

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5388840号
(P5388840)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int. Cl.		F I	
A 6 1 L	9/04	(2006.01)	A 6 1 L 9/04
A 6 1 L	9/12	(2006.01)	A 6 1 L 9/12
A O 1 N	25/18	(2006.01)	A O 1 N 25/18 1 O 1
A O 1 P	17/00	(2006.01)	A O 1 P 17/00
A O 1 P	19/00	(2006.01)	A O 1 P 19/00

請求項の数 15 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-502274 (P2009-502274)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月19日(2007.3.19)
 (65) 公表番号 特表2009-531112 (P2009-531112A)
 (43) 公表日 平成21年9月3日(2009.9.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/050944
 (87) 国際公開番号 W02007/113711
 (87) 国際公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)
 審査請求日 平成22年3月18日(2010.3.18)
 (31) 優先権主張番号 PCT/IB2006/050961
 (32) 優先日 平成18年3月30日(2006.3.30)
 (33) 優先権主張国 国際事務局(1B)

(73) 特許権者 390009287
 ファイルメニツヒ ソシエテ アノニム
 FIRMENICH SA
 スイス国 ジュネーヴ 8 ルート デ
 ジュネ 1
 1, route des Jeunes,
 CH-1211 Geneve 8,
 Switzerland

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生体活性物質の放出を制御するためのイミンベース液晶

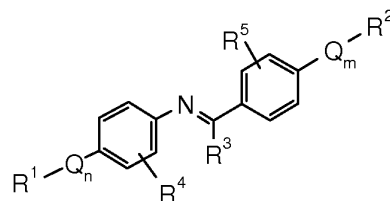
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

揮発性物質を周囲空間に放出する方法であって：

1) 以下の式(I)

【化1】



(I)

[式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖又は CN 、 $OCO X$ 、 $OCO C_6 H_5 X$ 、 $C_6 H_5 X$ 、 $CO X$ 、 $COOH$ 、 H 、 Cl 、 Br 、 I 、 NO_2 、 OH 、 CF_3 、 $N(C H_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、 X は CF_3 又は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；そして、 R^3 は、 H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；

n 及び m は、0 又は 1 であるが、但し $n = m = 1$ は除かれ；そして、

Qは、以下の式 i) ~ v)

【化2】



10

(式中、 $n = 1$ の場合、式 i) ~ v) の点線は R^1 への結合を示し、太線は式 (I) の芳香環への結合を示し、 $m = 1$ の場合、点線は芳香環への結合を示し、太線は R^2 への結合を示し；

R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 、CN、 NO_2 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択されるか；又は、 R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 、及び / 又は R^1 及び R^6 、及び / 又は R^2 及び R^6 は一緒になって、それぞれ、2個の酸素原子を含む5員環又は6員環を形成する(但し、置換基Qはそれらの間に介在しない)が；

20

但し、少なくとも1つの R^1 又は R^2 の基は、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す) からなる群から選択される] で表される液晶相を形成可能な少なくとも1種のイミンと；

2) $C_5 - C_{30}$ 揮発性の芳香成分、香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分の形態の少なくとも1種の揮発性物質と

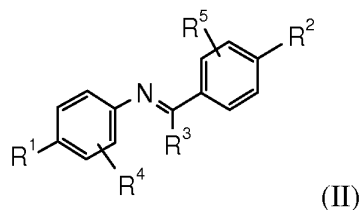
を含む組成物に、可変電界を印加することを含むことを特徴とする、揮発性物質を周囲空間に放出する方法。

30

【請求項2】

前記式 (I) の化合物が、以下の式 (II)

【化3】



(II)

40

[式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖又はCN、 $OCO X$ 、 $OCOC_6H_5 X$ 、 $C_6H_5 X$ 、 $CO X$ 、 $COOH$ 、OHからなる群から選択される置換基を表し、Xは CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH(CH_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_3$ であり；

R^3 は、H又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_4$ アルキル鎖であり；そして、

R^4 及び R^5 は、H、OH、 OCH_3 であるか；又は、 R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 は一緒になって、それぞれ、2個の酸素原子を含む5員環又は6員環を形成し得るが；

但し、少なくとも1つの R^1 又は R^2 の基は、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す] の化合物であることを特徴とする、請求項1記載の方法

50

【請求項 3】

揮発性物質が、標準条件において $80 \sim 250 \text{ g/mol}$ の分子量及び 0.05 Pa を上回る蒸気圧を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記揮発性物質が、 $C_5 \sim C_{15}$ のアルコール、エステル、エーテル、ラクトン、ニトリル、アルデヒド又はケトン、並びにそれらの混合物を含有することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記可変電界の印加により、前記揮発性物質の前記組成物中の濃度を、前記式 (I) のイミンの量に対して、 $1 \sim 50 \text{ mol\%}$ の間で変化させることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

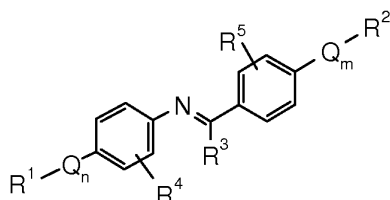
前記可変電界として、 $0.0 \sim 230 \text{ V}$ の間の電圧を印加することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

揮発性物質を周囲空間に放出するための組成物であって、

1) 以下の式 (I)

【化 4】



(I)

20

[式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖又は CN 、 $OCO X$ 、 $OCO C_6 H_5 X$ 、 $C_6 H_5 X$ 、 $CO X$ 、 $COOH$ 、 H 、 Cl 、 Br 、 I 、 NO_2 、 OH 、 CF_3 、 $N(C H_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、 X は CF_3 又は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；そして、

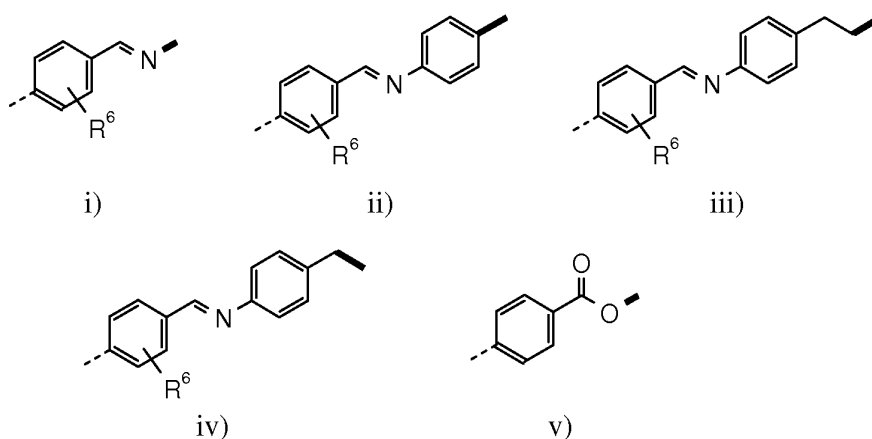
30

R^3 は、 H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；

n 及び m は、 0 又は 1 であるが、但し $n = m = 1$ は除かれ；そして、

Q は、式 i) ~ v)

【化 5】



40

(式中、 $n = 1$ の場合、式 i) ~ v) の点線は R^1 への結合を示し、太線は式 (I) の芳香環への結合を示し、 $m = 1$ の場合、点線は芳香環への結合を示し、太線は R^2 への結合

50

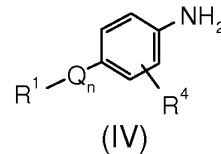
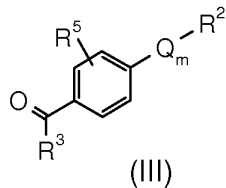
を示し；

R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 、CN、 NO_2 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択されるか；又は、 R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 、及び / 又は R^1 及び R^6 、及び / 又は R^2 及び R^6 は一緒になって、それぞれ、2個の酸素原子を含む5員環又は6員環を形成する（但し、置換基Qはそれらの間に介在しない）が；

但し、少なくとも1つの R^1 又は R^2 の基は、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す）からなる群から選択される]を示す液晶相を形成可能な少なくとも1種のイミンと；

2) $C_5 - C_{30}$ 揮発性の芳香成分、香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分の形態の少なくとも1種の揮発性物質であって揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンである揮発性物質とを含む組成物であって、

