



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103958047 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201280058389.4

N·帕雷特 L·瓦利

(22)申请日 2012.11.26

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103958047 A

代理人 刘激扬

(43)申请公布日 2014.07.30

(51)Int.Cl.

B01J 13/06(2006.01)

(30)优先权数据

B01J 13/16(2006.01)

11191101.2 2011.11.29 EP

C11D 3/50(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.28

(56)对比文件

CN 102256588 A, 2011.11.23, 说明书第12-

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/073578 2012.11.26

18, 34, 40, 61-64, 74-76, 84-87, 109-113, 153
段、附图1.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/079435 EN 2013.06.06

CN 1302286 A, 2001.07.04, 说明书第10页
第2段, 第11页第2段, 第13页第2段, 第14页第1
段, 第16页第2段, 第18页第6段、实施例1.

(73)专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

审查员 李文娟

(72)发明人 D·贝尔捷 A·赫尔曼

权利要求书3页 说明书40页 附图2页

(54)发明名称

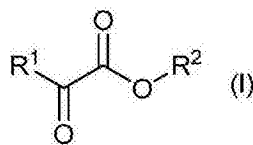
微胶囊及其用途

(57)摘要

本发明涉及核-壳微胶囊,其包含在曝光后能够释放活性分子例如醛或酮的对光不稳定的2-氧代乙酸酯前香料分子。本发明还涉及所述微胶囊在香料中的用途以及包含本发明的微胶囊以提供香味醛和/或酮的延长释放的加香组合物或已加香的制品。

1. 一种核-壳微胶囊,其包含:

a) 油相的核,其含有至少一种前香料成分,该成分为式(I)的2-氧代乙酸酯衍生物,



其中,

R^1 表示直链、支链或环状的、饱和或不饱和 C_1 - C_{16} 烃基,其任选地取代有一个或两个甲氧基,且 R^2 是 $\text{CH}(\text{R}')$ (R'')基团,其衍生自相应的式(R'')CHO的 C_6 - 20 加香醛或式($\text{R}')$ (R'')C=O的 C_6 - 20 加香酮;和

b) 包围所述核且通过界面聚合或通过由聚合诱导的相分离过程形成的壳。

2. 根据权利要求1所述的微胶囊,其包含至少一种式(I)的前香料成分,其中 R^1 表示直链状、支链状或环状 C_1 - C_{10} 烃基。

3. 根据权利要求2所述的微胶囊,其包含至少一种式(I)的前香料成分,其中 R^1 表示甲基、乙基、叔丁基、异丙基、环戊基或环己基或者任选地被一个或两个甲氧基取代的苯基。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的微胶囊,其包含至少一种式(I)的前香料成分,其中 R^2 衍生自从由下列物质构成的组中选出的醛:苯甲醛、1,3-苯并二氧戊环-5-甲醛、3-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-2-甲基丙醛、3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙醛、2,4-癸二烯醛、2-癸烯醛、4-癸烯醛、8-癸烯醛、9-癸烯醛、3-(6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)丙醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、3,5-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、(3,7-二甲基-6-辛烯氧基)乙醛、5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛、3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-基)丙醛、2,6-二甲基-5-庚烯醛、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、3,7-二甲基辛醛、3,7-二甲基-6-辛烯醛、(3,7-二甲基-6-辛烯基)乙醛、3-碳十二烯醛、4-十二碳烯醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、4-乙基苯甲醛、3-(2-以及4-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛、2-呋喃甲醛、2,4-庚二烯醛、3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-甲醛、4-庚烯醛、2-己烯醛、3-己烯醛、2-己基-3-苯基-2-丙烯醛、2-羟基苯甲醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛、4-以及3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、4-异丙基苯甲醛、8-异丙基-6-甲基-二环[2.2.2]辛-5-烯-2-甲醛、3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛、2-(4-异丙基苯基)丙醛、2-以及4-甲氧基苯甲醛、6-甲氧基-2,6-二甲基庚醛、3-(2-甲氧基苯基)丙烯醛、8(9)-甲氧基-三环[5.2.1.0.(2,6)]癸烷-3(4)-甲醛、4-甲基苯甲醛、3-(4-甲基环己-3-烯-1-基)丁醛、2-(4-亚甲基环己基)丙醛、1-甲基-4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、(4-甲基苯氧基)乙醛、(4-甲基苯基)乙醛、3-甲基-5-苯基戊醛、2-甲基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯基)-4-戊烯醛、2,4-壬二烯醛、2,6-壬二烯醛、2-壬烯醛、3-壬烯醛、6-壬烯醛、8-壬烯醛、2-辛烯醛、2-戊基-3-苯基-2-丙烯醛、苯氧基乙醛、2-苯基乙醛、3-苯基丁醛、3-苯基丙醛、2-苯基丙醛、3-苯基-2-丙烯醛、4-(丙-1-烯-1-基)环己-1-烯甲醛、3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛、3-(4-叔丁基苯基)丙醛、三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷-4-甲醛、外-三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷-8外-甲醛、2,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚烷-3-甲醛、2,4,6-以及3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛、2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-乙醛、2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二碳四烯醛、2,

5,6-三甲基-4-庚烯醛、3,5,5-三甲基己醛、2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛、2-十一碳烯醛、10-十一碳烯醛或9-十一碳烯醛及它们的混合物、式(R')CHO的醛、以及它们的混合物,其中R'是C₆~C₁₅直链状或 α -支链的烷基。

