



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107074712 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201480083185.5

C11D 3/50 (2006.01)

(22) 申请日 2014.11.10

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP S6485978 A, 1989.03.30

申请公布号 CN 107074712 A

CN 101472874 A, 2009.07.01

(43) 申请公布日 2017.08.18

NL 7502553 A, 1976.08.17

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

Y Kawakami. et al. "Structural

2017.05.05

optimization of 4-(2-chlorophenyl)-9-

(86) PCT国际申请的申请数据

methyl-6H-thieno[3,2-f]-[1,2,4]triazolo

PCT/EP2014/074179 2014.11.10

[4,3-a][1,4]diazepines as antagonists for

(87) PCT国际申请的公布数据

platelet activating factor:

W02016/074697 EN 2016.05.19

pharmacological contribution of

(73) 专利权人 奇华顿股份有限公司

substituents at the 2- and 6-positions of

地址 瑞士韦尔涅

a condensed ring system".《Eur J Med

(72) 发明人 A·戈克 H·劳厄 A·纳特施

Chem》.1996,第31卷第683-692页.

F·沃伊罗尔

Eiichi W. et al. "Cobalt-Salen

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

Complex-Catalyzed Oxidative Generation of

有限公司 11038

Alkyl Radicals from Aldehydes for the

代理人 王贵杰

Preparation of Hydroperoxides".《J. Am.

(51) Int. Cl.

Chem. Soc》.2013,第135卷第11744-11747页.

C07C 47/228 (2006.01)

JENNIFER M A. ET AL. "VOLATILE

C11B 9/00 (2006.01)

COMPONENTS OF OKRA".《Phytochemistry》

C11D 3/20 (2006.01)

.1990,第29卷(第4期),第1201-1207页.

审查员 马永涛

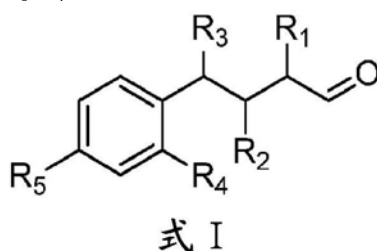
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

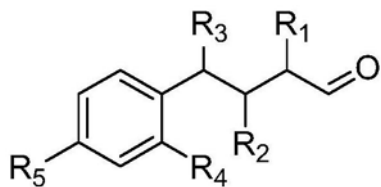
有机化合物中或与之相关的改进

(57) 摘要

由式I表示的化合物在个人护理或家庭护理产品中作为香料成分的用途,其中R<sub>1</sub>至R<sub>4</sub>独立地为H或甲基;和R<sub>5</sub>是支链或直链、饱和或不饱和的C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>烷基、烯基、环烷基或环烯基残基。



1. 由式I表示的化合物作为香料成分的用途,



式 I

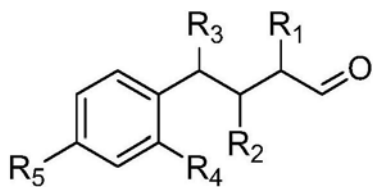
其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基,

其中所述化合物不是4-(4-异丙基苯基)丁醛。

2. 权利要求1的化合物的用途,其中所述香料成分具有铃兰气味特征。

3. 由式I表示的化合物,



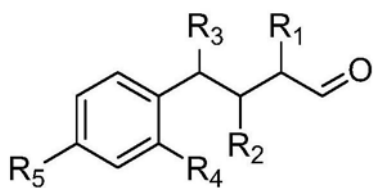
式 I

其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基;

并且其中所述化合物不是4-(4-(叔丁基)苯基)丁醛、4-(4-异丙基苯基)丁醛、4-(4-异丁基苯基)丁醛、4-(4-(叔丁基)苯基)-3-甲基丁醛、4-(4-正丙基苯基)丁醛、4-(4-正丁基苯基)丁醛、4-(4-正己基苯基)丁醛、2-甲基-4-(4-(正丁基)苯基)丁醛。

4. 前-香料,适于释放由式I表示的化合物



式 I

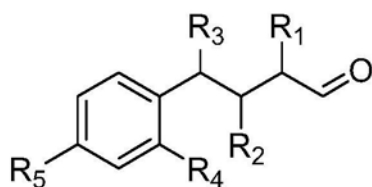
其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基,

其中所述化合物不是4-(4-异丙基苯基)丁醛;

所述前-香料为由式I表示的化合物的缩醛胺和/或烯胺。

5. 香料组合物,包含由式I表示的化合物和/或包含权利要求4的前-香料,



式 I

其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基；且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基，

其中所述化合物不是4-(4-异丙基苯基)丁醛。

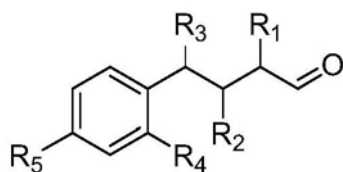
6. 权利要求5的香料组合物，所述组合物不含任何芳基取代的丙醛增香剂，所述增香剂在芳基环上在与具有醛官能团的取代基相邻的位置上是未取代的和/或不具有丁醛作为醛官能团。

7. 权利要求6的香料组合物，其不含3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛。

8. 权利要求5或权利要求6的香料组合物，其包含一种或多种另外的香料成分。

9. 权利要求8的香料组合物，其中所述一种或多种另外的香料成分是3-(4-异丁基-2-甲基苯基)丙醛和/或3-(4-(叔丁基)-2-甲基苯基)-2-甲基丙醛。

10. 个人护理或家庭护理组合物，其包含由式I表示的化合物或包含如权利要求5-9中任一项所定义的香料组合物，



式 I

其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基；且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基，

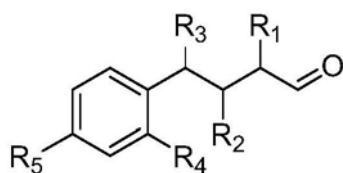
其中所述化合物不是4-(4-异丙基苯基)丁醛。

11. 权利要求10的个人护理或家庭护理组合物，还包含酶。

12. 权利要求10或11的个人或家庭护理组合物，其特征在于它是织物处理产品。

13. 权利要求10-11中任一项所述的个人或家庭护理组合物，特征在于它是洗涤剂组合物。

14. 向精细香料或消费品赋予铃兰气味特征的方法，包括以下步骤：向其中添加由式I表示的芳基取代的丁醛化合物和/或如权利要求4中所定义的前-香料，



式 I

其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;且

$R_5$ 是支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、支链或直链的 $C_3$ - $C_7$ 烯基、 $C_3$ - $C_7$ 环烷基或 $C_3$ - $C_7$ 环烯基残基,

其中所述化合物不是4-(4-异丙基苯基)丁醛。

## 有机化合物中或与之相关的改进

[0001] 本发明涉及香料成分和包含所述香料成分的香料制品。特别地,本发明涉及表现出铃兰(山谷百合)气味特征的所述香料成分或香料制品。更具体地,本发明涉及不含或基本上不含Lilial™的所述香料制品。本发明还涉及制备所述香料成分和香料制品的方法,以及所述香料成分和香料制品在精细香料和消费品、例如个人护理和家庭护理产品中的用途。本发明还涉及包含所述香料成分或香料制品的所述精细香料和消费品。

[0002] 具有铃兰气味特征的化合物作为香料成分是特别寻求的。这些化合物是花香基质中的重要成分,并且可以通过许多不同类型的香料创造作为协调剂(harmonizer)起作用。这种类型的化合物广泛用于消费品如个人护理和消费者护理产品以及精细香料,以产生令人愉快的气味或掩盖令人不快的气味。

[0003] 因其铃兰气味香型而具有广泛价值的极佳香料成分是Lilial™。Lilial™是芳基取代的烷醛、更特别是芳基取代的丙醛的实例。具体来说,它的化学名称是3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛(CAS 80-54-6)。这种化合物在精细香料制造以及个人和家庭护理产品中广泛使用。然而,鉴于近期发现它对雄性大鼠和狗的生殖器官显示毒性作用,因此其使用受到监管审查。在小鼠、豚鼠和灵长类动物的研究中没有发现任何影响,然而,在全球协调系统(Global Harmonized System) (GHS) 分类系统中,这种化合物被归类为CMR2材料。对于CMR第2类材料,有必要确立为应用提出的用量对消费者是无害的。鉴于Lilial™的监管情况,需要用其他香料成分替代它。