前記式 (I) の化合物が、
以下の式 (IV) のアミンと、
以下の式 (III) のカルボニル誘導体
【化6】



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、Q、n及びmが、請求項1に示された意味と同じ意味を有する]との縮合により得られ、そして、

前記式 (III) 及び (IV) の化合物は、前記揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンの揮発性よりも低い揮発性を有する、ことを特徴とする、組成物。

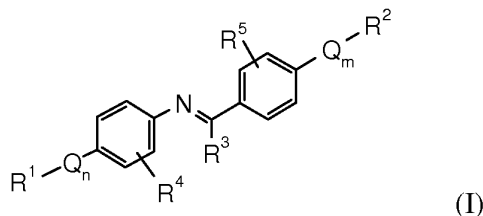
【請求項8】

前記 R^3 がHであることを特徴とする、請求項7記載の組成物。

【請求項9】

以下の式 (I)

【化7】



[式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖又はCN、 $OCO X$ 、 $OCO C_6 H_5 X$ 、 $C_6 H_5 X$ 、 $CO X$ 、 $COOH$ 、H、Cl、Br、I、 NO_2 、OH、 CF_3 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、Xは CF_3 又は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；そして、

R^3 は、H又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；

n及びmは、0又は1であるが、但し $n = m = 1$ は除かれ；そして、

Qは、式 i) ~ v)

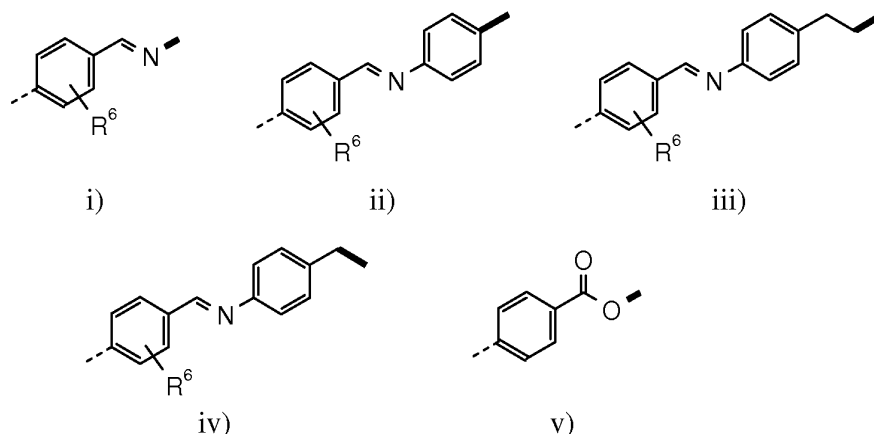
10

20

30

40

【化8】



10

(式中、 $n = 1$ の場合、式 i) ~ v) の点線は R^1 への結合を示し、太線は式 (I) の芳香環への結合を示し、 $m = 1$ の場合、点線は芳香環への結合を示し、太線は R^2 への結合を示し；

R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 、CN、 NO_2 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択されるか；又は、 R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 、及び / 又は R^1 及び R^6 、及び / 又は R^2 及び R^6 は一緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成する (但し、置換基 Q はそれらの間に介在しない) が；

20

但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基は、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す) からなる群から選択される] を示す液晶相を形成可能な少なくとも 1 種のイミンと；

少なくとも 1 種の $C_5 - C_{15}$ 揮発性の芳香成分、香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分とを含み、前記成分は、アルコール、エステル、エーテル、ラクトン、ニトリルであることを特徴とする、組成物。

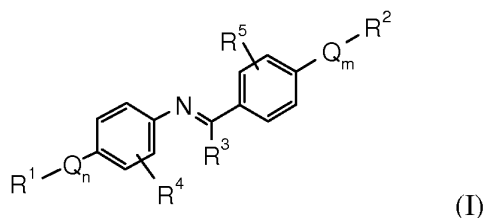
【請求項 10】

装置であって、

30

- i) 組成物であって、
- 1) 以下の式 (I)

【化9】



(I)

40

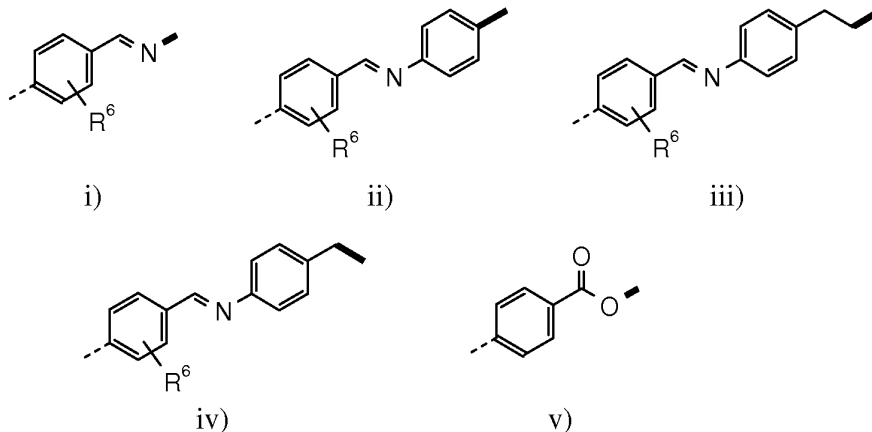
[式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立して、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖又は CN、 $OCOX$ 、 $OCOC_6H_5X$ 、 C_6H_5X 、 COX 、 $COOH$ 、H、Cl、Br、I、 NO_2 、OH、 CF_3 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、X は CF_3 又は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；そして、

R^3 は、H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；

n 及び m は、0 又は 1 であるが、但し $n = m = 1$ は除かれ；そして、

Q は、式 i) ~ v)

【化10】



10

(式中、 $n = 1$ の場合、式 i) ~ v) の点線は R^1 への結合を示し、太線は式 (I) の芳香環への結合を示し、 $m = 1$ の場合、点線は芳香環への結合を示し、太線は R^2 への結合を示し；

R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 、CN、 NO_2 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択されるか；又は、 R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 、及び / 又は R^1 及び R^6 、及び / 又は R^2 及び R^6 は一緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成する (但し、置換基 Q はそれらの間に介在しない) が；

20

但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基は、 $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す) からなる群から選択される] を示す液晶相を形成可能な少なくとも 1 種のイミンと；

2) $C_5 - C_{30}$ 揮発性の芳香成分、香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分の形態の少なくとも 1 種の揮発性物質と

を含む組成物；及び、

- i i) 前記組成物への電界の印加を可能にする機器、又は、電界を印加する手段が接続された、前記組成物への電界の印加を可能にする機器、その際、前記機器は、前記組成物に接触する、
を含むことを特徴とする、装置。

30

【請求項 11】

請求項 10 記載の装置であって、

- 前記組成物で構成された膜；及び、
- 一定電界又は可変電界を印加できる 2 つの導電性表面、その際、該導電性表面の間に前記膜が挿入され、該導電性表面は前記膜に接触する、
を含むことを特徴とする、装置。

【請求項 12】

前記導電性表面に接続された電界を印加する手段をさらに含む、請求項 11 記載の装置

40

【請求項 13】

前記電界を印加する手段による電界の印加により、前記 2 つの導電性表面の間の膜厚が $1 \sim 2000 \mu m$ で変わることを特徴とする、請求項 12 記載の装置。

【請求項 14】

前記導電性表面に印加される電界強度が、 $1 \times 10^5 V/cm$ より低い値で選択されることを特徴とする、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 15】

請求項 10 から 14 までのいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つの装置を収容する消費者製品であって、エアフレッシュナー、自動車用フレッシュナー、クロゼット用フレッシュ

50

ュナー、猫砂の入った容器用フレッシュナー、靴用フレッシュナー、厨芥バケツ用フレッシュナー、昆虫忌避剤物品、昆虫誘引剤物品、及び、殺虫剤物品から成る群から選択された1つである、消費者製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本発明は、香料送達の分野に関し、特にイミンから得られた液晶相をベースとした送達システムに関する。当該送達システムは、可変電界をシステムにかけることによって、制御可能な速度で、制御された形で生物活性揮発性物質を放出できる。本発明はまた、送達

