置中，对包含在容器内的组合物有许多限制。具体说，它必须能够在装置整个使用期限内令人满意地透过壁相对恒定地蒸发。此装置还必须是可长期储存的，同时组合物不会影响壁或容器其它部件的特性。此

外，组合物的蒸发速率必须是可被制造者控制的，以便可以提供适宜的装置使用期限，这个使用期限通常约是 45 天。提供在此时期之后(大约)的期限适宜终点指示是合意的。以便消费者可以看到何时适合购买新的装置或者给此装置重新填充组合物。适宜的指示方式例如是装置中组合物量的明显可视减少、组合物的颜色的变化或者组合物的形式的变化，例如从液体变成非流动的凝胶。

在此种类型的现有技术的装置中(组合物总是与容器的壁接触并且通过所说的壁蒸发出去)，存在相对少量的组合物，例如大约 3g。为提供约 45 天有效的增香期限，组合物必须具有高浓度的芳香剂，所以仅有少量溶剂存在。选择溶剂是为了有助于芳香剂通过容器壁的扩散。通常使用非极性溶剂，因为这种溶剂具有良好的透过此壁的扩散特性。

现在期望生产一种可以包含较多量液体组合物的这种装置，因为消费者认为这样是有益的。为在环境条件下(即，室温)获得合适的增香或杀虫特性，不可以简单地增加存在的组合物的量，因为这样将增加装置的使用期限。当需要约 45 天的使用期限时，这将是合意的。此外，不能实现在装置整个使用期限内相对恒定的增香作用。另外，并且更重要的是，在容器中使用较多量的组合物将增加容器中存在的非极性溶剂的量。据发现，这种量的非极性溶剂在装置的储存或使用期间足以破坏壁，这将意味着装置被打开或者使用较短时间后无法正常发挥作用。例如，如果壁是层压膜型的话，则膜可能遭受层离。

不可以简单地用极性溶剂代替非极性溶剂。极性溶剂已知具有较差的透过膜的蒸发特性，并且特别是不能正常地透过空气清新用装置或杀虫装置中所用类型的膜壁。

还期望能够为这种类型的装置提供适宜的期限终点指示，以便消费者可以看到何时适合购买新的装置或者给此装置重新填充组合物。适宜的指示方式包括装置中可视的任何组合物的缺少。由此，能够将组合物配制成

没有溶剂的残余物会留下是特别适宜的。当组合物的所有溶剂都消失时，即已蒸发出装置时，则期限终点指示是简单的。

我们意想不到地发现了一种组合物，其可以在空气清新用装置或杀虫装置中以较大的量使用，其具有适宜的透过膜的蒸发特性并且在装置储存或使用期间不会破坏或损坏壁。

### 发明内容

因此，本发明提供一种非水性的、单相、非增稠的液体空气清新剂或杀虫剂组合物，该组合物的闪点大于 62℃，所说的组合物含有：

- 10 a) 极性溶剂；
- b) 最多 10wt% 的非极性脂族烃溶剂；和
- c) 芳香剂或杀虫剂。

据出人意料地发现，通过使用特定极性溶剂和特定非极性溶剂的混合物，组合物的蒸发特性可以由制造者通过改变二组分的相对比例和通过适宜选择各自组分来容易地控制。具体说，在本发明中，组合物中非极性溶剂的量不能太高。由此不破坏或损坏膜壁。

### 具体实施方式

已知极性溶剂本身不易透过空气清新用装置和杀虫装置中所用类型的透气性膜壁，并且因此无法提供足够的蒸发特性。据出人意料地发现，当与非极性溶剂联用时，极性溶剂会具有溶解和与芳香剂或杀虫剂蒸发的适宜特性，并且不会破坏或损坏膜壁。因此，使用极性溶剂和非极性溶剂的组合所提供的组合物具有适合在空气清新用装置或杀虫用装置中使用的特性，其中所说的装置具有壁，组合物能够透过所说的壁来扩散。