5. 根据权利要求1~3任一项所述的微胶囊,其包含至少一种式(I)的前香料成分,其中R²衍生自从由下列物质构成的组中选出的酮:2-(1-甲基丙基)-1-环己酮、大马烯酮、大马酮、紫罗兰酮或甲基紫罗兰酮、鸢尾酮、大环酮、1-(2-氨基苯基)-1-乙酮、1-(3,3-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮、1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮、1-(3,3-二甲基-1-环己基)-1-乙酮、2,5-二甲基-2-辛烯-6-酮、4,7-二甲基-6-辛烯-3-酮、1-(2,4-二甲基苯基)-1-乙酮、4-(1,1-二甲基丙基)-1-环己酮、2,4-二叔丁基-1-环己酮、4-氧代戊酸乙酯、1-(4-乙基苯基)-1-乙酮、1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)乙酮、2-己基-1-环戊酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、4-(4-羟基-1-苯基)-2-丁酮、1-(2-以及4-羟基苯基)-1-乙酮、2-异丙基-5-甲基环己酮、4-异丙基-2-环己烯-1-酮、1-(5-异丙基-2-甲基环己-1-或2-烯-1-基)丙酮、1-(4-异丙基-1-苯基)-1-乙酮、2-(2-巯基丙-2-基)-5-甲基环己酮、1-(4-甲氧基苯基)-1-乙酮、7-甲基-2H,4H-1,5-苯并二氧杂环庚-3-酮、5-甲基-3-庚酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3-氧代-2-戊基-1-环戊烷乙酸甲酯、1-(4-甲基苯基)-1-乙酮、5-甲基-2-(丙-2-亚基)环己酮、5-甲基-2-(丙-1-烯-2-基)环己酮、2-甲基-5-(丙-1-烯-2-基)环己-2-烯酮、5-甲基-外-三环[6.2.1.0(2,7)]十一碳-4-酮、3-甲基-4-(1,2,2-三甲基丙基)-4-戊烯-2-酮、2-萘基-1-乙酮、1-(八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-1-乙酮、3,4,5,6,6-五甲基-3-庚烯-2-酮、2-戊基-1-环戊酮、4-苯基-2-丁酮、1-苯基-1-乙酮、2-以及4-叔丁基-1-环己酮、1-(4-叔丁基苯基)-1-乙酮、3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-酮、2,4,4,7-四甲基-6-辛烯-3-酮、1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮、2,6,6-三甲基-1-环庚酮、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁酮、1-(2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮、1-(3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-基)-1-乙酮、2,2,5-三甲基-5-戊基-1-环戊酮或式(R')(R'')C=O的C₆₋₁₅酮、以及它们的混合物,其中R'和R''是直链烷基。

6. 根据权利要求5所述的微胶囊,其中,所述大环酮为环十五烷酮、3-甲基-4-环十五碳烯-1-酮、3-甲基-5-环十五碳烯-1-酮或3-甲基-1-环十五烷酮。

7. 根据权利要求1~3任一项所述的微胶囊,其包含至少一种从下列物质构成的组中选出的式(I)的前香料成分:2-氧代-2-苯基乙酸3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙酯、2-环己基-2-氧代乙酸3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-(4-(叔丁基)苯基)-2-甲基丙酯、2-环己基-2-氧代乙酸癸酯、2-氧代-2-苯基乙酸癸酯、2-环己基-2-氧代乙酸(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸1-(3,3-以及5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-基)丙酯、2-氧代-2-苯基乙酸2,6-二甲基-5-庚烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、3-甲基-2-氧代戊酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-氧代丙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-(4-乙酰基苯基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、(二环[2.2.1]庚-2-外-基)氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、

2-环戊基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、[4-(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基)苯基]氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、3-甲基-2-氧代十五烷酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、3-甲基-2-氧代戊酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代丁酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代十六烷酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代戊酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代丙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸4-(1,1-二甲基丙基)-1-环己基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-十二碳烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)甲基酯、2-氧代-2-苯基乙酸1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)乙基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-己烯基酯、2-氧代丙酸3-己烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸7-羟基-3,7-二甲基辛基酯、2-氧代-2-苯基乙酸[4-以及3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-基]甲基酯、2-环己基-2-氧代乙酸2-异丙基-5-甲基环己基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-异丙基-5-甲基环己基酯、2-环己基-2-氧代乙酸4-甲氧基苄基酯、2-氧代-2-苯基乙酸[4-以及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-基]甲基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-甲基-5-苯基戊基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-甲基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯-1'-基)-4-戊烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2,6-壬二烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-壬烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸2-戊基-1-环戊基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-苯基丁-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-苯基乙基酯、2-氧代丙酸2-苯基乙基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯基)-3-丁烯-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸9-十一碳烯基酯或2-氧代-2-苯基乙酸10-十一碳烯基酯。

8. 根据权利要求1~3任一项所述的微胶囊,其特征在于平均尺寸为1~200微米。

9. 根据权利要求1~3任一项所述的微胶囊,其特征在于标称的壳与核质量比低于20%。

10. 一种微胶囊浆料,其由权利要求1~9任一项所述的微胶囊的水系分散体或悬浮液构成。

11. 一种加香组合物,特征在于其包含:

a) 一种或多种权利要求1~9任一项中所述的微胶囊、或权利要求10所述的浆料;

b) 至少一种成分,其选自于由香料载体和香料基料构成的组;

c) 任选地至少一种香料佐剂。

12. 一种消费品,特征在于其包含:

a) 作为加香成分的权利要求1~9任一项中所述的微胶囊、权利要求10所述的浆料或权利要求11所述的加香组合物;和

b) 消费品基料。

13. 一种用于强化或延长表面上的香味醛和/或酮的特征气味的扩散效果的方法,特征在于在易于允许该香味醛和/或酮的释放的条件下,使用以下物质处理所述表面:

a) 权利要求1~9任一项中所述的微胶囊或权利要求10所述的浆料;

b) 权利要求11所述的加香组合物;或

c) 权利要求12所述的消费品。

微胶囊及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及水分散性核-壳型的微胶囊,其在曝光后能够提高所感知的香味醛和酮的气味的持久性。本发明涉及对光不稳定的2-氧代乙酸酯前香料的封装,从而增强对功能香料应用中的香味醛和酮的释放的控制,并且涉及所得的微胶囊在消费品中的用途。