10

【0002】

従来技術

最適な性能のために、生物活性化合物、例えば、フレーバー、フレグランス、殺菌剤、殺真菌剤、殺虫剤、昆虫誘引剤又は忌避剤、農薬又は医薬品は、右モーメントで且つ明確な比率で送達されなければならない。従って生物活性材料の効率的な送達システムの研究は、異なる種類の産業における様々な研究領域の重要な活動分野である。特に、刺激応答性送達システム及び装置の開発は、過去二年間に多くの関心を集めてきた。好適なマトリックスもしくはカプセル中への活性物質のカプセル化又は好適な物質への化学結合のいずれかによって得られた多数の送達システムが報告されてきた。酵素、水(pH)、光、酸

20

【0003】

表示技術において利用される液晶、光データ記憶装置又は非線形光学装置類は、非常によく組織されたシステムである。これらは、混合物の構成及び含まれる液晶相を形成する化合物の分子構造に応じて種々の相に存在し得る。これらは(層状の又は立方の)液晶相中に活性物質をカプセル封入するための粒子、ゲル、カプセル又はワックスとしての使用

30

40

50

【0004】

発明の説明

驚いたことに本発明者らはここで、電界を印加した時に、負の誘電異方性を有し且つ液晶相を形成可能なイミンがネマチック相の形成に関与しない分子を放出しがちであることと、電界が熱力学的平衡と動力学的に直接影響を及ぼすことを見出した。これらの現象は生物活性揮発性物質の放出を制御するための送達システムの設計に有用である。

【0005】

実際、印加された電界強度に応じて、ネマチック相の形成に関与しない生物活性揮発性物質が放出される。活性物質の放出の速度は、電界強度に依存し、並びに電気装置の外側での当該物質の拡散性に依存する。

10

【0006】

本発明は、当該生物活性揮発性物質を制御された方式で放出するための、液晶相を形成可能な少なくとも1種のイミンと少なくとも1種の生物活性揮発性物質との混合物から構成された、送達システムの使用に関する。この方法では電界が当該混合物に印加された時の当該揮発性物質の放出を改善することができる。本発明の別の態様は送達システムである。

【0007】

「液晶相を形成可能なイミン」とは、例えば、電界などの外部トリガーへの応答としての液晶相変換を受け得るイミン誘導体を意味する。

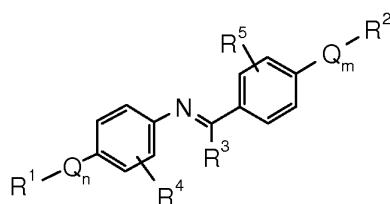
【0008】

20

従って、本発明の第1の態様は、生物活性揮発性物質を制御された形で周囲空間に放出する方法であって：

1) 式

【化1】



(I)

30

(式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{18}$ 直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル鎖、アルケニル鎖もしくはアルコキシ鎖を表し又は CN 、 $OCO X$ 、 $OCOC_6H_5$ 、 X 、 $C_6H_5 X$ 、 $CO X$ 、 $COOH$ 、 H 、 Cl 、 Br 、 I 、 NO_2 、 OH 、 CF_3 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、 X は CF_3 又は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；そして

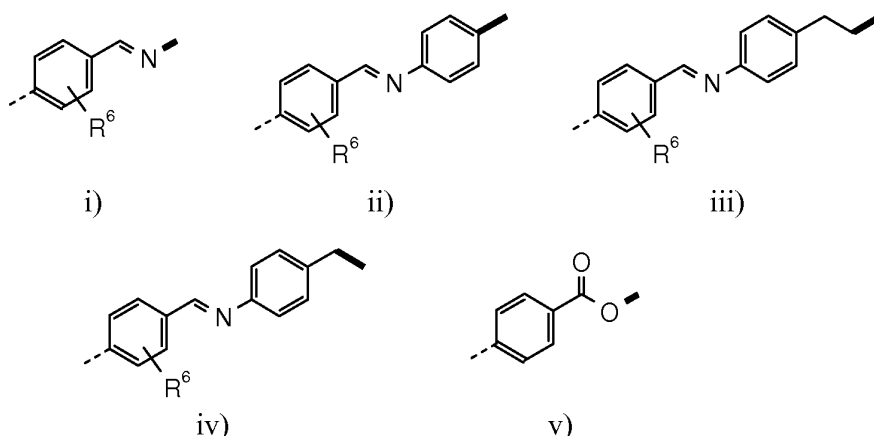
R^3 は H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖もしくはアルケニル鎖であり；

n 及び m は 0 又は 1 であるが、但し $n = m = 1$ は除かれ；そして

Q は、式 i) ~ v)

40

【化2】



10

(式中、 $n = 1$ の場合、式 i) ~ v) の点線は R^1 への結合を示し、太線は式 (I) の芳香環への結合を示し、 $m = 1$ の場合、点線は芳香環への結合を示し、太線は R^2 への結合を示し；

R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 、CN、 NO_2 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択され；又は R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 、及び / 又は R^1 及び R^6 、及び / 又は R^2 及び R^6 は一緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成するが；

20

但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す) からなる群から選択される) を示す少なくとも 1 種の液晶相を形成可能なイミン；

2) $C_5 - C_{30}$ 揮発性の芳香成分、食品香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分の形態の少なくとも 1 種の生物活性揮発性物質

を含む送達システムに可変電界を印加することを含む方法である。

【0009】

更に以下に示されるように、特に実施例において、当該方法は、複数の利点、即ち、改良された放出が得られ、当該放出は迅速に得られ且つ電界強度を選ぶことによって調整できるという利点を示す。

30

【0010】

明確にするために、上記又は下記より、「可変電界を印加する」という表現が所望の放出速度を達成するために望み通りに電界を変えられることを意味することは自明である。

【0011】

本発明の別の特殊な実施態様によれば、有利なイミン (I) は化合物であり、その際： R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表し又は CN、 $OCOX$ 、 $OCOC_6H_5X$ 、 C_6H_5X 、 COX 、 $COOH$ 、Cl、Br、I、 NO_2 、OH、 CF_3 、 $N(CH_3)_2$ からなる群から選択される置換基を表し、X は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖又はアルケニル鎖であり；

40

R^3 は H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_8$ アルキル鎖又はアルケニル鎖であり；

n 及び m は 0 又は 1 であるが、但し、 $n = m = 1$ は除かれ；そして

Q は式 i) 又は ii) からなる群から選択され；そして

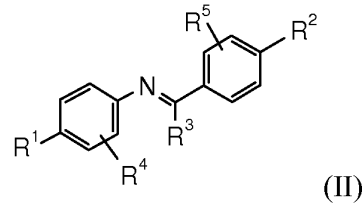
R^4 及び R^5 は、互いに独立して、H、Cl、OH、 OCH_3 、 CH_3 からなる群から選択され；又は R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 は一緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成し得るが；

但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状もしくは分岐状のアルキル鎖、アルケニル鎖又はアルコキシ鎖を表す。

【0012】

50

あるいは、本発明の更なる実施態様によれば、イミン (I) は式
【化 3】



(式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して $C_1 - C_{18}$ 直鎖状のアルキル鎖、アルケニル鎖
又はアルコキシ鎖を表し又は CN 、 $OCOX$ 、 $OCOC_6H_5X$ 、 C_6H_5X 、 COX 、
 $COOH$ 、 OH からなる群から選択される置換基を表し、 X は CH_3 、 CH_2CH_3 、 C
 $H(CH_3)_2$ 、又は $C(CH_3)_3$ であり；
 R^3 は H 又は直鎖状もしくは分岐状の $C_1 - C_4$ アルキル鎖であり；そして
 R^4 及び R^5 は H 、 OH 、 OCH_3 であり；又は R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5
は一緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成し得るが、
但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基は $C_1 - C_{18}$ 直鎖状のアルキル鎖、アルケニル
鎖又はアルコキシ鎖を表す) の化合物である。

【0013】

式 (I) の有利な化合物は R^3 が H である化合物である。 20

【0014】

更に有利な式 (II) の化合物は、 R^1 及び R^2 が互いに独立して $C_1 - C_{18}$ 直鎖状
のアルキル鎖又はアルコキシ鎖を表し；
 R^3 、 R^4 及び R^5 が水素原子であり；又は R^1 及び R^4 、及び / 又は R^2 及び R^5 が一
緒になって、それぞれ、2 個の酸素原子を含む 5 員環又は 6 員環を形成し得るが；
但し、少なくとも 1 つの R^1 又は R^2 の基が $C_1 - C_{18}$ 直鎖状のアルキル鎖、アルケニル
鎖又はアルコキシ鎖を表す化合物である。