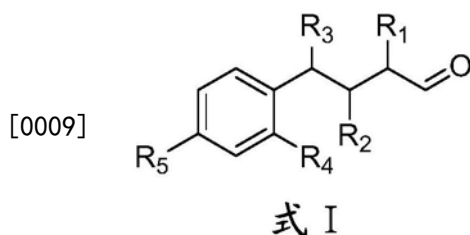
[0004] W02010105873解决了替代Lilial™的问题,所提出的解决方案在于使用在香料制造人调色板上通常发现的已知成分的混合物,以便重现与Lilial™基本相似的气味特征。

[0005] 同样地,W02009027957提出了一种解决方案,其在于来自香料制造人调色板的已知香料成分组合的制品。

[0006] W02013045301还提出了Lilial™替代品的解决方案,其在于选择成分的混合物,所述成分包括化合物Lilyflore™和某些茛满基丙醛化合物与其它次要加香成分的组合。

[0007] 申请人现在已经发现可以在香料组合物和消费品中用作香料成分的化合物。更具体地,申请人已经发现具有所需的铃兰气味特征的化合物。仍然更具体地,申请人已经发现具有气味特征的化合物,其可以被香料制造人认识和认可,因为它们非常让人联想到Lilial™的气味,并因此可以作为Lilial™的简单替代品。此外,与Lilial™相比,所述化合物可具有相似或甚至改善的香料性能。最后,申请人已经发现不会引起与Lilial™相关的监管问题的化合物。特别地,申请人已经发现芳基取代的烷醛香料成分具有与Lilial™相似的气味特征,但是如体外数据所示令人惊奇地不具有与Lilial™相关的CMR相关问题,所述芳基取代的烷醛香料成分是与Lilial™接近的结构类似物,但其关键地在芳基环上在具有醛官能团的基团的邻位位置上含有取代基和/或具有丁醛作为醛官能团。

[0008] 因此,本发明在第一方面提供了由式I表示的化合物,



[0010] 其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基；和

[0011]  $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_2$ - $C_7$ 烷基或烯基、环烷基或环烯基残基；

[0012] 并且其中所述化合物不是4-(4-(叔丁基)苯基)丁醛、4-(4-异丙基苯基)丁醛、4-(4-异丁基苯基)丁醛、4-(4-(叔丁基)苯基)-3-甲基丁醛。

[0013] 在NL7502553中，公开了与其它异构体一起存在于香料混合物中的4-(4-(叔丁基)苯基)丁醛和4-(4-异丙基苯基)丁醛。它们的个体特征，特别是具体的气味没有被描述，而且甚至不清楚这些化合物是否具有特征气味。

[0014] 从DE3933781已知4-(4-异丁基苯基)丁醛作为药物的中间体。该出版物没有提及该化合物的气味及其作为香料成分的用途。

[0015] 在EP982023中，提及4-(4-(叔丁基)苯基)-3-甲基丁醛为可由合适的硅氧烷释放的香料。然而，该化合物没有特别的气味描述，并且该出版物没有以本文所述的方式公开化合物的用途。

[0016] 优选地，它是由式I表示的化合物，其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地选自H或甲基，和 $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、烯基、环烷基或环烯基残基，条件是 $R_5$ 不是叔丁基或异丙基残基。

[0017] 在本发明的另一方面，优选由式I表示的化合物，其中 $R_1$ 至 $R_3$ 独立地选自H或甲基， $R_4$ 为甲基，和 $R_5$ 为支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、烯基、环烷基或环烯基残基。

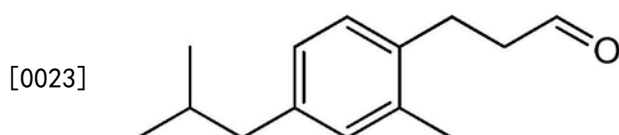
[0018] 在本发明的另一方面，优选式I表示的化合物，其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地选自H或甲基，和 $R_5$ 为支链或直链、饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、烯基、环烷基或环烯基残基，条件是 $R_5$ 不是叔丁基或异丙基残基。

[0019] 本发明的化合物具有显著的气味特征。特别地，它们具有与Lilial<sup>TM</sup>基本上相似的气味特征和性能特征。因此，与现有技术提议的基于已知成分混合物的Lilial<sup>TM</sup>替代品相反，本发明能够实现基于单一化合物的Lilial<sup>TM</sup>替代品。这种由单一香料的替代对于香料制造人来说可能是成本有效和便利性的。

[0020] 此外，本发明的化合物可以产生特别直接和持久的铃兰气味特征。

[0021] 本发明的化合物可能是特别有影响力的香料成分。香料成分赋予的影响与其气味值有关。气味值是蒸气压与检测阈值浓度之比。

[0022] 一些化合物可能具有极高的气味值。例如，结构相关的化合物



[0024] 具有的气味值为559'071。通过对比，相关的香料成分不具有影响力。例如，Lilial<sup>TM</sup>的气味值仅为32'978，而兔耳草醛的气味值仅为21'986。

[0025] 本发明的一些化合物的高气味值是重要的，因为需要持续性并提供有影响力的香

料成分使得香料制造人能够以较低浓度的材料产生所需的诸香。

[0026] 围绕Lilial™的监管问题源于其在大鼠和狗中被酶促降解为叔丁基苯甲酸(t-BBA)的事实,叔丁基苯甲酸已知可以在体外抑制葡萄糖合成和脂肪酸合成(McCune等,Arch Biochem Biophys (1982) 214(1):124-133)。

[0027] 已知叔丁基苯甲酸在雄性大鼠中引起睾丸效应(Hunter等,Food Cosmet.Toxicol.1965,3:289-298;Cagen等,J.Am.Coll.Toxicol.1989,8(5):1027-1038)。

[0028] 相反地,本发明的化合物在体外不或至少较不易于酶介导降解为相应的苯甲酸衍生物。考虑到它们与Lilial™接近的结构相似性,这确实是一个非常令人惊讶的结果。

[0029] 申请人惊奇地发现,在环上在与具有醛官能团的基团相邻的位置上取代的和/或具有丁醛作为醛官能团的芳基取代的烷醛香料成分不或以较低的量转化成它们相应的苯甲酸衍生物,这提供了迄今为止本领域中未知的深刻见解,这种深刻见解使得香料制造人能够使用尽管在结构上类似于Lilial™(并因此具有与这些化合物非常相似的嗅觉性质)的一类化合物,但是不会引起监管问题。

[0030] 为了研究大鼠肝细胞中的体外代谢,可以将Lilial™和本发明化合物在大鼠肝细胞存在下在混悬液中孵育。可以通过GC-MS分析Lilial™和本发明化合物的浓度的降低和任何相应的苯甲酸衍生物的形成。

[0031] 在本发明的另一方面,提供了如上文所定义的化合物,其在与从大鼠分离的肝细胞一起孵育后具有降低的相应苯甲酸降解产物的水平,或者在 $R_4 = \text{Me}$ 的情况下基本上不含相应的苯甲酸。“基本上不含”意指如果存在,则低于检测水平,例如小于1%,更特别地小于1%。因此,本发明的化合物为香料制造人提供了一种极合适的代用品,用于有价值且有问题的Lilial™。

[0032] 因此,本发明的另一方面提供了上文定义的化合物作为香料成分的用途。

[0033] 本发明的另一方面提供了上文定义的化合物在香料组合物中的用途,作为芳基取代的烷醛增香剂、更特别是芳基取代的丙醛增香剂的替代品,所述增香剂在芳基环上在与具有醛官能团的取代基相邻的位置上是未取代的和/或不带有取代或未取代的丁醛作为醛官能团,其特别是Lilial™。