背景技术

[0002] 香料工业中所面对的问题之一在于由于有气味的化合物的挥发性所致的由它们提供的嗅觉益处的快速损失,特别是“头香”的快速损失。另外,一些香味成分在功能香料应用中可能是不稳定的并且由于降解或由于快速蒸发而损失。这些问题经常是通过使用递送系统例如含有香料的胶囊以控制的方式释放香料来解决的。

[0003] 香料的封装能够至少部分地解决蒸发问题,但是已知许多类型的微胶囊在存储期间经由通过它们的壳或壁的扩散、或者由于它们所掺入的含有能够引起香料泄漏的表面活性剂的消费品的性质所致,而会损失部分的香料。

[0004] 另一方面,现有技术中还已提议使用适合设计的香料前体或当前所称的“前香料”作为延迟挥发性香料成分的释放,并且由此通过降低否则它们的快速蒸发来延长它们的加香效果。然而,此类前体在应用配方中的稳定性也可能受到时间的限制。现有技术中相关的例子是专利申请W099/60990(或参考文献:Andreas Herrmann“using photolabile protecting groups for the controlled release of bioactive volatiles”, Photochemical&Photobiological Sciences,第11卷,No.3,2012年1月,第446页),其中描述了一类2-氧代乙酸酯,其在曝光后能够释放加香醛或酮并由此延长这样的加香成分的效果。但是,虽然所述现有技术化合物在实验室测试中显现了富有前景的性能,但是所述化合物由于酯部分的过早溶解分解(水解)所致的化学不稳定性,显著地影响了它们在实际应用中的性能,由此它们还没有落实到消费品的商业化应用中。

[0005] 因此,需要创造能够解决或至少减少上述问题的新系统,且本发明提供了此种解决方案。

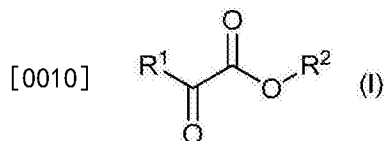
[0006] 根据本发明,将前香料封装于包含固体壳或膜的微胶囊中,这不仅在其直接环境中保护了所述前香料,而且通过减速所述前体和/或释放的香料向胶囊外的扩散而充当了用于其控制释放的手段。

[0007] 现在我们已经能够确定,将对光不稳定的2-氧代乙酸酯类前香料封装于核-壳型微胶囊中显著地提高了实际应用中香味感知的持久性。这种效果是出人意料的,因为可能已经预料到的是,胶囊壳或壁对光不利的透明度应该会降低用于释放香味成分(即香味醛或酮)所必要的光反应的效率并由此降低随时间推移所释放的香料量。与可能已经预料到的相反,我们能够确定,甚至是新制的胶囊(此种情况下,贮存过程中的前体水解原则上不是问题)与参照未封装的前香料相比,也显现出显著增加的性能。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的是一种核-壳微胶囊,其包含:

[0009] a)油相的核,其含有至少一种前香料成分,该成分为式(I)的2-氧代乙酸酯衍生物,



[0011] 其中,

[0012] R^1 表示直链、支链或环状的、饱和或不饱和 C_1 - C_{16} 烃基,其任选地取代有一个或两个甲氧基,且 R^2 是 $CH(R')(R'')$ 基团,其衍生自相应的式 $(R'')CHO$ 的 C_{6-20} 加香醛(即 R' 为H)或式 $(R')(R'')C=O$ 的 C_{6-20} 加香酮;和

[0013] b)包围所述核且通过界面聚合或通过由聚合诱导的相分离过程形成的壳。

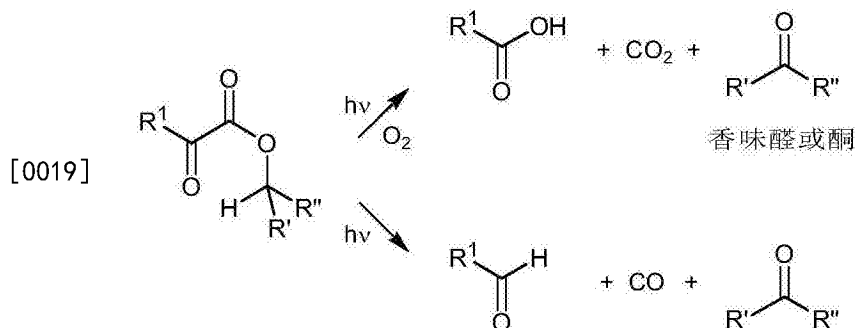
[0014] 任选地,本发明所述的微胶囊在它们的油相核中,除了所述对光不稳定的2-氧代乙酸酯成分之外,可以含有适合的溶剂、香料或精油。另外,不言而喻地,可以将一种或多种式(I)的前香料成分封装于所述核-壳微胶囊中。

[0015] 为了清楚起见,本发明中的表述“核-壳微胶囊”或类似是指微胶囊包含基于低聚物的外部固体壳或壁以及由该外部壳包封的内部连续油相。换句话说,封装物如凝聚层或挤出物(即含有液体小滴的多孔固体相)被认为是本发明的一部分。

[0016] 根据本发明的优选实施方式, R^1 表示任选地被一个或两个甲氧基取代的直链、支链或环状 C_1 - C_{10} 烃基,更优选为直链、支链或环状 C_1 - C_6 烃基。其中后者可以列举甲基、乙基、叔丁基和异丙基,或甚至更优选环戊基或环己基或者任选地被一个或两个甲氧基取代的苯基。