25 极性溶剂可以选自各种溶剂，如二醇醚。合意地，二醇醚是(C<sub>1-4</sub>烷基)二醇(C<sub>1-4</sub>烷基)醚、二(C<sub>1-4</sub>烷基)二醇(C<sub>1-4</sub>烷基)醚、(C<sub>1-4</sub>烷基)二醇二(C<sub>1-4</sub>烷基)醚、二(C<sub>1-4</sub>烷基)二醇二(C<sub>1-4</sub>烷基)醚或三(C<sub>1-4</sub>烷基)二醇(C<sub>1-4</sub>烷基)醚。烷基可以具有 1、2、3 或 4 个碳原子并且可以是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、顺丁基或叔丁基。

30 例如，极性溶剂可以是按商品名 Dowanol PnB 市售的 3-丁氧基丙-2-

醇、按商品名 Dowanol PM 市售的丙二醇一甲基醚、按商品名 Dowanol TPM 市售的三丙二醇甲基醚、按商品名 Dowanol DPM 市售的二丙二醇甲基醚、按商品名 Proglyde DMM 市售的二丙二醇二甲基醚、按商品名 Dowanol Dpnp 市售的二丙二醇正丙基醚、按商品名 Dowanol DPnB 市售的二丙二醇一正丁基醚、按商品名 Dowanol TPnB 市售的三丙二醇一正丁基醚或丙二醇正丁基醚。

可以使用一种极性溶剂，或者两种或更多种极性溶剂的混合物。

非极性脂族烃溶剂也可以选自各种此类溶剂。实例是直链、环状或支链状烃。优选的烃是诸如  $C_{8-18}$  链烷烃、 $C_{10-18}$  链烷烃的直链或支链状链烷烃，例如  $C_{9-16}$  链烷烃、特别是  $C_{9-12}$  链烷烃或  $C_{11-15}$  链烷烃；或  $C_{10-18}$  环烷烃。可以使用一种非极性溶剂，或者两种或更多种非极性溶剂的混合物。然而，经常是使用烃的混合物，因为无需只使用一种烃并且不同烃的分离是昂贵的。

优选的非极性溶剂是  $C_{9-12}$  链烷烃和  $C_{11-15}$  链烷烃的混合物，如按商品名 Isopar G、Isopar H、Isopar J、Isopar K、Isopar M、Isopar M、Isopar L 和 Isopar MB 市售的烃的混合物；以及  $C_{13-16}$  链烷烃的混合物，如按商品名 Isopar P 市售的烃的混合物和按商品名 Isopar V 市售的馏出液。其它优选的非极性溶剂是按商品名 Norpar 12 和 Norpar 15 市售的脂族烃和按商品名 Exxsol D60、Exxsol D80、Exxsol D100、Exxsol D220、Exxsol D230、Exxsol D100s、Exxsol D110、Exxsol D120 和 Exxsol D140 市售的环烷烃。

组合物的闪点大于  $62^{\circ}\text{C}$ ，优选大于  $70^{\circ}\text{C}$ 。以便确保组合物使用时没有着火的危险。组合物的单个组分的闪点可以小于这些温度，只要最终的组合物满足这个要求便可。合意地，各个组分的闪点尽可能地高。我们发现了化合物的闪点及其相对于乙酸正丁酯的蒸发速率之间的关系。蒸发速率可以按其中乙酸正丁酯的蒸发速率为 100 的比例来表达。值越高说明化合物的蒸发速率越高，并且闪点越低。通常来说，极性溶剂的蒸发速率优选小于 100。非极性脂族烃溶剂的蒸发速率优选小于 16。

合意地，以组合物的总重量计，组合物中含有至少 15wt%的极性溶剂，例如 15 至 40wt%，特别是 15 至 30wt%。以组合物的总重量计，组合物中含有小于 10wt%的非极性脂族烃溶剂，例如 1 至 10wt%，优选 3 至 8%，特别是 4 至 7wt%。合意地，极性溶剂与非极性溶剂的重量比为 1.5:1 至 6:1，优选 2:1 至 5:1，更优选 3:1 至 4:1。当然，选择各组分的量和重量比，以便提供具有适宜特性的组合物。