【0015】

更に、上述のいずれかの実施態様によれば、式 (I) / (II) の有利な化合物は負の
誘電異方性を有するイミンである。 30

【0016】

上述の式 (I) の化合物は、商業的に入手可能であるか又は文献 (例えば：S. Dagay 及
び Y. Degani 著、"The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Ed. Patai, In
terscience、ニューヨーク、1970年、第64 - 83頁を参照のこと) 又は有機化学の
標準的な教科書に記載されているように、アミンとカルボニル誘導体 (即ち、式 (III)
) 又は (IV) の化合物) との縮合により合成できる。

【0017】

当該生物活性揮発性物質はアルデヒド、ケトン、アルコール、アミン、エステル、エー
テル、ラクトン又はニトリルであってよく、これらは液晶相内に閉じ込められて電界が印
加された時に周囲に放出される。上述のように、当該生物活性揮発性物質は、その周囲環
境中に利益又は効果をもたらすことができる成分であり、特に、芳香効果、矯味効果、製
薬学的効果、昆虫忌避剤効果又は昆虫誘引剤効果、殺虫剤効果、殺真菌剤効果、殺菌剤効
果、農薬効果及びそれらの組み合わせを有する成分である。「揮発性」とは、化合物が理
想的には標準条件において $80 \sim 250 \text{ g/mol}$ の分子量及び / 又は 0.05 Pa を上
回る蒸気圧を有することを意味する。 40

【0018】

本発明の有利な実施態様において、生物活性揮発性物質は、芳香成分、食品香料成分、
又は昆虫忌避剤又は昆虫誘引剤である。

【0019】

更に、当該生物活性揮発性物質は、 $C_5 \sim C_{30}$ の脂肪族又は芳香族の炭化水素、アル 50

デヒド、ケトン、カルボン酸エステル、エーテル、ラクトン、ニトリル、エーテル、アミン、又はアルコール誘導体、並びにそれらの混合物であってよい。有利には、当該生物活性揮発性物質は、 $C_5 \sim C_{15}$ のアルコール、エステル、エーテル、ラクトン、ニトリル、アルデヒド又はケトンである。

【0020】

上述の実施態様のいずれか1つによれば、送達システムは請求項1に定義された式(I)の化合物、及び少なくとも1種の $C_5 \sim C_{15}$ 揮発性の芳香成分、食品香料成分、医薬成分、昆虫忌避剤成分又は昆虫誘引剤成分、殺虫剤成分、殺菌剤成分、殺真菌剤成分又は農薬成分を含み、当該成分はアルコール、エステル、エーテル、ラクトン、ニトリルである。

10

【0021】

更に、生物活性揮発性物質が芳香成分である時、当該活性物質は、感知されるのに十分優先的に揮発性があり、従ってソフトウェアEPIwin v 3.10 (2000 US Environmental Protection Agencyで入手可能)を用いる計算によって得られた、 2.0 Pa を上回る蒸気圧によって特徴付けることができる。別の実施態様によれば、当該蒸気圧は 5.0 Pa を上回るか、又は更に 7.0 Pa を上回る。

【0022】

「芳香成分」とは、本明細書中では、快楽効果を付与するために芳香調製物又は組成物に使用される化合物を意味する。換言すれば、芳香成分であると考えられるかかる成分は、積極的な方法で又は快適な方法で組成物の臭いを付与又は変化させることができ、そして単にある臭いを有するだけではないと当業者に認められなければならない。このような成分の例は、参考文献、例えばS. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USAによる書物、又はその最新の版、又は同様の種類の他の書物、並びに香料分野における豊富な特許文献中に見出すことができる。

20

【0023】

当業者であれば、望ましい恩恵を付与し、同時に本発明の送達システムの構成を可能にする活性物質の製造に必要とされる成分並びにその濃度を完全に選択することができるであろう。

【0024】

「昆虫誘引剤又は昆虫忌避剤」とは、昆虫に対してプラスの効果又はマイナスの効果を有する化合物を意味する。このような成分の例は、参考文献又は同様の種類の他の書物、例えば：A. M. E I - S a y e d , T h e P h e r o b a s e 2 0 0 5、<http://www.pherobase.net>中に見出すことができる。

30

【0025】

送達システム中の生物活性揮発性物質の濃度は、イミン(I)の量に対して、 $1 \sim 50 \text{ mol } \%$ 、有利には $5 \sim 30 \text{ mol } \%$ 、更に有利には $10 \sim 25 \text{ mol } \%$ で変化してよい。

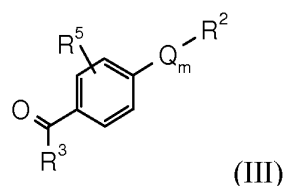
【0026】

本発明の特殊な実施態様によれば、生物活性揮発性物質がアルデヒド、ケトン又はアミンの時、本発明はまた

40

i) 一般式：

【化4】

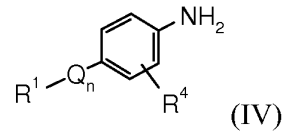


の少なくとも1種のアルデヒド又はケトン

ii) 一般式

50

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Q 、 n 及び m は上記と同じ意味を有する)の少なくとも1種のアミン；及び

iii) 少なくとも1種の生物活性揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンを混合することによって得られた送達システムをも含む。

10

【0027】

式(III)の有利な化合物は R^3 がHである化合物である。

【0028】

得られた送達システムは、式(I)の少なくとも1種のイミン、遊離した生物活性揮発性物質、並びに化合物(III)/(IV)と生物活性揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンの一部とを相互作用させることによって得られた他のイミンを含む。

【0029】

当該送達システムにおいて、アルデヒド又はケトン(III)及びアミン(IV)は有利には等モル量で混合されるが、生物活性揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンは生物活性揮発性物質に対して上記の量と相似の量で混合される。有利には、化合物(III)及び(IV)は、生物活性揮発性アルデヒド、ケトン又はアミンの化合物よりも揮発性が低い。

20

【0030】

上記から予想されるように、上述の送達システムもまた本発明の対象である。

【0031】

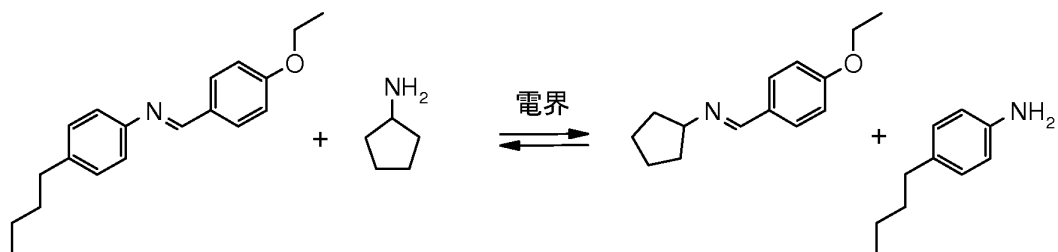
理論によって拘束されることなく、本発明のこの実施態様において、生物活性揮発性アルデヒド又はアミンは2つの組に分けられると思われる。第1の組は、アミンとの共有結合された付加体を形成することができず且つ液晶相の形成に参与しない物質を含む。第2の組は、アミンとの共有結合を形成し得る、即ち、アミンによる構造的な再構成を受けてイミンを形成し得る活性アミン、アルデヒド又はケトンを含む。当該第2の組は、スキーム1に示されるように、成分交換を受け且つ異なる動力学により放出されることが可能である。

30

【0032】

スキーム1：電界の存在下での成分交換による構造的な再構成。

【化6】



40

【0033】

従って、生物活性揮発性物質は、マトリックスの構成成分の一部への共有結合及び液晶相中への物理的な取込みによって又は物理的な取り込みのみによって送達システムのマトリックス中に捕捉することができると思われる。

【0034】

目下記載された送達システムは、少量の塩、有利には液晶相に少なくとも部分的に溶解可能な有機塩を更に含有し得る。これらの塩は金属又はアンモニウムカチオン及び有機カ

50

ルボキシレート、スルホナート、ベンゾエート又はベンゼンスルホナートアニオンで構成され得る。使用してよい好適な塩のいくつかの典型的な実施例は、米国特許第3,963,638号に記載されている。この塩は、液晶相を形成可能なイミンの平均モル当り $10^{-3} \sim 10^{-7}$ モルの範囲の少量で添加される。有利には、塩濃度は当該イミンのモル量に対して $10^{-4} \sim 10^{-7}$ モルで変わる。