[0017] 基团 R^2 以上被定义为衍生自加香醛或酮。所述加香醛或酮的详尽列表在此处是没有必要的,香料领域的技术人员完全能够理解且知道“加香醛或酮”指的是什么。本领域技术人员在参考书(例如Perfume and Flavour Chemicals, S.Arctander著, Montclair N.J. (USA), 1969或更高版本)中或在专利文献中可以找到相当详尽的加香化合物的列表。举例而言,进一步提及了一些此种醛和酮,但是还可以使用其它此种香味成分。此处需要提醒的是,加香成分不是仅具有气味的化合物,如下进一步的说明。

[0018] 前香料(I)通过以下例示的释放机制能够释放香味醛或酮:



[0020] 其中基团 $(R')(R'')CH-O$ (即 OR^2)被转化为加香醛 $(R'')CHO$ 或酮 $(R')(R'')C=O$,同时形成 R^1COOH 残余物。认为这种光裂解机理是文献中为2-氧代乙酸酯中通常描述的光致氧化,涉及关键步骤之一的:将 $(R')(R'')CH-O$ 基团中的氢抽提至酮酯基团的2-氧代基团

上。除了所需的加香醛(R'')CHO或酮(R')(R'')C=O之外,还可以形成不同的反应产物,这取决于分子氧是否与中间物种之一反应。

[0021] 除了强制性的光的存在外,其它环境条件如升温也当然地对加香醛和酮从它们的相应前香料的释放效率具有影响。

[0022] 可以衍生所述R²基团的加香醛和酮的例子可以选自于由以下醛构成的组:苯甲醛、1,3-苯并二氧戊环-5-甲醛(天芥菜精)、3-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-2-甲基丙醛、3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙醛(**Mugoxal**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、2,4-癸二烯醛、2-癸烯醛、4-癸烯醛、8-癸烯醛、9-癸烯醛、3-(6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基)丙醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛(**Triplal**[®],来源:International Flavors&Fragrances,New York,USA)、3,5-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、1-(3,3-二甲基-1-环己基)-1-乙酮、5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛、3-(3,3-及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-5-基)丙醛、2,6-二甲基-5-庚烯醛(甜瓜醛)、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛(柠檬醛)、3,7-二甲基辛醛、3,7-二甲基-6-辛烯醛(香茅醛)、(3,7-二甲基-6-辛烯基)乙醛、3-十二碳烯醛、4-十二碳烯醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛(乙基香兰素)、4-乙基苯甲醛、3-(2及4-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛、2-呋喃甲醛(糠醛)、2,4-庚二烯醛、3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-甲醛(**Vulcanolide**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、4-庚烯醛、2-己烯醛、3-己烯醛、2-己基-3-苯基-2-丙烯醛(己基肉桂醛)、2-羟基苯甲醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛(羟基香茅醛)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(香兰素)、4-及3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛(**Lyrall**[®],来源:International Flavors and Fragrances,New York,USA)、4-异丙基苯甲醛(枯茗醛)、8-异丙基-6-甲基-二环[2.2.2]辛-5-烯-2-甲醛、3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛、2-(4-异丙基苯基)丙醛、2-及4-甲氧基苯甲醛(茴香醛)、6-甲氧基-2,6-二甲基庚醛(甲氧基甜瓜醛)、3-(2-甲氧基苯基)丙烯醛、8(9)-甲氧基-三环[5.2.1.0.(2,6)]癸烷-3(4)-甲醛(**Scentenal**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、4-甲基苯甲醛、3-(4-甲基环己-3-烯-1-基)丁醛(**Liminal**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、2-(4-亚甲基环己基)丙醛、1-甲基-4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛(**Precyclemon**[®]B,来源:International Flavors&Fragrances,New York,USA)、3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛(**Acropal**[®],来源:Givaudan-Roure SA.,Vernier,Switzerland)、(4-甲基苯氧基)乙醛、(4-甲基苯基)乙醛、3-甲基-5-苯基戊醛(**Phenexal**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、2-(1-甲基丙基)-1-环己酮、2-甲基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯基)-4-戊烯醛、2,4-壬二烯醛、2,6-壬二烯醛、2-壬烯醛、3-壬烯醛、6-壬烯醛、8-壬烯醛、2-辛烯醛、2-戊基-3-苯基-2-丙烯醛、苯氧基乙醛、2-苯基乙醛、3-苯基丁醛(**Trifernal**[®],来源:Firmenich SA,Geneva,Switzerland)、3-苯基丙醛、2-苯基丙醛(氢化阿托醛)、3-苯基-2-丙烯醛(肉桂醛)、4-(丙-1-烯-2-基)环己-1-烯甲醛(紫苏醛)、3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛(**Lilial**[®],来源:Givaudan-Roure SA,Vernier,Switzerland)、3-(4-叔丁基苯基)丙醛(**Bourgeonal**[®],来源:Quest International,Naarden,Netherlands)、三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷-4-甲醛、外-三环[5.2.1.0(2,6)]癸烷-8外-甲醛

(**Vertral**[®],来源:Symrise,Holzminden,Germany)、2,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚烷-3-甲醛(甲酰基蒎烷)、2,4,6-及3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛、2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-乙醛(龙脑烯醛)、2,6,10-三甲基-2,6,9,11-十二碳四烯醛、2,5,6-三甲基-4-庚烯醛、3,5,5-三甲基己醛、2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛、2-十一碳烯醛、10-十一碳烯醛或9-十一碳烯醛和它们的混合物例如Intreleven醛(来源:International Flavors&Fragrances, New York, USA)或醛Supra(来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、式(R'')CHO的醛(其中R''是直链或 α -支链C₆~C₁₅的烷基;以及上述醛的任意混合物;