[0034] 在本发明的另一方面,提供了一种给香料组合物赋予铃兰气味特征的方法,所述方法包括将上文定义的化合物掺入所述香料组合物中的步骤。

[0035] 在本发明的另一方面,提供了包含上文定义的化合物的香料组合物。

[0036] 在本发明的另一方面,提供了具有铃兰气味特征的、包含上文定义的化合物的香料组合物。

[0037] 在本发明的另一方面,提供了一种包含上文定义的化合物的香料组合物,其基本上不含任何芳基取代的丙醛增香剂,所述增香剂在芳基环上在与具有醛官能团的取代基相邻的位置上是未取代的和/或不带有丁醛作为醛官能团,其特别是Lilial™。

[0038] 根据本发明的香料组合物可以完全由一种或多种本发明的化合物制成。然而,除了一种或多种本发明化合物之外,香料组合物还可以含有一种或多种另外的香料成分。

[0039] 本发明的化合物可以以任何量存在于香料组合物中,这取决于香料制造人希望实现的特定的嗅觉效果。在本发明的一个具体实施方案中,本发明的香料组合物可含有上述定义的化合物,其含量为所述组合物的0.1-100重量%。

[0040] 如果使用一种或多种另外的香料成分,它们可以选自本领域已知的香料成分。

[0041] 优选地,可以用于香料组合物中的至少一种另外的香料成分具有铃兰气味特征,如3-(4-异丁基-2-甲基苯基)丙醛。

[0042] 特别地,可以用于本发明的香料组合物的所述香料成分包括(E/Z)-9-羟基-5,9-二甲基癸-4-烯醛、6-甲氧基-2,6-二甲基庚-1-醛(甲氧基甜瓜醛)、5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛(香叶醛)、 $\beta$ -甲基-3-(1-甲基乙基)苯丙醛(花青醛)、八氢-8,8-二甲基萘-2-甲醛(Cyclomyral)、 $\alpha$ -甲基-1,3-苯并间二氧杂环戊烯-5-丙醛(新洋茉莉醛)、5-甲基-2-(1-甲基丁基)-5-丙基-1,3-二噁烷(Troenan)、3-(邻-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛(清风醛)、金合欢醇、任选地作为异构体混合物的3,7,11-三甲基十二碳-1,6,10-三烯-3-醇(橙花叔醇)、2-甲基-4-苯基丁-2-醇(二甲基苯基乙基甲醇)、顺式-4-(异丙基)环己烷甲醇(五月铃兰醇)、1-(1-羟基乙基)-4-(1-甲基乙基)环己烷(任选地作为非对映异构体的混合物)(新铃兰醇(mugetanol))、(4-甲基-3-戊烯基)环己烯甲醛(Citrusal)、水杨酸环己酯、水杨酸己酯、水杨酸苄酯、水杨酸戊酯、3-(对-(2-甲基丙基)苯基)-2-甲基丙醛(银醛)、3-对-枯烷基-2-甲基丙醛(兔耳草醛)、如下成分的混合物:顺式-四氢-2-异丁基-4-甲基吡喃-4-醇;反式-四氢-2-异丁基-4-甲基吡喃-4-醇;(白花醇)、柠檬酸三乙酯和一缩二丙二醇。

[0043] 所述香料成分还可以包括水杨酸戊酯(2050-08-0);橙花素®(89-43-0);水杨酸苄酯(118-58-1);水杨酸顺式-3-己烯酯(65405-77-8);香茅基氧基乙醛(7492-67-3);环铃兰醛(7775-00-0);水杨酸环己酯(25485-88-5);**Cyclomyral®**(68738-94-3);香茅醇(106-22-9);香叶醇(106-24-1);环戊醇Hc 937165(84560-00-9);Cymal(103-95-7);道比卡尔(30168-23-1);乙基芳樟醇(10339-55-6);超级铃兰醛(71077-31-1);花青醛®(125109-85-5);白花醇®(63500-71-0);吉兰吡喃(24237-00-1);水杨酸己酯(6259-76-3);新洋茉莉醛(TM)(1205-17-0);羟基香茅醛(107-75-5);芳樟醇(78-70-6);新铃兰醛®(31906-04-4);甲基铃兰醇(**Majantol®**)(103694-68-4);五月铃兰醇®(13828-37-0);美乐馥(68991-97-9);甜瓜醛(106-72-9);新铃兰醇(63767-86-2);铃兰醇(Muguesia)(56836-93-2);铃兰醇(13351-61-6);菩提花酯(91-51-0);牡丹腈®(10461-98-0);苯乐戊醇®(55066-48-3);**Rossitol®**(215231-33-7);银醛®(6658-48-6);Suzural(6658-48-6);别罗勒烯醇®(18479-57-7);四氢芳樟醇(78-69-3);甲基戊基桂醛(Acalea)(84697-09-6);二氢异茉莉酮酸酯(Dihydro Iso Jasmonate)(37172-53-5);己基肉桂醛(101-86-0);二氢茉莉酮酸甲酯®(24851-98-7);乙偶姻(513-86-0);阿道克醛(141-13-9);**Aldolone®**(207228-93-1);**Ambrocenide®**(211299-54-6);龙涎呋喃(3738-00-9);**Azurone®**(362467-67-2);白檀醇®(28219-61-6);西瓜酮**1951®**(28940-11-6);超级龙涎醚®(3738-00-9);肉桂醇(104-54-1);柠檬醛(5392-40-5);异丁酸三环癸烯酯(67634-20-2);乙酸三环癸烯酯(TM)(5413-60-5);丙酸三环癸烯酯<sup>TM</sup>(17511-60-3);环十六内酯(109-29-5);环十六烯酮(3100-36-5);环十五烷酮(507-72-7);丁位突厥酮(57378-68-4);黑檀醇®(67801-20-1);超级爱林太尔(40910-49-4);乙基香草醛(121-32-4);巴西酸亚乙酯(105-95-3);环十五烯酮942008(14595-54-1);环十五内酯935985(106-02-5);清



风醛 (67634-14-4) ; 浆果乙酯 (72903-27-6) ;  $\gamma$  癸内酯 (706-14-9) ; 环十五烯内酯 (111879-80-2) ; 海佛麝香® (141773-73-1) ; 六甲基茛满并吡喃 (1222-05-5) ; **Hydroxyambran®** (118562-73-5) ; 龙涎酮® (54464-57-2) ; 异己烯基环己烯基甲醛 (37677-14-8) ; 乙酸茉莉酯 (18871-14-2) ; 爪哇檀香® (198404-98-7) ; 月桂醛 (112-54-9) ; 梅弗兰醛 (55066-49-4) ; 麝香烯酮 (63314-79-4) ; 吐纳麝香® (1506-02-1) ; 仙酒酮® (95962-14-4) ; 赛木香醇 (70788-30-6) ; 对羟基苯基丁酮 (5471-51-2) ; 松乙醛 (33885-51-7) ; 罗曼麝香® (236391-76-7) ; 圣檀醇 (28219-61-6) ; 环十六内酯® (109-29-5/507-72-7) ; 萜品醇 (8000-41-7) ; 香草醛 (121-33-5) ; 和环十六烯酮® (37609-25-9) , 其中括号中的数值是CAS编号。

[0044] 香料组合物不必限于上述列出的香料成分。可以使用通常用于香料制造的其它香料成分,例如在“Perfume and Flavour Chemicals”, S.Arctander, Allured Publishing Corporation, 1994, IL, USA中描述的那些成分的任意种,其通过引用并入本文,包括精油、植物提取物、净油、香树脂、由天然产物获得的增香剂等。