【0035】

本発明の別の対象は、生物活性揮発性物質を制御された形で周囲空間に放出又は分配する装置（又は素子）である。

【0036】

当該装置は：

- i) 上述の送達システム；
- i i) 当該送達システムに電界を印加する機器、その際、当該機器は当該送達システムに接触し；及び
- i i i) 任意に、当該機器に接続された、電界、又は電圧を印加する手段を含む。

10

【0037】

本発明の特殊な実施態様によれば、第2の種類の装置は：

- i) 上述の送達システム；
- i i) 当該送達システムに電界を印加し、且つ当該送達システムを収容する、容器の形態である機器；及び
- i i i) 任意に、当該容器に接続された、電界、又は電圧を印加する手段を含むものとして記載できる。

20

【0038】

有利には、当該容器又は機器は、非導電材料で構成され且つ導電材料で作られた少なくとも2つの別個の部分をも有し、そこに電界、又は電圧を印加する当該手段を接続できる。更に、当該容器又は機器は、揮発性の生物活性揮発性物質に対して浸透性がある材料で作られた膜を使用して封止できる。

【0039】

本発明の特殊な実施態様によれば、第3の種類の装置は：

- 上述の送達システムの膜；
- 一定電界又は可変電界が印加され得る2つの導電性表面、その際、該表面の間に当該膜が挿入され、該表面は当該膜と接触し；及び
- 任意に、当該固体表面に接続された、電界、又は電圧を印加する手段を含むものとして記載できる。

30

【0040】

述べられたように、導電性表面は送達システムと直接接触している。当該表面は、金属、金属酸化物又はその混合物などの導電性材料で作られてよく、又は非導電性材料で構成されてよく、例えば、ガラス又はセラミックで作られてよく、導電性材料で被覆された表面を有し、これは送達システムに接触している。

【0041】

2つの導電性表面は選択的に類似の形態であり、例えば、連続的な表面を有してよく又は放出されるべき活性材料がより良好に蒸発できるように複数の孔を含む表面を有してよい。

40

【0042】

活性物質を含有する液晶相の膜厚は活性物質の放出速度に影響を及ぼし得る。2つの導電性表面の間の膜厚は $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、有利には $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 又は更に有利には $10 \sim 150 \mu\text{m}$ で変わり得る。

【0043】

換言すれば、この装置は種々の層のサンドイッチの形態、例えば（非導電性材料）-（導電性材料）-送達システム-（導電性材料）-（非導電性材料）であってよく、電圧を

50

印加する手段は導電性材料に接続されている。

【0044】

本発明の実施態様によれば、電界を印加する手段は、バッテリー又は電源のいずれかによって電源を入れることができる電気回路であってよい。

【0045】

液晶相に印加された電圧は0.0～230V、有利には0.0～100V、更に有利には0.0～80Vで変わり得る。当該電圧が0.0Vに設定された時、送達は最小である。当然、当業者であれば、所望の装置の型及び放出速度に応じて、電圧が最低0.1V又は更に1.0又は5.0Vである装置を想到できる。

【0046】

電界強度は膜の厚さとこれに印加された電圧によって変わる。本発明の実施態様によれば、電界強度は有利には 1×10^5 V/cmより低く、更に有利には 5×10^4 V/cmより低く選択される。

【0047】

本発明の装置は特に揮発性材料を周囲空間に小出しする消費者製品の製造に好適である。従って、少なくとも1つの本発明による装置を収容する、又は該装置に付随する消費者製品もまた本発明の対象である。本発明の消費者製品の少なくとも1つの装置は、当該消費者製品がエアフレッシュナー、自動車用フレッシュナー、クロゼット用フレッシュナー、猫砂の入った容器用フレッシュナー (cat litter box freshener)、靴用フレッシュナー又は厨芥バケツ用フレッシュナーの形態で存在できる場合よりも芳香成分を含む。本発明の消費者製品の少なくとも1つの装置は、当該消費者製品が殺虫剤物品又は昆虫誘引剤物品又は昆虫忌避剤物品であり得る場合よりも昆虫誘引剤成分又は昆虫忌避剤成分を含む。

【0048】

本発明の消費者製品はバッテリーで操作するか又は電源からの適切に変換された電流で操作してよい。複数の装置が存在する場合、当該装置は平行又は直列であってよく、各装置に含まれた各送達システムの組成が互いに異なってよいことも理解される。あるいは各装置は互いに別個に操作してよい。

【0049】

本発明による消費者製品は、手動又は自動のいずれかで電界を発生させる機械的、電氣的又は光学的スイッチと組み合わせるとよく、並びに電気信号を生じる他の装置、例えば加減抵抗器と組み合わせるとよい。特に装置と、電灯のスイッチ、換気機、限時継電器、時間スイッチ又はそれらの組み合わせとの組み合わせに関心が集まる。本発明の送達システムは、任意の適切な形状を有してよい。

【0050】

消費者製品はまた適切な容器の中に造られてもよいことも理解される。このような場合には、異なるタイプの容器を使用することができる。制限されない例として、揮発性の液体成分の蒸気に対して全体的に不浸透性の材料で作られた容器が挙げられる。該容器は少なくとも1つのアパーチャーを有し、それを通して揮発性の液体成分の蒸気を、当該消費者製品の周囲の空气中に拡散させることができる。あるいは、容器は装置を完全に覆うことができ且つ当該容器の少なくとも一部は揮発性液体成分の蒸気 (浸透性) を当該消費者製品の周囲の空气中に逃がすことができる (例えば、当該部分は、蒸気を逃がす材料又は1つ又は複数の孔を含む材料で作られている)。

【0051】

消費者製品が容器を含むか含まないかに関係なく、揮発性液体の蒸気が貯蔵中に周囲へ拡散するのを回避するために、揮発性液体の蒸気に対して浸透性がある当該消費者製品、又は容器の一部分は、揮発性液体相の蒸気に対して不浸透性である任意の公知の手段、例えばプラスチックフィルムによって封止してよい。次に消費者が、封止の除去及び/又は (1つ又は複数の) 装置のプラグイング/スイッチングによって簡単に消費者製品を活性化すると、その後、揮発性液体相は周囲空气中への拡散を開始する。

10

20

30

40

50

【0052】

実施例

本発明は、ここで次の例により更に詳細に記載される。その際、省略形は当該技術分野での通常の意味を有する。NMRスペクトルデータは、 CDCl_3 中でBruker - Advance 400MHz分光計で ^1H の場合400MHz及び ^{13}C の場合100.6MHzにおいて記録されるか、又はBruker AV 500分光計で ^1H の場合500MHz及び ^{13}C の場合125.8MHzにおいて記録され、化学的変位は、標準としてのTMSに関してppmで示され、結合定数JはHzで表わされる。電界は、Thurby Thandar Instruments TTI EX752 Mマルチモード電源によって、スライドガラスでコーティングされた2つのインジウム錫酸化物(ITO)の間に発生した(製造元:アルドリッチ社、70-100オームの抵抗、約 $7.0 \times 2.5\text{cm}$)。膜抵抗率はKeithly 6517A instrumentで測定された。UV/VisスペクトルはVarian Cary 3 instrumentで記録された。GC/MS(EI)スペクトルはAgilent MSD 5973Nクワドラポールマススペクトルメータ(電子エネルギー約70eV)と接続された毛管カラム(DB-1、30m、内径0.25mm)を装備したAgilent 6890N GCシステムで記録された。

10

【0053】

実施例1

種々の添加剤の量が液晶相形成イミンの相転移温度に及ぼす影響

20

等方性/ネマチック相転移温度($T_{I/N}$)は、可変量の種々の添加剤の存在下で可変温度UV/Vis分光法によって測定された。典型的な試験では、異なる量のシクロペンタノール、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、アニリン、シクロペンチルアミン又はジメトキシベンジルアミンを含有する200 μL のN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(MBBA)を、それぞれ、UVマイクロセルの内部に置くと約10 μm の膜厚が得られた。膜のUV/Vis吸収は、1/分の加熱/冷却サイクルを使用して400nmにおいて18~60の間で測定された。

【0054】

次のデータが得られた:

【表 1】

量 [mol-%]	種々の添加剤の存在下でのMBBAの T_{IN} [°C]					
	シクロペンタノール	トリエチルアミン	ジメチルアニリン	アニリン	シクロペンチルアミン	ジメトキシベンジルアミン
0	42	42	42	42	42	42
1	40	40.5	40.5	37	--	--
1.1	--	--	--	--	35	--
2	--	39.5	38.5	33	--	--
2.2	--	--	--	--	29	--
3	--	--	--	30	--	--
3.3	--	--	--	--	23	--
4	--	--	35	25	--	20
4.4	--	--	--	--	17	--
5	36	37.5	--	19.5	--	16
5.5	--	--	--	--	11	--
10	--	32	25	--	--	--
15	22.6	26	--	--	--	--

【0055】

図1に例示されたデータは、液晶相形成イミンに添加された化合物の量の増加に伴って相転移温度 T_{IN} が直線的に低下することを示す。添加された化合物は2つの組に区別することができる。第1の組は成分交換によって新たなイミンをもたらすことができない化合物を含み、その際、約15mol-%の添加によってイミンの T_{IN} が室温まで低下する結果となる。第2の組はイミノ転移反応によってイミンと反応することができる化合物を含有し、その際、3mol-%のみの添加によって T_{IN} が室温まで低下する。

【0056】

実施例2

電界の存在下での成分交換による構造的に相関する化合物の混合物からの化合物の放出液晶相を形成するN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(MBBA、200 μ L)と、シクロペンチルアミン(15.2 μ L)とを閉じたバイアル中で混合した。この混合物を次いで5分間60に加熱し、室温に冷却し2時間放置した。次に38 μ L(\pm 5%)のそのままの混合物を、マイクロシリンジを使用して2つのITOスライドの金属被覆面の間に配置した。表面を覆う薄膜(約18.1 cm^2)を得るためにスライドガラスを共に穏やかに押しつけた。この膜厚は約21 μ m(\pm 5%)であった。このスライドを次いで22.5にサーモスタットで調温し、このスライドを電源のカソード及びアノードにそれぞれ接続した。温度は、サーモスタットで調温された表面上にITOスライドを設置することによって調節され、Polystat cc2 Huber systemによって制御された。スライドガラスの表面でBead Probe Keithly 6517-TP熱電対を用いて温度を測定した。発電機の電圧を0~75V(75Vの電界が印加された場合)の間で変化させることによって電界を印加したら、試験誤差は3.5 $\times 10^4$ V/cm(\pm 0.15 $\times 10^4$ V/cm)の値となる。高抵抗(6.0 $\times 10^7$ /cm)を維持して化合物の高速分解と熱現象を避けるため、印加された最大の電界は3.5 $\times 10^4$ V/cmであった。一定時間後、電界を遮断し、 1H NMR測定の直前に(5分以内に)スライド間の膜を $CDCl_3$ (2mL)中に溶解した

。イミノ転移反応の触媒作用を避けるために、 CDCl_3 中に含有された微量の酸を、中性アルミナを介してフラッシュクロマトグラフィにより使用直前に除去した。電界を印加する試験及び同じ条件下で実行された電界を印加しない対照試験の両方についての ^1H NMRスペクトルを平衡が安定化されるまで記録した。

【0057】

ヘプタン、及びシクロペンチルアミンの熱飽和溶液(15.2 μL)の徐冷によって再結晶化された、液晶相を形成するN-(4-エトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(EBBA、200 mg)の混合物を用いて同じ試験を行った。

【0058】

次のデータが得られた(図2を参照のこと)：

【表2】

電界強度 $\times 10^4$ [V/cm]	MBBAの量 [mol-%]	EBBAの量 [mol-%]
0	83.7	81.0
1.16	83.5	
1.63	83.8	81.0
2.10	84.8	
2.56	85.8	
3.03	87.0	83.5
3.50	89.4	86.0

【0059】

変換化合物N-(4-メトキシベンジリデン)シクロペンチルアミン及びN-(4-エトキシベンジリデン)シクロペンチルアミンが液晶相を形成しないという事実は、等方性/ネマチック相転移温度 $T_{I/N}$ の変化をもたらす。高電界下のネマチック相が不透明であるため、相転移は肉眼と分極光学顕微鏡によって観察され得る。

【0060】

アニリン、ベンジルアミン、イソペンチルアミン、アリルアミンを使用するいくつかの他の混合物及びこれら全てのアミンを含有する更なるライブラリが同様に観察された。これら全ての場合において、揮発性アミンは蒸発によって放出された。

【0061】

イミノ転移反応の平衡は電界によって変わるが添加された化合物の蒸発によって変わらないことを証明するために、N-(4-エトキシベンジリデン)シクロペンチルアミンと2-メトキシアニリン(79.3:20.7のモル比で)の混合物の膜に電界を印加した。225の融点では、2-メトキシアニリンは比較的低い揮発性を有する。成分交換によって形成された4-ブチルアニリンのパーセンテージの相対的变化に続いて、上述のように24での平衡の2時間後に ^1H NMR分光法を行った。スペクトルは、平衡状態でのN-(4-エトキシベンジリデン)シクロペンチルアミンと2-メトキシアニリンの量の増加及び電界が印加された時の4-ブチルアニリンと(4-エトキシベンジリデン)-(2-メトキシフェニル)アミンの減少を示した。混合物中での2-メトキシアニリンの増加は、化合物の蒸発が成分交換の原動力になり得ないことを示す。更に、電界に起因する本システムの摂動が完全に可逆的であることが判明した。温度に起因する相転移は、試料の組成にほんのわずかな変化をもたらしたので、従って除外してよい。

【0062】

実施例3

電界の存在下での構造的な再構成によって新たなイミンを形成できない物質の放出についてのヘッドスペース分析

シクロペンタノール(20 µL)をN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(200 µL)と混合した。次に100 µLの溶液を、ソコレックス-ピペットでITOスライドの被覆面上に置き、被覆された面が溶液と接触するように第2のスライドで覆った。2つのスライド間に一定の距離を維持するためにテフロン膜(GEB, OIIFAN P.T.F.E.、膜厚0.1 mm)を、2つのストリップが約6 mmの大きさになるように切断し、これらを2つのITOガラスプレート間の両方の末端に配置した。スライド間のほとんど全ての表面を覆う均一且つ透明な膜を形成させるためにスライドを一緒に押圧した。この2つのITOスライドを次いでガラス支持体上にテープでつけて各スライドの末端を電源のカソード及びアノードにそれぞれ接続した。スライドガラスを自作のヘッドスペースサンプリングセル(平均体積約625 ml)内に配置した。その際、電源へのケーブルがセルの上部でテフロンストッパーを通過している状態で、この電源へのケーブルを気密に固定させた。一定の約205 ml/分の空気流を、活性炭コールフィルター、NaClの飽和溶液(一定湿度の空気を確保するため)及びヘッドスペースサンプリングセルを通じて吸引し、該システムから蒸発した揮発物をテナックス(Tenax)(登録商標)カートリッジに捕捉した。測定は、ポンプ、そして約1分後に、電源の電圧のスイッチを入れることによって開始された。10分間、廃テナックス(登録商標)カートリッジでサンプリングしている間ヘッドスペース系を平衡状態のままにしておき、次に揮発物を清潔なテナックス(登録商標)カートリッジに1分間吸着させた。サンプリングを29分毎に11回繰り返した。このカートリッジは、J&W Scientific DB1毛管カラム(30 m、内径0.45 mm、被膜0.42 µm)及びFID検出器を

10

20

30

【0063】

シクロペンタノールの次の平均ヘッドスペース濃度(ng/L空気)を測定した：

【表 3】

時間 [分]	印加された電圧		
	0 V	60 V	75 V
10	38112	108509	128152
40	26618	71798	103436
70	22568	64060	73564
100	19076	52130	65369
130	17235	49236	59113
160	15006	44924	53621
190	13764	41618	48827
220	12566	38265	44759
250	12172	34217	41813
280	10806	32737	38292
310	10511	28819	34580
340	10200	28216	33646

10

20

【0064】

ヘッドスペースサンプリングの後、ITOスライドをそれぞれ CDCl_3 約 $500\mu\text{l}$ (1%のTMSを含有する)で洗った。この溶液(試験後)を ^1H NMR分光法によって分析し、 79.8mg ($80\mu\text{l}$)の出発化合物(試験前)の混合物と比較した。シクロペンタノールのピーク面積比(1.75ppmでのピーク)に対する4-ブチルアニリン誘導体のピーク面積比(2.6ppmでのピーク)について次の平均値(3つの測定値)が得られた:

【表 4】

^1H NMR ピーク比	0 V	60 V	75 V
試験前	1:0.69	1:0.70	1:0.70
試験後	1:0.41	1:0.33	1:0.22

30

【0065】

このデータによって、シクロペンタノール含有結晶相形成イミンに印加された電圧がシクロペンタノールの放出に影響を及ぼすことが示される。この放出は従って図3に例示されるように電界強度によって制御できる(印加された電圧が高くなるほど放出が速くなる)。

40

【0066】

実施例 4

電界の存在下での構造的な再構成によって新たなイミンを形成できない物質の混合物の放出についてのヘッドスペース分析

フレーバー及びフレグランスアルコールの系列、即ち生物活性揮発性化合物としての(-)-メントール(200.1mg)、(+)-リナロール(199.1mg)及び(R)-シトロネロール(201.2mg)を一緒に混合し、この混合物 $20\mu\text{L}$ をN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン $200\mu\text{L}$ に添加した。次にこの溶液 $100\mu\text{L}$ を2つのITO被覆スライドガラスの間に配置し、1分から2分にサンプリング

50

時間を増やすこと（及びパージ時間を29分から28分に減らすこと）によって上述（実施例3）のように3つの化合物のヘッドスペース濃度を測定した。全ての試験を75V及び0V（参照）それぞれにおいて少なくとも3回実行した。

【0067】

次の平均ヘッドスペース濃度（ng/L空気）を測定した：

【表5】

時間 [分]	リナロール		メントール		シトロネロール	
	0 V	75 V	0 V	75 V	0 V	75 V
10	4364	6580	2324	3108	1759	2079
40	2920	4584	1800	2536	1947	2442
70	2551	4016	1627	2302	2100	2763
100	2330	3712	1507	2112	2158	2850
130	2111	3664	1406	2104	2186	3006
160	1969	3348	1343	1940	2262	3109
190	1842	3155	1279	1823	2292	3104
220	1809	3025	1265	1742	2334	3044
250	1737	2919	1221	1664	2345	3075
280	1691	2944	1199	1682	2320	3102
310	1636	2871	1162	1638	2344	3099
340	1586	2940	1137	1692	2354	3263

10

20

【0068】

試験（一度だけ実施された）の前後の¹H NMRデータの分析によってヘッドスペース測定から観察された動向が確立した。シトロネロール（3.6 ppmでのピーク、2H）、メントール（3.4 ppmでのピーク、1H）及びリナロール（5.9 ppmでのピーク、1H）のピーク面積比に対する4-ブチルアニリン誘導体（2.6 ppmでのピーク、2H）のピーク面積比について次の値が得られた。

30

【表6】

4-ブチルアニリン： テルペンアルコール のモル比	シトロネロール		メントール		リナロール	
	0 V	75 V	0 V	75 V	0 V	75 V
試験前	17.8 : 1	18.4 : 1	14.5 : 1	14.1 : 1	26.8 : 1	24.5 : 1
試験後	18.1 : 1	21.8 : 1	14.8 : 1	16.3 : 1	28.2 : 1	32.9 : 1

40

【0069】

本測定によって、たとえフレグランス混合物が使用されても電圧に応じたフレグランスの放出が可能であることが示される。シトロネロール、メントール及びリナロールのヒト嗅覚閾値がそれぞれ46 ng/L、269 ng/L及び347 ng/Lである場合（参照：Standardized Human Olfactory Thresholds, Eds.: M. Devos, F. Patte, J. Rouault, P. Laffort, L. J. van Gemert, Oxford University Press, Oxford, 1990年）、測定されたヘッドスペース濃度は全てこの閾値を大きく超えるので、試験の全期間にわたりヒト

50

は容易に化合物の臭いを嗅ぐことができる。従って本発明による送達システムによって、印加された電界強度に応じて活性物質の放出を制御することが可能になる。

【 0 0 7 0 】

類似の測定では、ベンジルアセテート (1 9 3 . 5 m g)、(±) - 4 - オクタノリド (1 8 3 . 4 m g) 及び 2 - メチルデカンニトリル (2 1 5 . 8 m g) を生物活性揮発性化合物として一緒に混合し、この混合物 2 0 μ L を N - (4 - メトキシベンジリデン) - 4 - ブチルアニリン 2 0 0 μ L に添加した。次に 1 0 0 μ L の溶液を 2 つの I T O 被覆スライドガラスの間に配置し、上述のように 3 つの化合物のヘッドスペース濃度を測定した。全ての試験を 7 5 V 及び 0 V (参照) それぞれにおいて少なくとも 3 回実行した。

【 0 0 7 1 】

次の平均ヘッドスペース濃度 (n g / L 空気) を測定した :

【表 7】

時間 [分]	ベンジルアセテート		4-オクタノリド		2-メチルデカンニトリル	
	0 V	75 V	0 V	75 V	0 V	75 V
10	2321	3299	532	726	533	752
40	2329	3295	606	769	595	767
70	2191	3699	647	972	588	894
100	2093	3660	647	1032	579	908
130	2119	3589	692	1075	603	912
160	2072	3644	730	1120	623	939
190	2000	3724	737	1184	614	980
220	2056	3833	801	1235	656	1009
250	1986	3355	822	1066	665	860
280	1892	3744	817	1206	648	980
310	1787	3760	796	1266	628	1011
340	1615	3903	758	1333	595	1061

【 0 0 7 2 】

試験 (一度だけ実施された) の前後の ¹ H N M R データの分析によってヘッドスペース測定から観察された動向が確立した。ベンジルアセテート (5 . 1 p p m でのピーク、2 H) 及び 4 - オクタノリド (4 . 4 p p m でのピーク、1 H) のピーク面積比に対する 4 - ブチルアニリン誘導体 (3 . 8 p p m でのピーク、3 H) のピーク面積比について次の値が得られた。2 - メチルデカンニトリルのピークは 4 - ブチルアニリン誘導体のピークと重なり、従ってこれらは積分されなかった :

【表 8】

4-ブチルアニリン : 活性化合物のモル比	ベンジルアセテート		4-オクタノリド	
	0 V	75 V	0 V	75 V
試験前	20.0 : 1	19.7 : 1	21.2 : 1	20.3 : 1
試験後	21.3 : 1	23.1 : 1	21.2 : 1	22.8 : 1

【 0 0 7 3 】

電界の存在下で測定されたヘッドスペース濃度は、電界の存在しない下で測定されたへ

10

20

30

40

50

ッドスペース濃度よりも高いので、従って印加された電界強度に応じて活性分子の放出効果が制御されることが示される。

【 0 0 7 4 】

実施例 5

電界の存在下又は電界の存在しない下での構造的な再構成によって新たなイミンを形成できる物質の混合物の放出についてのヘッドスペース分析

一連のフレーバー及びフレグランスのアルデヒド及びケトン、即ち生物活性揮発性化合物としてのベンズアルデヒド (1 3 7 . 1 m g)、4 - エチルベンズアルデヒド (1 7 3 . 8 m g) 及びアセトフェノン (1 5 6 . 3 m g) を一緒に混合し、この混合物 2 0 μ L を 2 0 0 μ L の N - (4 - メトキシベンジリデン) - 4 - ブチルアニリンに添加した。次に 1 0 0 μ L の溶液を 2 つの I T O 被覆スライドガラスの間に配置し、上述 (実施例 3) のように 3 つの化合物のヘッドスペース濃度を、(N - (4 - メトキシベンジリデン) - 4 - ブチルアニリンから放出された) 4 - メトキシベンズアルデヒドのヘッドスペース濃度とともに測定した。7 5 V 及び 0 V (参照) それぞれにおいて試験を 2 回実行した。

【 0 0 7 5 】

次の平均ヘッドスペース濃度 (n g / L 空気) を測定した :