[0023] 或者选自由以下酮构成的组:大马烯酮、大马酮、紫罗兰酮或甲基紫罗兰酮(如**Iralia**[®]Total,来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、鸢尾酮、大环酮如例如环十五烷酮(**Exaltone**[®])或3-甲基-4-环十五碳烯-1-酮和3-甲基-5-环十五碳烯-1-酮(δ Muscenone)或3-甲基-1-环十五烷酮(Muscene)(均来自Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、1-(2-氨基苯基)-1-乙酮、1-(3,3-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮、1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮(**Neobutenone**[®],来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、1-(3,3-二甲基-1-环己基)-1-乙酮、2,5-二甲基-2-辛烯-6-酮、4,7-二甲基-6-辛烯-3-酮、(3,7-二甲基-6-辛烯基氧基)乙醛、1-(2,4-二甲基苯基)-1-乙酮、4-(1,1-二甲基丙基)-1-环己酮(**Orivone**[®],来源:International Flavors&Fragrances, New York, USA)、2,4-二-叔丁基-1-环己酮、4-氧代戊酸乙酯、1-(4-乙基苯基)-1-乙酮、1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)乙酮(**Fixolide**[®],来源:Givaudan-Roure SA, Vernier, Switzerland)、2-己基-1-环戊酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、4-(4-羟基-1-苯基)-2-丁酮(覆盆子酮)、1-(2-及4-羟基苯基)-1-乙酮、2-异丙基-5-甲基环己酮(薄荷酮)、4-异丙基-2-环己烯-1-酮、1-(5-异丙基-2-甲基环己-1-或2-烯-1-基)丙酮、1-(4-异丙基-1-苯基)-1-乙酮、2-(2-巯基丙-2-基)-5-甲基环己酮、1-(4-甲氧基苯基)-1-乙酮、7-甲基-2H,4H-1,5-苯并二氧杂环庚-3-酮(**Calone**[®],来源:C.A.L. SA, Grasse, France)、5-甲基-3-庚酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3-氧代-2-戊基-1-环戊烷乙酸甲酯(**Hedione**[®],来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、1-(4-甲基苯基)-1-乙酮(4-甲基苯乙酮)、5-甲基-2-(丙烷-2-亚基)环己酮、5-甲基-2-(丙-1-烯-2-基)环己酮(异胡薄荷酮)、2-甲基-5-(丙-1-烯-2-基)环己-2-烯酮(香芹酮)、5-甲基-外-三环[6.2.1.0(2,7)]十一碳-4-酮、3-甲基-4-(1,2,2-三甲基丙基)-4-戊烯-2-酮、2-萘基-1-乙酮、1-(八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-1-乙酮(异构体混合物, Iso E **Super**[®],来源:International Flavors&Fragrances, New York, USA)、3,4,5,6,6-五甲基-3-庚烯-2-酮、2-戊基-1-环戊酮(Delphone,来源:Firmenich SA, Geneva, Switzerland)、4-苯基-2-丁酮(苣荬酮)、1-苯基-1-乙酮(苯乙酮)、2-及4-叔丁基-1-环己酮、1-(4-叔丁基苯基)-1-乙酮、3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-酮、2,4,4,7-四甲基-6-辛烯-3-酮、1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮(樟脑)、2,6,6-三甲基-1-环庚酮、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁酮(二氢紫罗兰酮)、1-(2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮、1-(3,5,6-三甲基-3-环己烯-1-基)-1-乙酮、2,2,5-三甲基-5-戊基-1-环戊酮或式(R') (R'')C=O的C₆₋₁₅酮,其中R'和R''是直链烷基;和上述酮的任意混合物;

[0024] 或者选自由上述醛和酮的任何混合物构成的组。

[0025] 式(I)的前香料可以通过文献中报道的通常已知的方法或如属于本申请人的W099/60990中所述的方法来制备。例如,式(I)的前香料可以通过2-氧代乙酸与相应醇的酯化、通过2-氧代乙酸酯(如2-氧代乙酸甲酯或乙酯)与相应醇的转酯或甚至通过溴代烃与相应的草酸二烷基酯的Grignard反应来获得。替代地,式(I)的前香料还可以通过2-羟基乙酸酯的氧化来获得。

[0026] 由待释放的相应醛[(R'')CHO]或酮[(R')(R'')C=O]的伯醇[(R'')CH₂-OH]或仲醇[(R')(R'')CH-OH]来制备式(I)的前香料是便利的。这些伯醇或仲醇可以通过相应醛或酮的还原来获得,例如通过与LiAlH₄反应。由于上述例示的特定释放机制,式(I)的2-氧代乙酸酯前香料在曝光后生成相应的醛和酮。