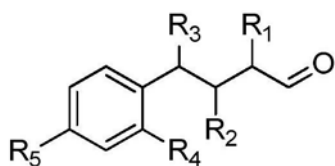
[0045] 所述香料组合物中包含的香料成分如上所述,但是,当然,香料组合物可以不限于所述成分。特别地,香料混合物可以包含常用于香料制品的佐剂。术语“佐剂”是指因不在于或不具体涉及组合物的嗅觉性能的原因而可以用于香料组合物的成分。例如,佐剂可以是作为加工香料成分或包含所述成分的组合物的助剂起作用的成分,或它可以改善香料成分或包含它的组合物的操作或储存。它还可以是提供另外的有益性例如赋予颜色或质地的成分。它还可以是给香料成分或包含它的组合物中包含的一种或多种成分赋予耐光性或化学稳定性的成分。常用于包含香料成分的香料混合物或组合物的佐剂的性质和类型的详细描述可能无法穷尽,但是必须提及,所述成分是本领域技术人员众所周知的。佐剂的实例包括溶剂和助溶剂;表面活性剂和乳化剂;粘度和流变调节剂;增稠剂和胶凝剂;防腐材料;色素、染料和着色物质;增充剂、填充剂和补益剂;抵抗热和光的有害作用的稳定剂、填充剂、酸化剂、缓冲剂和抗氧化剂。

[0046] 此外,如果期望,则可以用递送媒介物配制用于本发明的香料成分或佐剂的任意一种或多种,以便得到期望的效果。递送媒介物可以包括包囊材料。或者,递送媒介物可以是固体支持物形式,例如其上可以以化学或物理方式结合一种或多种香料成分的聚合物支持物材料。此外,可以将一种或多种香料成分或佐剂溶于或分散于基质材料,该基质材料用于控制所述成分从其中释放出的速率。在一个可选的实施方案中,可以使一种或多种成分或佐剂支持在多孔底物上,例如,环糊精或沸石或其它无机材料。在另一个实施方案中,可以以前-香料的形式提供一种或多种香料成分,其在适合的环境中反应以便以受控方式释放香料成分。

[0047] 优选地,在具有羰基官能团的另外的香料成分的情况下,相应的前-香料是伯胺和/或仲胺化合物与香料成分的反应产物。

[0048] 特别优选这种前-香料,也称为香料前体,是合适的氨基化合物与由式I表示的化合物的反应产物

[0049]

[0050] 其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;和[0051]  $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、烯基、环烷基或环烯基残基。

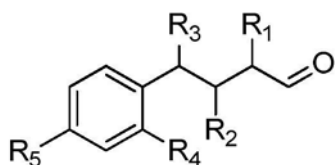
[0052] 通过这样的反应,可以获得不同的产物,例如相应的亚胺、烯胺、半-缩醛胺或缩醛胺。

[0053] 用于形成上述前-香料的合适的氨基化合物可以选自芳族胺,特别是2-氨基苯甲酸甲酯(邻氨基苯甲酸甲酯),2-氨基-苯乙酮,邻、间或对氨基苯甲酸酯类;伯或仲脂族胺,优选C8-C30直链或支链烷基胺或烷基二胺类;醚胺;乙烯-和丙烯-胺;氨基酸和衍生物;聚胺,特别是伯和仲聚醚胺、聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺、聚酰胺基胺、聚氨基酸、聚乙烯胺、聚(乙二醇)双(胺)、氨基取代的聚乙烯醇;N-(3-氨基丙基)咪唑,哌啶甲酰胺,粪臭素和邻-氨基苯甲酸甲酯(邻氨基苯甲酸甲酯),间-氨基苯甲酸甲酯,对-氨基苯甲酸甲酯和吡啶。

[0054] 或者,可以提供适于释放式I化合物的前-香料,作为Knoevenagel缩合或醛醇缩合的产物,作为氧化裂解的前-香料或缩醛或半-缩醛。

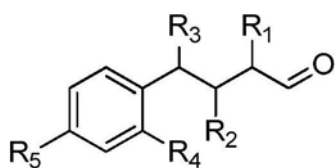
[0055] 优选地,上述前-香料适合于释放式I化合物

[0056]

[0057] 其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;和[0058]  $R_5$ 是H、Me或支链或直链、饱和或不饱和的 $C_2$ - $C_7$ 烷基或烯基、环烷基或环烯基残基;[0059] 优选地,其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地选自H或甲基;且 $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基、烯基、环烷基或环烯基残基,条件是 $R_5$ 不是叔丁基或异丙基残基。

[0060] 特别优选的是,所述前-香料适合于释放式I化合物

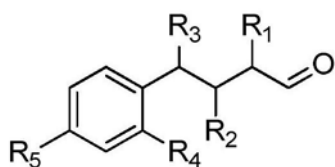
[0061]

[0062] 其中 $R_1$ 至 $R_3$ 独立地选自H或甲基, $R_4$ 是甲基,和 $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基或烯基、环烷基或环烯基残基,特别是异丁基和异戊基。

[0063] 考虑到前述内容,应当理解,香料组合物可以至少部分为固体形式、凝胶形式、泡沫形式和/或液体形式。如果它以固体形式存在,则其可以采取颗粒,粉末或片剂的形式。

[0064] 本发明在其另一方面提供了精细香料或消费品如个人护理或家庭护理组合物,其由下式表示的化合物加香,

[0065]



[0066] 其中 $R_1$ 至 $R_4$ 独立地为H或甲基;和

[0067]  $R_5$ 是支链或直链、饱和或不饱和的 $C_3$ - $C_7$ 烷基或烯基、环烷基或环烯基残基。

[0068] 在本发明的更具体的实施方案中,提供了精细香料或消费品如个人护理或家庭护理组合物,其由至少一种或多种选自4-(4-(异丁基)苯基)丁醛和4-(4-异丁基-2-甲基苯基)丁醛的化合物加香。

[0069] 当加入到精细香料或消费品如个人护理或家庭护理组合物中时,上述定义的化合物赋予所述组合物特征的铃兰气味。根据本发明的另一方面,提供了一种赋予精细香料或消费品如个人护理或家庭护理组合物铃兰气味特征的方法,其包括向所述组合物中添加上述定义的化合物或含有所述化合物的香料组合物。

[0070] 在本发明的另一方面,提供了一种赋予精细香料或消费品如个人护理或家庭护理组合物铃兰气味特征的方法,其包括向其中添加上述定义的芳基取代的丁醛化合物,当与从大鼠分离的肝细胞一起孵育时,所述化合物进行酶介导的降解生成其苯甲酸衍生物的敏感性大大降低,所述化合物适合于添加,因为它们在测试条件下降解为其苯甲酸衍生物的程度远远低于Lilial<sup>TM</sup>。

[0071] 在本发明的另一方面,提供一种香料组合物,其包含在芳基环上在与具有醛官能团的取代基相邻的位置上具有取代基的芳基取代的丁醛化合物,以及不含任何CMR2分类物的标记。

[0072] 消费品例如个人和家庭护理组合物包括、但不限于织物处理产品、熨衣助剂、擦布、洗衣房清洁剂、清洁产品特别是用于硬和/或软表面的清洁产品、家庭清洁剂、护理产品、洗涤护理产品、洗衣房护理产品、室内香料和空气清新剂、调理剂、着色剂、织物调理剂、调理底物、药物、作物保护产品、抛光剂、食品、化妆品、肥料、建筑材料、粘合剂、漂白剂、脱钙剂、汽车护理产品、地板护理产品、餐具护理产品、皮革护理产品或家具护理产品、洗刷物品、消毒剂、香料、霉菌去除剂和/或上述举出产品的前体。

[0073] 本领域技术人员完全知晓香料成分和组合物对精细香料应用以及所有形式的消费品应用如个人和家庭护理组合物的适用性,且这类组合物的极为详细的描述在本文中不再详举。然而,可以举出的具体组合物包括清洁组合物;汽车护理组合物;化妆品组合物;织物处理组合物;和空气清新剂和空气护理组合物。

[0074] 清洁用品包括:-

[0075] 厕所清洁剂或盥洗室清洁剂,换句话说,是用于清洁盥洗室清洗盆和尿池的产品,这些产品优选以粉末、块、片剂或液体形式提供,优选凝胶。除其它典型的成分外,例如表面活性剂,它们一般还包括有机酸,例如柠檬酸和/或乳酸)或硫酸氢钠、酰氨基硫酸或磷酸,它们用于除去石灰垢或尿垢;