【 表 9 】

時間 [分]	ベンズアルデヒド		アセトフェノン		4-エチル- ベンズアルデヒド		4-メトキシベンズ- アルデヒド	
	0 V	75 V	0 V	75 V	0 V	75 V	0 V	75 V
10	8940	22018	6782	11737	3167	4501	273	422
40	6148	14310	5659	11080	2483	4042	499	864
70	4338	10600	4961	10363	1847	3481	664	1250
100	3298	8373	4627	9684	1507	3012	802	1576
130	2542	7042	4320	9436	1241	2710	907	1867
160	1919	5935	3769	8811	968	2341	900	1980
190	1587	5000	3688	8542	878	2132	1024	2221
220	1289	4328	3444	8321	753	1963	1134	2370
250	1051	3757	3218	7851	656	1752	1186	2426
280	877	3202	3005	7426	568	1606	1180	2485
310	706	2873	2774	7299	493	1538	1181	2524
340	637	2463	2762	6681	461	1408	1215	2434

【 0 0 7 6 】

G C 保持時間の比較と組み合わされた ¹ H 及び ¹³ C N M R 分光法並びに G C / M S 分析によって、電界の存在下又は電界の存在しない下で 4 - メトキシベンズアルデヒドが形成されることが確認された。更に N - (4 - エチルベンジリデン) - 4 - ブチルアニリン及び N - (ベンジリデン) - 4 - ブチルアニリンの生成が確認された。2 つのブチルアニリン誘導体の同定は、基準化合物の合成及びそれらの分光器のデータ比較により確認された。次に N - (4 - エチルベンジリデン) - 4 - ブチルアニリン及び N - (ベンジリデン) - 4 - ブチルアニリンが、2 . 0 g の 4 - ブチルアニリンとエタノール中の対応する 1 当量のアルデヒドとの混合物を還流下で約 2 日間加熱することにより製造された。次いで更なるアルデヒドを添加し、2 時間還流を継続した。室温に冷却した後、溶媒を除去して粗生成物をバルブ-バルブ蒸留 (残った過剰のアルデヒドを除去すること) により精製す

ると定量的収率で2種のイミンが得られた。これらの生成物は ^1H 及び ^{13}C NMR分光法及びEI-マススペクトロメトリにより特徴付けられた。

【0077】

本ヘッドスペース測定は、新たなイミンが活性アルデヒド又はケトンの存在下で形成されることを示す。この場合、成分交換は電界の存在下又は電界の存在しない下で行われるが、フレグランスの放出量は印加された電圧によって変わることがなお見出された。電界の存在下で放出されたアルデヒド及びケトンのヘッドスペース濃度は、図4に示されるように電界が印加されなかった参照試験の場合よりも全ての場合において高かった。ベンズアルデヒド及びアセトフェノンのヒト嗅覚閾値がそれぞれ186 ng/L及び1820 ng/Lである場合(参照: Standardized Human Olfactory Thresholds, Eds.: M. Devos, F. Patte, J. Rouault, P. Laffort, L. J. van Gemert, Oxford University Press, Oxford, 1990年)、測定されたヘッドスペース濃度はこの閾値を大きく超えるので、試験の全期間にわたりヒトは容易に化合物の臭いを嗅ぐことができる。4-エチルベンズアルデヒド及び4-メトキシベンズアルデヒドの嗅覚閾値データは引用文献に示されていない。

10

【0078】

類似の測定において、4-メトキシベンズアルデヒド(176.1 mg)、アセトフェノン(159.3 mg)及びベンズアルデヒド(137.6 mg)を一緒に混合し、この混合物20 µLをN-(4-エチルベンジリデン)-4-ブチルアニリン200 µLに添加した。次に100 µLの溶液を2つのITO被覆スライドガラスの間に配置し、上述のように、膜を75 V又は0 V(参照)の電圧にそれぞれ曝した。4-メトキシベンズアルデヒド、アセトフェノン及びベンズアルデヒドの測定されたヘッドスペース濃度は、試験中に継続的に低下することが見出されたが、4-エチルベンズアルデヒドの量は増加していることが時間で測定された。電界(75 Vでの)の存在下で、参照試料(0 Vでの)と比べてより高いヘッドスペース濃度が測定された。

20

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】図1は、液晶相中の種々の添加剤の増加量に応じたN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(MBBA)の等方性/ネマチック相転移温度(T_{IN})の変化を示す。

【図2】図2は、電界強度がN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(MBBA)又はN-(4-エトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(EBBA)とシクロペンチルアミンとの間のそれぞれの構造的な動的平衡状態(24時間後)に与える影響を示す。

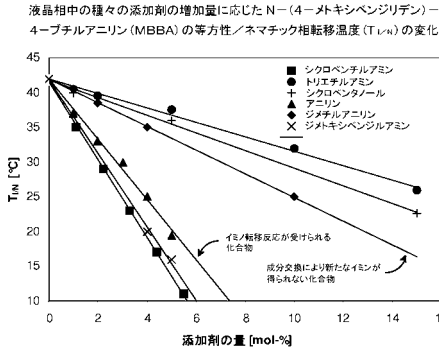
30

【図3】図3は、印加された電圧によって変わる液晶相を形成するイミン(N-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン)との混合物から制御放出されたシクロペンタノールの測定されたヘッドスペース濃度を示す。

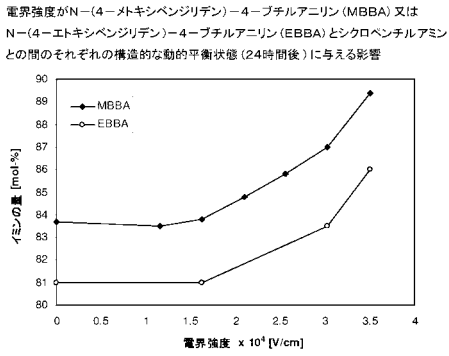
【図4】図4は、電界の存在下又は電界の存在しない下での液晶相を形成するイミン(N-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン)との混合物から制御放出されたベンズアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド及びアセトフェノンの測定されたヘッドスペース濃度を示す。

40

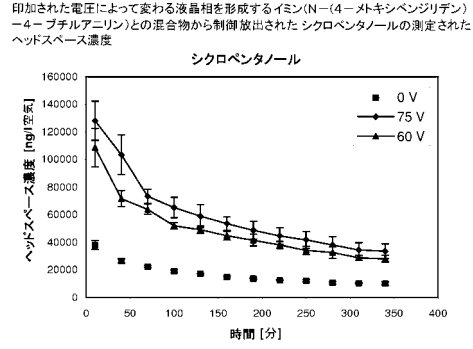
【図1】



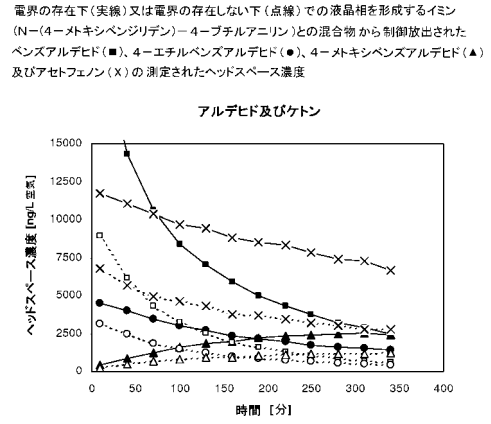
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
A 0 1 P	7/04	(2006.01)	A 0 1 P	7/04	
A 0 1 P	3/00	(2006.01)	A 0 1 P	3/00	
A 0 1 M	1/20	(2006.01)	A 0 1 M	1/20	C

(73)特許権者 507038777

ユニヴェルスイテ ルイ パストゥル
UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
フランス国 ストラスブール リュ ブレゼ パスカル 4
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France

(73)特許権者 500379381

サントル ナショナル ドゥ ラ ルシャルシュ シアンティフィク
Centre National de la Recherche Scientifique
フランス国 パリ リュウ ミシェル アンジュ 3
3 rue Michel Ange, FR-75016 Paris, France

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ジャン - マリー レーン

フランス国 ストラスブール リュ デ ポントニエ 6

(72)発明者 ニコラ ジュゼッポーネ

フランス国 ストラスブール リュ デュ トラバーユ 6

(72)発明者 アンドレアス ヘルマン

スイス国 ヴェイリエ アヴェニュー デュ グラン - サレーヴ 5

審査官 平塚 政宏

(56)参考文献 特開昭63-097168(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A 6 1 L	9 / 0 0	-	9 / 2 2
A 0 1 M	1 / 2 0		
A 0 1 N	2 5 / 1 8		
A 0 1 P	3 / 0 0		
A 0 1 P	7 / 0 4		
A 0 1 P	1 7 / 0 0		
A 0 1 P	1 9 / 0 0		