[0027] 对应于式(I)的2-氧代乙酸酯的例子可以选自于由以下物质组成的组:2-氧代-2-苯基乙酸3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙酯、2-环己基-2-氧代乙酸3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-(4-(叔丁基)苯基)-2-甲基丙酯、2-环己基-2-氧代乙酸癸酯、2-氧代-2-苯基乙酸癸酯、2-环己基-2-氧代乙酸(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸1-(3,3-及5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-(3,3-及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-基)丙酯、2-氧代-2-苯基乙酸2,6-二甲基-5-庚烯酯、2-环己基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、3-甲基-2-氧代戊酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-氧代丙酸3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯、2-(4-乙酰基苯基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、(二环[2.2.1]庚-2-外-基)氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-环戊基-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、[4-(2-甲基-1,3-二氧戊环-2-基)苯基]氧代乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、3-甲基-2-氧代十五烷酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、3-甲基-2-氧代戊酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代丁酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代十六烷酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代戊酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-氧代丙酸3,7-二甲基-6-辛烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸4-(1,1-二甲基丙基)-1-环己基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-十二碳烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)乙酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-己烯基酯、2-氧代丙酸3-己烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸7-羟基-3,7-二甲基辛基酯、2-氧代-2-苯基乙酸[4-及3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-基]甲酯、2-环己基-2-氧代乙酸2-异丙基-5-甲基环己基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-异丙基-5-甲基环己基酯、2-环己基-2-氧代乙酸4-甲氧基苄基酯、2-氧代-2-苯基乙酸[4-及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-基]甲酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-甲基-5-苯基戊基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-甲基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯-1'-基)-4-戊烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2,6-壬二烯基酯、2-氧代-2-苯基乙酸3-壬烯基酯、2-环己基-2-氧代乙酸2-戊基-1-环戊基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-苯基丁-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸2-苯基乙酯、2-氧代丙酸2-苯基乙酯、2-氧代-2-苯基乙酸3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯基)-3-丁烯-2-基酯、2-氧代-2-苯基乙酸9-十一碳烯基酯或2-氧代-2-苯基乙酸10-十一碳烯基酯。

[0028] 在上述发明的所有方面,本发明的核-壳微胶囊可以在其它香料递送系统的存在下使用,特别是在其它非封装香料递送系统如W099/60990中所述的光敏感性2-氧代乙酸酯或其它光敏感性香料前体的存在下。

[0029] 如前所述,本发明所述的微胶囊的油相中可以进一步含有香料助成分以及当前用于香料中的溶剂和佐剂。

[0030] 对于本发明的目的,“香料”是指单一加香成分或为加香组合物形式的成分的混合物。“加香成分”此处应当理解为在加香组合制剂或组合物中用作活性成分以当施用于表面时赋予快感的化合物。换言之,欲被认为是加香成分的此类化合物必须为香料领域的技术人员公认为能够以积极或令人愉快的方式赋予或改变组合物或制品或表面的气味而非仅仅是具有气味。另外,该定义还指在包括不一定具有气味但是能够调节加香组合物、已加香的制品或表面的气味并由此改变用户对此种组合物、制品或表面的气味感知的化合物。

[0031] 概括地讲,这些加香成分属于各种化学分类,如醇类、内酯类、醛类、酮类、酯类、醚类、乙酸酯类、腈类、萜类化合物、含氮或含硫杂环化合物和精油,并且所述加香成分可以是天然来源的或合成来源的。此类加香成分的具体例子可以在当前的文献中例如在S.Arctander著的Perfume and Flavour Chemicals, Montclair N.J.(USA), 1969(及其以后的版本)中以及在大量涉及香料工业的专利和其它文献中找到。它们为加香消费品(即赋予消费品令人愉快的气味)领域的技术人员所众所周知。

[0032] “适合的溶剂”此处我们指的是从香料的角度实际上为中性(即不显著改变加香成分的感官性质)并且一般不与水混溶(即在水中的溶解度低于10%或甚至低于5%)的材料。在香料中常用的溶液如例如一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯、柠檬烯或其它萜烯、异构烷烃如以商标Isopar[®](来源:Exxon Chemical)公知的那些或乙二醇醚和乙二醇醚酯如以商标Dowanol[®](来源:Dow Chemical Company)公知的那些都是适合于本发明的目的的溶剂。

[0033] “香料佐剂”此处我们指的是能够赋予附加益处如颜色、化学稳定性等的成分。常用于加香基料中的佐剂的性质和类型是不能详尽的,但必需提及的是所述成分为本领域技术人员所众所周知。

[0034] 本发明的微胶囊的组分b)是可以通过多种方法获得的界面壳。

[0035] 根据本发明的某些实施方式,此种壳优选地通过由聚合诱导的相分离方法获得。在现有技术中描述了许多此种方法。这种方法可以例如基于氨基树脂,其是通过醛(例如甲醛、2,2-二甲氧基乙醛、乙二醛、乙醛酸或羟基乙醛及它们的混合物)与胺(即脲、苯并胍胺、甘脲,三聚氰胺、羟甲基三聚氰胺、甲基化羟甲基三聚氰胺、胍唑等以及它们的混合物)的缩聚作用产生的。适合的脲的例子是二羟甲基脲、甲基化二羟甲基脲、脲-间苯二酚以及它们的混合物。

[0036] 一些涉及通过氨基树脂(例如基于三聚氰胺的树脂)与醛的缩聚来封装香料的开创性文献的代表是K.Dietrich等人出版的那些文章,Acta Polymerica, 1989, 40卷,第243、325和683页,以及1990, 41卷,第91页。这些文章已经描述了影响依照现有技术方法制备此种核-壳微胶囊的各种参数,其在专利文献中做了进一步详细和示例性的描述。Wiggins Teape Group Limited的US4'396'670是专利文献的相关早期例子。此后,许多其它作者和创造者使得该领域的文献更加丰富,此处要覆盖所有出版的进展是不可能的,但是这种类

型的封装的常识是非常显著的。也解决于此种微胶囊的有用用途的最近相关出版物的代表是例如H.Y.Lee等人的文章, J. Microencapsulation, 2002, 19卷, 第559-569页, 国际专利公布W001/41915或S. Bône等人的文章, Chimia, 2011, 65卷, 第177-181页。

[0037] 醛与胺或氨基树脂的缩聚得到由称为热固性树脂的高度交联的树脂构成的壳或壁。适合于本发明所述的微胶囊的羟烷基化多胺涵盖单或多羟烷基化多胺的混合物, 其反过来可以部分地被具有1~6个亚甲基单元的醇烷基化, 并且还涵盖单或多羟甲基三聚氰胺和/或单或多羟甲基脲的预缩合物, 例如以商标Urac[®](来源: Cytec Technology Corp.)、Cymel[®](来源: Cytec Technology Corp.)、Urecoll[®]或Luracoll[®](来源: BASF)市售的那些。