[0076] 管道清洁产品或排水道清洁剂。这些典型地是强碱性产品,它们通常用于除去管道阻塞物,其包含有机材料—例如毛发、脂肪、食品残留物、肥皂沉积物等。添加Al粉或Zn粉可以用于形成具有泡腾效果的 $H_2$ 气体。可能的成分通常是碱洗涤剂、碱式盐、氧化剂和中性盐。粉末形式的提供形式优选还包括硝酸钠和氯化钠。液体形式的管道清洁产品可以优选还包括次氯酸盐。还存在基于酶的排水道清洁剂。酸性产品同样是可能的;

[0077] 通用或万能或一般用途的清洁剂。它们是可以通用于家庭和商业中的所有硬表面的清洁剂,可以以湿或潮湿的形式擦掉。一般而言,它们是中性的或弱碱性的或弱酸性的产

品,尤其是液体产品。万能或一般用途的清洁剂通常包含表面活性剂、增量剂、溶剂和助水溶物、染料、防腐剂等;

[0078] 具有专用消毒剂特性的万能清洁剂。它们还包括活性抗微生物成分(例如醛类、醇类、季铵化合物、两性表面活性剂、三氯生);

[0079] 卫生清洁剂。这些是用于清洁浴室和厕所的产品。碱性卫生清洁剂优选用于除去脂肪污物,而酸性卫生清洁剂特别用于除去石灰垢。卫生清洁剂还有利地具有相当的消毒剂作用,特别是包含氯的强碱性卫生清洁剂;

[0080] 可以以凝胶或泡沫喷雾剂形式提供的烤箱清洁剂或烤架清洁剂。它们一般用于除去烧烤或碳化的食物残留物。优选使用例如氢氧化钠、偏硅酸钠、2-氨基乙醇这样的强碱性制品得到烤箱清洁剂。此外,它们一般包含阴离子和/或非离子表面活性剂、水溶性溶剂,且在一种情况下,包含增稠剂,例如聚羧酸盐和羧甲基纤维素;

[0081] 金属抛光剂。它们是用于具体类型的金属例如不锈钢或银的清洁剂。不锈钢清洁剂除包含酸(优选至多3%重量,例如柠檬酸、乳酸)、表面活性剂(特别是至多5%重量,优选非离子和/或阴离子表面活性剂)和水外,还优选包含溶剂(优选至多15%重量)以除去脂肪污物,且还包含例如增稠剂和防腐剂这样的化合物。此外,在优选用于光亮的不锈钢表面的产品中,包括极为精细的抛光结构。由此银抛光剂可以以酸性制品形式提供。特别地,为了除去硫化银的黑色沉积物,它们优选包含配位剂(例如硫脲、硫代硫酸钠)。典型的提供形式是抛光布、浸溶液、糊剂和液体。使用铜清洁剂和非铁金属清洁剂(例如用于铜锌合金和红古铜色)除去深度变色(氧化层)。它们一般具有弱碱性配方(优选含有氨)且通常包含抛光剂,且还优选包含铵肥皂和/或配位剂;

[0082] 玻璃清洁剂和窗户清洁剂。这些产品优选用于从玻璃表面上除去污物,尤其是油腻污物。优选它们包含这样的化合物,例如阴离子和/或非离子表面活性剂(特别是至多5%重量)、氨和/或乙醇胺(特别是至多1%重量)、乙醇和/或2-丙醇、乙烯甘油醚类(特别是至多10-30%重量)、水、防腐剂、染料、防雾剂等;和

[0083] 专用目的的清洁产品,实例是用于玻璃-陶瓷壁炉挂架的那些,并且还有地毯清洁剂和污渍去除剂。

[0084] 汽车护理产品包括:-

[0085] 漆保护剂、漆抛光剂、漆清洁剂、洗涤保护剂、用于自动清洗的清洗剂、自动清洗和蜡产品、用于装饰金属的抛光剂、用于装饰金属的保护膜、塑料清洁剂、焦油去除剂、屏幕清洁剂、发动机清洁剂等。

[0086] 化妆品包括:-

[0087] (a) 护肤化妆品,尤其是浴室产品、皮肤洗涤和清洁产品、护肤产品、眼用粉底、护唇用产品、指甲护理产品、私密护理产品、足护理产品;

[0088] (b) 具有特殊效果的化妆品,尤其是防晒霜、晒成褐色产品、脱色素产品、除臭剂、止汗剂、脱毛发剂、剃毛产品、香料;

[0089] (c) 牙科医疗化妆品,尤其是牙齿和口腔护理产品、牙齿护理产品、牙修复体用清洁剂、牙修复体用粘着剂;和

[0090] (d) 美容护发产品,尤其是洗发香波、护发产品、头发定型产品、头发整形产品和发色产品。

[0091] 织物处理产品包括:-

[0092] 洗涤剂或织物调理剂,例如液体或固体形式。

[0093] 空气清新剂和室内用香料包括:-

[0094] 优选包含挥发性且通常是嗅到令人愉快气味的化合物的产品,这些化合物甚至可以以极小量有利地掩蔽令人不愉快的气味。用于生活区域的空气清新剂特别地包含天然和合成精油,例如松针油、柠檬油、桉叶油、薰衣草油等,其用量为,例如至多50%重量。作为气雾剂,它们倾向于包含少量这类精油,作为实例,用量低于5%或低于2%重量,但还包括这样的化合物,例如乙醛(特别是<0.5%重量)、异丙醇(特别是<5%重量)、矿物油(特别是<5%重量)和推进剂。其它呈现形式包括棒和块。典型地使用包含精油的凝胶浓缩物制备它们。还能够添加甲醛(用于防腐)和叶绿素(优选<5%重量)且还能够添加另外的成分。然而,空气清新剂不限于生活空间,而且还预用于汽车、橱柜、洗盘机、冰箱或鞋子和甚至其在真空吸尘器中的应用是可能的。例如在家庭(例如橱柜)中,除气味改进剂外,还可以使用消毒剂,其优选包含这样的化合物,例如磷酸钙、滑石粉、硬脂精和精油,这些产品采用例如小香囊这样的形式。

[0095] 上文提到的消费品组合物,特别是用于洗涤或清洁应用的消费品组合物可含有一种或多种下列物质:

[0096] 增量剂物质、表面活性剂、酶、漂白剂例如优选有机和/或无机过氧化合物、过氧活化剂、与水易溶混的溶剂、多价螯合剂、电解质、pH调节剂、增稠剂,和另外的佐剂,例如污物释放活性物质、任选的增白剂、变灰色抑制剂、颜色转移抑制剂、泡沫调节剂和染料。

[0097] 表面活性剂包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物,而且阳离子表面活性剂是适合的。适合的非离子表面磺酰基具体地是在烷基部分上各自具有12-18个碳原子和3-20个、优选4-10个烷基醚基团的烷基糖苷类和/或直链或支链醇类的乙氧基化和/或丙氧基化产物。另外可用的是N-烷基胺类、邻位二醇类、脂肪酸酯类和脂肪酰胺类(在烷基部分上相当于上述举出的长链醇衍生物)和在烷基残基上具有5-12个碳原子的烷基苯酚类的乙氧基化和/或丙氧基化产物。

[0098] 适合的阴离子表面活性剂包括皂类和优选包含具有强碱离子作为阳离子的硫酸盐或磺酸盐基团的那些。皂类包括具有12-18个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的碱式盐。这类脂肪酸还可以以不完全中和的形式使用。在硫酸盐类的可用的表面活性剂中包括具有12-18个碳原子的脂肪醇的硫酸半酯类的盐和具有低乙氧基化度的上述举出的非离子表面活性剂的硫酸化产物。在磺酸盐类的可用的表面活性剂中包括在烷基部分上具有9-14个碳原子的直链烷基苯磺酸盐、具有12-18个碳原子的烷基磺酸盐和在相应的单烯属烃类与三氧化硫反应时产生的具有12-18个碳原子的烯烃磺酸盐以及在脂肪酸甲酯或乙酯磺化时产生的 $\alpha$ -磺基脂肪酸酯类。