当是空气清新剂组合物时，组合物中还含有芳香剂，或者当是杀虫剂组合物时，组合物中还含有杀虫剂。空气清新剂用芳香剂是本领域技术人员公知的。可以使用与膜相容的任何空气清新剂用芳香剂或芳香剂组合物。一些芳香剂中也含属于前述定义范围内的极性或非极性溶剂或具有空气清新或除臭效果但也起这种溶剂作用的化合物。当计算最终组合物中存在有多少极性或非极性溶剂时，需要将向最终组合物添加的芳香剂组合物中的任何溶剂或化合物考虑进去。特别是，组合物中非极性脂族烃溶剂的总含量要小于 10wt%是重要的。可以使用任何适宜的杀虫剂。

合意地，芳香剂的存在量为总组合物的 50 至 80wt%，例如 60 至 75wt%。

如果必需，则组合物中还可以含有一种或多种本领域中常用的非必须组分，例如染料或紫外线吸收剂，如二羟基二苯甲酮，以便稳定芳香剂或染料。

装置中可以包含的组合物的量没有限制。然而，由于组合物与膜壁是相容的，装置中可以盛载的组合物的量大于以前可行的量。例如，可以使用 5g 至 50g 的组合物，优选 5g 至 20g，更优选约 8 至 10g。

本发明还提供包含容器的空气清新用装置或杀虫装置，其中所说的容器中含有上述的组合物，所说的容器具有至少一个能够允许组合物的蒸气扩散进入装置所处的环境中的材料的壁。

壁是透气性的，以致它允许芳香剂或杀虫剂扩散到环境中。它可以由

任何适宜的材料制成，例如聚乙烯或纸。壁可以具有层压到其任一表面或两个表面上的另一层，例如由诸如聚乙烯的聚合物制成的层。具体说，壁可以是 US-A-4,634,614 中描述的壁。或者，壁可以是 WO 98/23304 中描述的壁。在后一篇文件中，描述了一种透气性聚乙烯膜形式的壁。壁优选是薄的以致于允许组合物具有适宜的释放速率。例如，壁的厚度可以是 20 至 100 微米，优选 30 至 70 微米，特别是 40 至 60 微米。

为防止装置在使用之前泄漏芳香剂或杀虫剂，可以用不透气性片层覆盖所说的壁，在使用装置时再除去此片层。例如，可以将片层简单地从壁上剥掉或者揭去并且遗弃。此片层可以例如由层压材料制成，如与诸如铝的金属层压的聚乙烯。在 WO 98/23304 中，不透气性片层是聚乙烯和乙烯-乙醇共聚物的层压制品。或者，可以提供数个气孔，以便允许芳香剂或杀虫剂的可调节释放。

### 实施例

以下实施例将进一步举例说明本发明。

#### 15 实施例 1

在空气清新用装置中测试由一种极性或非极性溶剂组成的或含有极性溶剂和非极性溶剂的组合物，以便测定它们的随时间的透过膜的重量损失。

选择如下的溶剂：

#### 非极性溶剂

- |             |  |
|-------------|--|
| 1、Isopar M  | 可从 Exxon 获得的闪点 79°C 且蒸发速率 <1 的 C <sub>11-15</sub> 异-链烷烃的混合物  |
| 2、Isopar L  | 可从 Exxon 获得的闪点 67°C 且蒸发速率为 3 的 C <sub>11-15</sub> 异-链烷烃的混合物  |
| 3、Isopar P  | 可从 Exxon 获得的闪点 109°C 且蒸发速率 <1 的 C <sub>13-16</sub> 异-链烷烃的混合物 |
| 4、Norpar 12 | 由可从 Exxon 获得的石油中生产的闪点 >66°C 且                                |

### 蒸发速率为 1 的脂族烃的混合物

- 5、Exxsol D60 可从 Exxon 获得的闪点 63°C 且蒸发速率为 2.5 的脂族环烷烃的混合物
- 6、Exxsol D80 可从 Exxon 获得的闪点 75°C 且蒸发速率 <1 的脂族环烷烃的混合物

### 极性溶剂

- A、Dowanol PnB 可从 Dow Chemicals 获得的闪点 63°C 且蒸发速率为 7 的 3-丁氧基丙-2-醇
- B、Dowanol PM 可从 Dow Chemicals 获得的闪点 31°C 且蒸发速率为 70 的丙二醇一甲基醚
- C、Dowanol DPM 可从 Dow Chemicals 获得的闪点 75°C 且蒸发速率为 3 的二丙二醇甲基醚
- D、Proglyde DMM 可从 Dow Chemicals 获得的闪点 65°C 且蒸发速率为 80 的二丙二醇二甲基醚