[0038] 来自于单或多羟烷基化多胺的混合物的其它适合的氨基树脂可以通过醛(如2, 2-二甲氧基乙醛、乙二醛、二羟乙酸或羟基乙醛和它们的混合物)与胺的缩聚反应来得到。来自于与2, 2-二甲氧基乙醛的缩聚的多羟烷基化多胺的非限制性例子包含多[N-(2, 2-二甲氧基-1-羟基)]多胺, 单-和二-[N-(2, 2-二甲氧基)-1-羟基]脲, 单-、二-、三-和/或四-[N-(2, 2-二甲氧基)-1-羟基]三聚氰胺, 四-[N-(2, 2-二甲氧基)-1-羟基]甘脲或二-[N-(2, 2-二甲氧基)-1-羟基]苯并胍。来自于与乙二醛的缩聚的多羟烷基化多胺的非限制性例子包含多[N-(2-羟基乙醛)]多胺, 单-和二-[N-(2-羟基乙醛)]脲, 单-、二-、三-和/或四-[N-(2-羟基乙醛)]三聚氰胺, 四-[N-(2-羟基乙醛)]甘脲或二-[N-(2-羟基乙醛)]苯并胍。来自于与乙醛酸的缩聚的多羟烷基化多胺的非限制性例子包含多[N-(2-羟基乙酸)]多胺, 单-和双-[N-(2-羟基乙酸)]脲, 单-、二-、三-和/或四-[N-(2-羟基乙酸)]三聚氰胺, 四-[N-(2-羟基乙酸)]甘脲或二-[N-(2-羟基乙酸)]苯并胍。来自于与羟基乙醛的缩聚的多羟烷基化多胺的非限制性例子包含多[N-(乙烷-1, 2-二醇)]多胺, 单-和二-[N-(乙烷-1, 2-二醇)]脲, 单-、二-、三-和/或四-[N-(乙烷-1, 2-二醇)]三聚氰胺, 四-[N-(乙烷-1, 2-二醇)]甘脲和二-[N-(乙烷-1, 2-二醇)]苯并胍。

[0039] 根据本发明的一个实施方式, 核-壳微胶囊是通过界面聚合得到的, 其中核被封装于由氨基树脂、多胺或多元醇与至少一种多异氰酸酯反应形成的交联聚脲或聚氨酯壳或壁中。

[0040] 当使用多胺或氨基树脂时形成的是聚脲微胶囊壳或壁。特别有效的多胺是水溶性胍盐和/或胍和/或上述的氨基树脂。“水溶性胍盐”是指可溶于水并且是由胍与酸反应得到的盐。此种盐的一个例子是碳酸胍。

[0041] 在其中使用多元醇作为交联剂的情况下, 形成的是聚氨酯微胶囊壳或壁。作为多元醇, 优选丙三醇。

[0042] 使用多异氰酸酯与多胺或多元醇的特定比例是有利的。因此, 优选的, 对于每摩尔异氰酸酯基团, 存在1~10, 优选2~5摩尔的胺或醇基团。相应地, 添加过量的交联剂。

[0043] 多羟烷基化多胺壳或聚脲或聚氨酯壳的具体组成是获得释放与保留良好平衡的微胶囊的关键, 从而一旦将所述微胶囊置于织物、皮肤或头发上时, 实现令人满意的前香料随时间的缓慢且恒定的释放, 并最终为任何香味成分的缓慢且恒定的释放, 同时显示保留于产品基料中的香料的所需稳定性(例如有效地对抗消费品中表面活性剂对香料的萃取)。从上述提及的那些之中, 多羟烷基化多胺的选择或多胺或多元醇以及多异氰酸酯的选择能够微调胶囊的性质和稳定性。

[0044] 当多异氰酸酯化合物与氨基树脂、多胺或多元醇反应时, 任何多异氰酸都适合于

该反应,但是优选包含至少两个异氰酸酯基团或至少三个异氰酸酯基团的多异氰酸酯。低挥发性的聚异氰酸酯的分子是优选的,因为它们的毒性低。特别地,所述多异氰酸酯可以有利地选自由六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、异氟尔酮二异氰酸酯或苯二亚甲基二异氰酸酯的三聚体、或六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲或苯二亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的三聚体(以商品名**Takecate**[®]而公知,来源:Mitsui Chemicals)构成的组,甚至更优选其中的苯二亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的三聚体以及六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲。

[0045] 上述的由聚合诱导的相分离方法以及界面聚合方法基本上将乳液(由含有待封装的前香料的分散油相与连续的水相构成)转化为由壳包含的核构成的固体珠的分散体,壳的通透性取决于许多因素,包括交联的程度和/或壳的厚度。

[0046] 根据本发明的某些实施方式,通过相分离缩聚或通过界面聚合获得的微胶囊具有的壳厚度为10~1000nm,优选为20~500nm,甚至更优选25~350nm。作为例子,胶囊壳的厚度可以通过原子力显微镜(AFM)来确定。

[0047] 根据本发明的特定的实施方式,所述壳或微胶囊是扩散的(diffusive)。

[0048] 为了清楚起见,表述“扩散的”或类似在本发明中是指对于游离醛或酮(由微胶囊内部的式(I)的前香料在曝光后释放出的)是可渗透的,但是形成强烈限制或抑制式(I)的前香料扩散至微胶囊外部的有效屏障。