[0099] 阳离子表面活性剂包括酯基季铵盐和/或季铵化合物(QAC)。QAC可以通过使叔胺类与烷化剂反应产生,所述烷化剂例如甲基氯、苄基氯、硫酸二甲酯、十二烷基溴,而且还有环氧乙烷。具有长烷基残基和2个甲基的叔胺类的烷基化特别易于发生,且还可以使用甲基氯在适度条件下使具有2个长残基和1个甲基的叔胺类季铵化。具有3个长烷基残基或羟基取代的烷基残基的胺类具有低反应性且例如使用硫酸二甲酯使其季铵化。适合的QAC是,例如,苯扎氯铵(N-烷基-N,N-二甲基苄基铵氯化物)、benzalkonB(间,对-二氯苄基二甲基-

C12-烷基铵氯化物)、苜蓿氯铵(苜蓿基十二烷基-双(2-羟基乙基)铵氯化物)、西曲溴铵(N-十六烷基-N,N-三甲基铵溴化物)、苜蓿氯铵(benzetonium chloride)(N,N-二甲基-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基]乙氧基]乙基]苜蓿基铵氯化物)、二烷基二甲基铵氯化物例如二-正-癸基二甲基铵氯化物、十二烷基二甲基铵溴化物、二辛基二甲基铵氯化物、1-西吡铵和噻唑啉碘化物及其混合物。优选的QAC是具有C8-C22个烷基残基的苜蓿基氯铵,特别是C12-C14烷基苜蓿基二甲基铵氯化物。

[0100] 酯基季铵盐包括商购的由Stepan公司在Stepantex<sup>TM</sup>商标下销售的甲磺酸甲基烷基二烷基二烷酰氧基烷基铵(methylhydroxyalkyl dialkoyloxyalkylammonium methosulfates)或已知商品名为Dehyquat<sup>TM</sup>的Cognis Deutschland GmbH的产品或Goldschmidt-Witco的Rewoquat<sup>TM</sup>产品。

[0101] 表面活性剂在本发明消费品中的使用量为5wt%-50wt%。

[0102] 增量成分包括水溶性和/或水不溶性有机和/或无机增量成分。具体地,它们包括水溶性有机增量成分物质,其为聚羧酸,更具体地是柠檬酸和糖酸类、单体和聚合氨基聚羧酸,特别是甲基甘氨酸二乙酸、次氨基三乙酸和乙二胺四乙酸以及聚天冬氨酸、聚磷酸特别是氨基三(亚甲基磷酸)、乙二胺四(亚甲基磷酸)和1-羟基乙烷-1,1-二磷酸、聚合羟基化合物例如糊精以及聚合(聚)羧酸、聚合丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸及其混合的聚合物,它们还可以包含小比例的不带有羧酸官能团的可聚物质。不饱和羧酸的均聚物的相对分子量一般为5000-200,000,其共聚物的相对分子量为2000-200,000,在每种情况中均以游离酸为基准。这种类型的适合的化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸与乙烯基醚类的共聚物,所述乙烯基醚类例如乙烯基甲基醚类、乙烯基酯类、丙烯和苯乙烯,其中酸的比例等于至少50wt%。另外可能的情况是,使用包含为单体的两种不饱和酸和/或其盐的三聚体作为水溶性有机增量成分物质和使用乙烯基醇和/或乙烯基醇衍生物或碳水化合物作为第三种单体。第一种酸性单体或其盐可以衍生自烯化单不饱和C3-C8羧酸。第二种酸性单体或其盐可以为C4-C8二羧酸例如马来酸的衍生物。第三种单体单元由乙烯基醇和/或酯化的乙烯基醇构成。聚合物可以包含60wt%-95wt%、特别是70wt%-90wt%的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯以及5wt%-40wt%的乙烯基醇和/或醋酸乙烯酯。具体的聚合物是这样的聚合物,其中(甲基)丙烯酸分别与马来酸或马来酸酯的重量比为1:1和4:1。两种用量和重量比基于酸。第二种酸性单体或其盐还可以是烯丙基磺酸的衍生物,其在2-位上被烷基例如C1-C4烷基取代或被可以衍生自苯或苯衍生物的芳族基团取代。三聚体可以包含40wt%-60wt%、特别是45-55wt%的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯、10wt%-30wt%、优选15wt%-25wt%的烯丙基磺酸或烯丙基磺酸酯和作为第三者单体的15wt%-40wt%、优选20wt%-40wt%的碳水化合物。这种碳水化合物可以是,例如单糖、二糖、寡糖或多糖,例如蔗糖。三聚体一般具有1000-200,000的相对分子量。另外的共聚物包括这样的共聚物,其包含丙烯醛和丙烯酸/丙烯酸盐或醋酸乙烯酯作为单体。尤其是为了制备液体洗涤剂,可以使用水溶液形式的有机增量成分物质,例如30-50-重量百分比的水溶液。所有上述的酸均可以以其水溶性盐、特别是其碱式盐的形式使用。

[0103] 有机增量成分物质可以以至多40wt%的量使用。

[0104] 水溶性无机增量成分材料包括碱性硅酸盐和聚磷酸盐,例如三磷酸五钠。结晶或无定形碱性铝硅酸盐例如结晶铝硅酸钠也可以作为水不溶性、水分散性增量成分材料使

用,例如,其用量至多为50wt%。铝硅酸盐典型地包含具有小于30 $\mu$ m的粒度的颗粒。

[0105] 还可以单独地使用结晶碱性硅酸盐或将其与无定形硅酸盐一起使用。用于本发明消费品中作为去垢增量成分的碱性硅酸盐可以具有的碱性氧化物与SiO<sub>2</sub>的摩尔比低于0.95,特别是1:1.1-1:12,且可以与无定形或结晶形式存在。碱性硅酸盐可以为硅酸钠,特别是无定形硅酸盐,其具有的Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>摩尔比为1:2-1:2.8。

[0106] 本发明消费品组合物中可以包含至多60wt%水平的增量成分物质。

[0107] 过氧化物包括有机过酸或有机酸的过酸盐,例如邻苯二甲酰亚氨基过己酸(phthalimidopercapronic acid)、过苯甲酸或二过十二烷二酸的盐、过氧化氢和在适用条件下释放过氧化氢的无机盐,例如过硼酸盐、过碳酸盐和/或过硅酸盐。如果使用固体过氧化物,则可以与粉末或颗粒形式使用它们,通常可以将它们以已知方式包装。

[0108] 可以以至多50wt%的用量使用过氧化物。分别添加少量已知的漂白剂稳定剂例如聚膦酸盐、硼酸盐、偏硼酸盐和偏硅酸盐以及镁盐例如硫酸镁可能是有用的。

[0109] 在过度水解条件下产生优选具有1-10个碳原子、特别是2-4个碳原子的脂族过氧化羧酸和/或(任选取代的)过苯甲酸的化合物可以用作漂白活化剂。携带具有上述碳原子数的O-和/或N-酰基和/或任选取代的苯甲酰基的物质是适合的。可以使用度酰化烯烃二胺类,特别是四乙酰基乙二胺(TAED);酰化三嗪衍生物,特别是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT);酰化甘脲,特别是四乙酰基甘脲(TAGU);N-酰基亚胺类,特别是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI);酰化酚磺酸盐,特别是正壬酰基或异壬酰基氧基苯磺酸盐(正-或异-NOBS);羧酸酐,特别是苯二甲酸酐;酰化多价醇类,特别是三醋精、乙二醇双醋酸酯、2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃和烯醇酯类以及分别与乙酰化山梨醇和甘露糖醇的混合物(SORMAN);酰化糖衍生物,特别是五乙酰基葡萄糖(PAG)、五乙酰基果糖、四乙酰基木糖和八乙酰基乳糖;以及酰化的任选N-烷基化谷氨酰胺和葡糖酸内酯和/或N-酰化内酰胺类,例如N-苯甲酰基己内酰胺。同样可以使用亲水性取代的醋酸酐和酰基内酰胺类。还可以使用常规漂白活化剂的组合。可以以常用量的范围包含这类漂白活化剂,优选用量为1wt%-10wt%,特别是2wt%-8wt%,以全部试剂为基准。