上述的蒸发速率是相对于蒸发速率为 100 的乙酸正丁酯而言的；Proglyde DMM 的数字是按分子量 x 蒸气压 (mm Hg, 20°C) 来计算的。高闪点通常得到低蒸发速率。

上述溶剂单独使用或者以 75:25、50:50 和 25:75 的重量比联合使用。

- 5 将 8g 的每种组合物密封在热成型贮器中，所说的贮器的一侧具有如 WO 98/23304 中所述的直链低密度聚乙烯和铝的膜层压制件。通过剥脱铝层压层以便将膜暴露来启动该装置。将此装置在环境条件下储存并且检测 15 天内的重量损失。

下表列出了随时间的重量损失百分比：

非极性溶剂	8 天	11 天	15 天
1、Isopar M	14%	19%	24%
2、Isopar L	34%	45%	60%

3、Isopar P	2%	3%	3%
4、Norpar 12	35%	44%	55%
5、Exxsol D60	57%	68%	79%
6、Exxsol D80	25%	31%	39%

## 极性溶剂

A、Dowanol PnB	7%	9%	11%
B、Dowanol PM	2%	2%	2.5%
C、Dowanol DPM	2%	3%	3.5%
D、Proglyde DMM	20%	25%	31%

合用 极性/非极性	75: 25 混合物			50: 50 混合物			25: 75 混合物		
	8天	11天	15天	8天	11天	15天	8天	11天	15天
A: 1				28%	35%	42%	16%	20%	26%
A: 2	29%	37%	45%	38%	48%	60%	34%	47%	60%
A: 3	45%	59%	75%	11%	15%	20%	8%	10%	12%
A: 4	50%	63%	74%	52%	66%	78%	27%	33%	40%
A: 5	56%	67%	77%	42%	54%	66%	28%	32%	38%
A: 6	59%	73%	86%	32%	40%	50%	24%	30%	37%
B: 1	25%	31%	39%	29%	38%	49%	20%	26%	33%
B: 2	46%	57%	70%	48%	63%	77%	30%	34%	38%
B: 3	12%	16%	20%	12%	17%	21%	11%	16%	20%
B: 4	46%	58%	70%	69%	83%	95%	25%	29%	31%
B: 5	69%	81%	89%	72%	85%	89%	33%	38%	41%
B: 6	46%	54%	61%	51%	62%	75%	31%	39%	46%
C: 1				23%	30%	38%	28%	34%	42%
C: 2	58%	70%	85%	36%	47%	56%	19%	23%	29%
C: 3	12%	17%	21%	12%	16%	20%	8%	10%	12%
C: 4	50%	63%	73%	45%	53%	62%	26%	33%	40%
C: 5	40%	51%	60%	63%	78%	86%	50%	52%	56%
C: 6	32%	40%	50%	30%	38%	47%	19%	22%	28%
D: 1	28%	36%	46%	41%	52%	66%	20%	27%	33%
D: 2	47%	57%	69%	42%	59%	78%	46%	51%	58%
D: 3				21%	28%	36%			
D: 4	57%	66%	73%	59%	75%	88%	40%	45%	48%
D: 5	69%	81%	89%	68%	85%	95%	44%	58%	71%
D: 6	44%	53%	62%	48%	62%	76%	40%	52%	68%

可以看到，通过选择适宜的溶剂并且通过选择两溶剂的适宜比例，可以控制重量损失。

### 实施例 2

- 5 制备含芳香剂的组合物，以便提供适合在具有 9g 填充重量的膜/液体贮器系统中使用的组合物。

Exxsol D60	6%
Proglyde DMM	24%
柑橘类水果芳香剂	68%
10 2,4-二羟基二苯甲酮(UV 吸收剂)	2%

芳香剂中含一些极性溶剂，即 0.3%一缩二丙二醇、9.2%丁氧基丙醇和 0.9%柠檬酸三乙酯。将组合物密封在实施例 1 使用的相同装置中，不同之处是将膜厚度从 60 微米减少至 40 微米。