[0110] 除上述举出的常用漂白活化剂外或除了它们,还可以包含磺基亚胺类和/或增强漂白的过渡金属盐或过渡金属配合物作为催化剂。在适合的过渡金属化合物中特别地包括锰、铁、钴、钕或钼的salen配合物及其氮-类似物化合物、锰、铁、钴、钕或钼的羰基配合物、锰、铁、钴、钕、钽、钒和铜的具有含氮的三重配体的配合物、钴、铁、铜和钕的胺配合物。同样可以使用漂白活化剂和过渡金属配合物的组合。可以以常用量使用增强漂白的过渡金属配合物,特别是具有中心原子Mn、Fe、Co、Cu、Mo、V、Ti和/或Ru的增强漂白的过渡金属配合物,例如至多1wt%,以消费品组合物的重量为基准。

[0111] 可以用于组合物的适合的酶是来自蛋白酶、角质酶、淀粉酶、支链淀粉酶、半纤维素酶、纤维素酶、脂肪酶、氧化酶和过氧化物酶及其混合物的的那些酶。从真菌或细菌中回收的酶活性物质也是适合的,所述真菌或细菌例如枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)、藓样芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)、灰色链霉菌(*Streptomyces griseus*)、疏绵状毛腐质霉(*Humicola lanuginosa*)、特异腐质霉(*Humicola insolens*)、类产碱假单胞菌(*Pseudomonas pseudoalcaligenes*)或洋葱假单胞菌(*Pseudomonas cepacia*)。适用的酶可以被吸附在载体物质上和/或被包埋入包装物质,以防止它们过早失

活。它们可以以典型地低于5wt%的用量包含在本发明的洗涤产品中。

[0112] 荧光增白剂包括二氨基均二苯代乙烯二磺酸衍生物或其碱金属盐。例如,适合的是4,4'-双(2-苯胺基-4-吗啉代-1,3,5-三嗪基-6-氨基)均二苯代乙烯-2,2'-二磺酸的盐或携带二乙醇胺基团、二甲氨基基团、苯胺基基团或2-甲氧基乙氨基基团的类似结构的化合物。也可以存在取代的二苯基苯乙烯基型增白剂,例如4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)二苯基、4,4'-双(4-氯-3-磺基苯乙烯基)二苯基或4-(4-氯苯乙烯基)-4'-(2-磺基苯乙烯基)二苯基的碱式盐。还可以使用上述任选的增白剂的混合物。

[0113] 泡沫抑制剂包括有机聚硅氧烷及其与微细的任选硅烷化(silanated)的硅酸的混合物以及石蜡及其与硅酸或双脂肪酸烯烴二酰胺类的混合物。还可以使用不同泡沫抑制剂的混合物,例如由硅氧烷、石蜡或蜡构成的那些。泡沫抑制剂、特别是包含硅氧烷和/或石蜡的泡沫抑制剂优选结合溶于或分散于水中的颗粒载体物质。特别地可以使用石蜡和双硬脂酰基乙二胺的混合物。

[0114] 污物释放活性物质是正面地影响纺织品中洗涤掉油和脂肪的能力的那些化合物。这种作用在玷污的纺织品是已经用本发明包含油-和脂肪-释放成分的洗涤剂预先洗涤几次的纺织品时变得特别明显。优选的油-和脂肪-释放成分包括,例如非离子纤维素醚类,例如甲基纤维素和具有15-30wt%比例的甲氧基和1-15wt%比例的羟基丙氧基的甲基羟丙基纤维素,在每种情况中均基于非离子纤维素醚类和已知分别来自现有技术的苯二甲酸和/或对苯二甲酸或其与单体和/或聚合二元醇的衍生物的聚合物,特别是对苯二甲酸乙烯酯类和/或聚乙二醇对苯二甲酸酯类的聚合物或阴离子和/或其非离子修饰的衍生物。

[0115] 颜色转移抑制剂包括乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶-N-氧化物或其共聚物。另外有用的是聚具有15,000-50,000分子量的乙烯吡咯烷酮和具有高于1,000,000、特别是1,500,000-4,000,000分子量的聚乙烯吡咯烷酮;N-乙烯基咪唑/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物、聚乙烯噁唑烷酮类、基于乙烯基单体和羧酰胺类的共聚物、包含吡咯烷酮基团的聚酯类和聚酰胺类、接枝聚酰氨基胺类和聚乙烯亚胺类、具有由种胺构成的酰胺的聚合物、聚胺-N-氧化物聚合物、聚乙烯醇类和基于丙烯酰氨基烯基磺酸的共聚物。然而,另外能够使用酶系统,其包括过氧化物酶和过氧化氢或在水中产生过氧化氢的物质。

[0116] 变灰色抑制剂是保持污物从悬浮于洗涤介质中的纺织品纤维中脱离的那些材料。水溶性胶体、实际上通常是有机物适合于此,例如淀粉、胶料、明胶、淀粉或纤维素的醚羧酸或醚磺酸的盐或纤维素或淀粉的酸性硫酸酯类的盐。包含酸性基团的水溶性聚酰胺类也适合于该目的。还可以使用非上述的淀粉衍生物,例如醛淀粉。可以使用纤维素醚类,例如羧甲基纤维素(钠盐)、甲基纤维素、羟基烷基纤维素;和混合的醚类,例如甲基羟乙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、甲基羧甲基纤维素及其混合物,例如,其用量占消费品重量的0.1-5wt%。

[0117] 有机溶剂包括具有1-4个碳原子的醇类,特别是甲醇、乙醇、异丙醇和叔丁醇;具有2-4个碳原子的二元醇类,特别是乙二醇和丙二醇及其混合物;和衍生自上述化合物类型的醚类。这类与水易溶混的溶剂在本发明洗涤产品中的存在量典型地不超过30wt%。

[0118] pH调节剂包括柠檬酸、乙酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙醇酸、琥珀酸、戊二酸和/或己二酸,以及无机酸,特别是硫酸或碱,特别是氢氧化铵或碱金属氢氧化物。这类pH调节剂包含在本发明的试剂中,其用量优选不高于20wt%,特别是1.2wt%-17wt%。

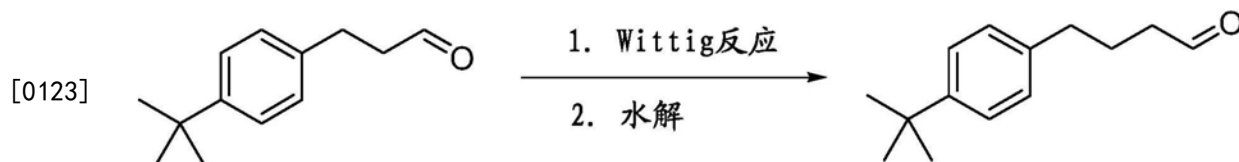


[0119] 所述化合物以特别用于包含酶的家用产品,例如上文定义的那些,特别是用于含有酶的织物处理产品,例如洗涤剂。

[0120] 现在以下是一系列实施例,用于进一步说明本发明。

[0121] 实施例1:4-(4-(叔丁基)苯基)丁醛

[0122] 包含该化合物的混合物描述于NL7502553中,其具有令人愉快的尖锐刺激性气味,可用于香料。



[0124] 1) 将KOtBu (8.85g, 79mmol) 在THF (150ml) 中的混悬液冷却至0℃,并分两部分添加氯化甲氧基甲基三苯基磷 (27.00g, 79mmol)。将混合物搅拌10分钟,并逐滴添加3-(4-(叔丁基)苯基)丙醛 (波洁洪醛; 10.00g, 52.6mmol) 在THF (50ml) 中的溶液。将混合物再搅拌1.5小时,并倾入水 (80ml, 含有几滴HCl) 中,用戊烷 (100ml) 萃取两次。合并的有机相用水 (100ml) 和盐水 (100ml) 洗涤、干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并真空浓缩。将残余物溶于戊烷 (50ml) 中、过滤并再次真空浓缩,得到粗1-(叔丁基)-4-(4-甲氧基丁-3-烯-1-基)苯 (13.04g),为淡黄色油状物。

[0125] 2) 将该油状物 (11.27g) 添加到THF (150ml) 和2M HCl (39ml) 的混合物中,并加热至回流温度2小时。然后将溶液倾入冰冷的2M NaOH水溶液中并用MTBE (2×100ml) 萃取。将合并的有机相用水 (100ml) 和盐水 (100ml) 洗涤、干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并真空浓缩。将残余物通过硅胶色谱纯化 (洗脱液己烷:MTBE 50:1),得到4-(4-(叔丁基)苯基)丁醛 (7.33g, 70%),为无色油状物。

[0126] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): 9.75 (t, J=1.7Hz, 1H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.11-7.09 (m, 2H), 2.62 (t, J=7.8Hz, 2H), 2.44 (dt, J=7.8Hz, 1.7Hz, 2H), 1.98-1.91 (m, 2H), 1.31 (s, 9H) ppm。

[0127] 气味描述:脂肪味,蜡味,花香,与4-(4-(异丁基)苯基)丁醛和4-(4-异丁基-2-甲基苯基)丁醛相比弱。

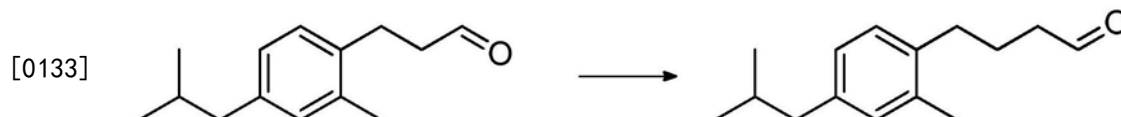
[0128] 实施例2:4-(4-(异丁基)苯基)丁醛

[0129] 根据实施例1使用3-(4-(异丁基)苯基)丙醛作为起始原料制备该物质。

[0130] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): 9.74 (t, J=1.7Hz, 1H), 7.09-7.04 (m, 4H), 2.62 (dd, J=7.4Hz, 7.4Hz, 2H), 2.46-2.41 (m, 4H), 1.98-1.91 (m, 2H), 1.84 (七重峰, J=6.8Hz, 1H), 0.89 (d, J=6.8Hz, 6H) ppm。

[0131] 气味描述:果香,醛香,花香,青香,脂肪味,强烈的

[0132] 实施例3:4-(4-异丁基-2-甲基苯基)丁醛的合成



[0134] 如专利申请PCT/EP2014/059427中所述获得3-(4-异丁基-2-甲基苯基)丙醛,其通过引用并入本文。

[0135] 根据实施例1中所述的方法转化3-(4-异丁基-2-甲基苯基)丙醛,得到4-(4-异丁

基-2-甲基苯基)丁醛,为无色油状物。

[0136]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz): 9.76 (t,  $J=1.7\text{Hz}$ , 1H), 7.03-6.99 (m, 1H), 6.92-6.89 (m, 2H), 2.61 (dd,  $J=7.8\text{Hz}$ , 7.6Hz, 2H), 2.48 (dt,  $J=7.6\text{Hz}$ , 1.7Hz, 2H), 2.40 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H), 2.27 (s, 3H), 1.94-1.86 (m, 2H), 1.83 (sept,  $J=6.8\text{Hz}$ , 1H), 0.89 (d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 6H) ppm。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz): 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, 70eV): 218 ( $\text{M}^+$ , 10), 174 (28), 159 (100), 145 (15), 133 (17), 119 (88), 105 (25), 91 (21), 77 (9), 55 (12), 41 (17)。

[0137] 气味描述:花香,青香,铃兰醛香,银醛香,强烈的

[0138] 实施例4:体外代谢研究。本发明化合物与Lilial<sup>TM</sup>的比较。

[0139] 将来自雄性大鼠 (Sprague Dawley; Lifetechnologies) 的冻存肝细胞解冻,在冻存肝细胞恢复培养基 (CHRM; Lifetechnologies) 中洗涤并混悬于Williams E培养基 (WEM; Lifetechnologies) 中。将Lilial<sup>TM</sup>或本发明化合物 (终浓度:100 $\mu\text{M}$ ) 加入到细胞 ( $1 \times 10^6$  个活细胞/ml) 中,并将混悬液在37 $^\circ\text{C}$ 下在振荡器上一式两份孵育4小时。监测睾酮代谢作为阳性对照。通过对用三甲基甲硅烷基重氮甲烷 (Sigma-Aldrich) 的甲醇溶液衍生后形成的甲酯进行GC-MS分析来测定测试化合物的减少和相应的苯甲酸衍生物的形成。测试化合物与重氮甲烷反应,得到甲基酮,其用于Lilial<sup>TM</sup>和式 (I) 化合物的定量。用冰冷的1M HCl终止代谢,将样品用叔丁基甲基醚 (MTBE) 萃取并通过GC-MS分析。再用冰冷的1M HCl终止含有睾酮作为对照的孵育,离心以分离细胞,过滤并通过LC-MS分析睾酮的减少。为了量化测试物质的减少和苯甲酸代谢物的形成,在肝细胞孵育培养基中制备参考物质Lilial<sup>TM</sup>和本发明化合物、叔丁基苯甲酸 (Fluka) 的校准曲线,并且如肝细胞样品一样进行分析。

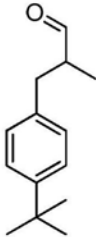
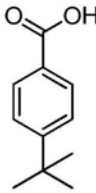
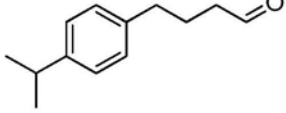
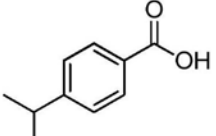
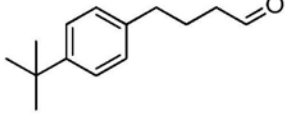
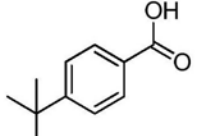
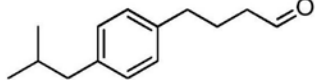
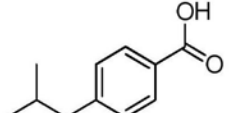
[0140] 观察到作为阳性对照的睾酮快速减少,表明肝细胞是代谢活性的。本发明化合物和Lilial<sup>TM</sup>在大鼠肝细胞中迅速代谢,4h后除了2%的一种化合物外未测定到残留化合物。检测到叔丁基苯甲酸为Lilial<sup>TM</sup>的代谢物 (3.4-3.9 $\mu\text{M}$ ), 而由本发明化合物没有形成苯甲酸衍生物 (表1)。检测限<1 $\mu\text{M}$ 。

[0141] 表1 (下文) 显示了4小时孵育后大鼠肝细胞中Lilial<sup>TM</sup>和本发明化合物以及相应的苯甲酸代谢物的浓度。孵育0小时的初始试验浓度为100 $\mu\text{M}$ 。

[0142] 从表1中的数据可以看出,本发明化合物苯环上的邻位取代基和/或为丁醛的醛官能团在体外确实会影响相应的苯甲酸衍生物的形成。由于来自Lilial<sup>TM</sup>的苯甲酸衍生物如叔丁基苯甲酸在雄性大鼠中导致生殖毒性,所以雄性大鼠中这些毒性作用通过本发明化合物的邻位取代基来防止并且通过为丁醛的醛官能团来降低。

[0143]  $\beta$ 氧化应该导致4-取代的苯基乙酸衍生物,而不是相应的苯甲酸。事实上,与Lilial<sup>TM</sup>相比,苯甲酸的生成降低到低水平。

[0144] 表1

	测试化合物	残余浓度 ( $\mu\text{M}$ )	苯甲酸衍生物	浓度 ( $\mu\text{M}$ )
		0		3.5-3.9
[0145]		0		1.4
		0.7		1.3
		0.2		0.5

[0146] 在进一步的实验中,证明了4-(4-异丁基-2-甲基苯基)丁醛(实施例3的化合物)不能与辅酶A形成相应的酯。因此,可以推定,没有形成该化合物的苯甲酸衍生物。