[0049] 替代地,如果通过将封装的式(I)的前香料暴露于光中而在微胶囊内部生成的游离加香醛或酮仅在摩擦和/或其它机械方法破坏微胶囊壳之后才释放时,所述壳或微胶囊也可以视为“非扩散的”。在此种情况下,使用本发明所述的封装的式(I)的前香料的目的是,在摩擦之后提供香料释放的爆发效应(胶囊中游离成分的蒸发与由光诱导的式(I)前香料的裂解所致的延长加香效应组合的结果)。

[0050] 因此,微胶囊的扩散性可以通过封装的式(I)前香料在曝光后释放的加香醛或酮的量与在相同条件下处理的等摩尔量未封装的式(I)前香料释放的加香醛或酮的量进行比较来确定。在此,例如,加香醛或酮的量可以通过感官分析或通过顶空进样来确定,并且其可以表示为(感知的)强度或顶空浓度。

[0051] 如果由封装的式(I)前香料释放的加香醛或酮的量等于或大于由未封装的式(I)前香料释放的加香醛或酮的量,那么认为该微胶囊是扩散的。类似地,如果由封装的式(I)前香料释放的加香醛或酮的量低于由未封装的式(I)前香料释放的量,那么认为该微胶囊是非扩散的。

[0052] 替代地,根据本发明的特定实施方式,所述壳或微胶囊是非扩散的。事实上,此种非扩散的微胶囊可以用来在摩擦后提供爆发效应,这是使用封装的纯成分或使用未封装的化合物(I)不能获得的。

[0053] 根据本发明特定的实施方式,可以使用本发明所述的微胶囊的混合物,其中一部分具有扩散的壳且另一部分具有非扩散的壳。

[0054] 在扩散壳或微胶囊的情况下,扩散性质可能与胶囊直径、以及壳的厚度和/或组成相关。例如,在微胶囊具有基于三聚氰胺的树脂的壳的情况下,获得的扩散微胶囊在分散体中的树脂浓度为约3.20wt%且直径为约11微米。

[0055] 在微胶囊具有聚脲的壳的情况下,例如获得的扩散微胶囊的壳厚度小于150nm;在这种情形下,所述壳由脂肪族异氰酸酯与作为唯一氨基化合物的碳酸胍构成。

[0056] 为了清楚起见,本发明中的表述“分散体”是指其中颗粒分散于不同组成的连续相中的体系,并且该术语具体地包含悬浮液或乳液。

[0057] 在聚合之前可以使用聚合物稳定剂以防止微胶囊凝聚,由此充当添加至用于形成壳的单体混合物中的保护胶体。为了清楚起见,上下文中的表述“稳定剂”或类似应当理解为本领域的通常含义,即,例如在消费品应用中或在微胶囊制备的过程中能够或加入以稳定系统(例如防止微胶囊的聚集或结块)的化合物。所述稳定剂的使用是本领域技术人员的标准知识。

[0058] 对于本发明的目的,所述稳定剂可以是离子型或非离子型表面活性剂或胶体稳定剂。此类稳定剂的确切性质是本领域技术人员众所周知的。作为非限制性的例子,可以列举下列稳定剂:非离子聚合物,如聚乙烯醇(Mowiol 18-88,来源:Fluka)、纤维素衍生物如羟乙基纤维素或羧甲基纤维素如AmbergumTM 1221(来源:Aqualon Hercules)、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷与聚乙烯或聚环氧丙烷的共聚物、丙烯酸烷基酯与N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物;离子型聚合物,如丙烯酰胺和丙烯酸的丙烯酸系共聚物如Alcapsol[®] 144(来源:Ciba),例如由其中丙烯酸含量为20~80%范围的丙烯酸和丙烯酰胺的混合物产生的酸/丙烯酰胺共聚物,酸性阴离子表面活性剂(例如十二烷基磺酸钠),携带有磺酸基的丙烯酸类共聚物(例如聚(苯乙烯磺酸)钠),以及乙烯基醚和马来酸酐的共聚物。

[0059] 如果欲通过界面聚合方法封装的前香料是疏水性的(例如辛醇/水分配系数的对数($\log P$)>1,优选>2),其将包含于水不混溶性相中,随后通过高剪切混合将该两相混合以形成水包油乳液。在这种乳液中,缩聚反应将在两相之间的界面上发生。因此,油滴将被由界面缩聚形成的微胶囊壳包围。

[0060] 已经发现聚脲或聚氨酯微胶囊非常适合于承载各种疏水性益处剂,如前香料。

[0061] 任选地,所述微胶囊可以覆盖有阳离子共聚物。所述阳离子聚合物能够部分或完全中和由微胶囊担负的负电荷,或甚至将带负电荷的微胶囊转化为带正电荷的微胶囊。为了达到这种效果,根据本发明,优选阳离子聚合物包含阳离子型聚丙烯酸酯和丙烯酰胺如Salcare[®] SC60(来源:BASF),阳离子型纤维素衍生物,如以商标Ucare[®](来源:Amerchol)市售的那些,以及以商标Jaguar[®](来源:Rhodia)市售的季铵化瓜尔豆胶。可以使用的其它阳离子化合物包括聚季铵盐化合物,它们都具有多个季铵基团,或聚合物物种,例如二烯丙基二甲基氯化铵/丙烯酰胺聚合物,如以商品名Merquat[®](来源:Nalco)市售的那些。

[0062] 本发明的微胶囊提供为通常具有20~55%固含量的含水浆料的形式,其中术语“固含量”是相对于微胶囊的总量而言的。替代地,可以通常已知的方式将所述浆料喷雾干燥以提供粉末产品。

[0063] 所述浆料可以含有配方助剂,如稳定剂和粘度控制的水胶体、生物杀伤剂以及视情况而定的甲醛清除剂。

[0064] 所述水相也可以有利地包含亲水性无机粒子,如二氧化硅粒子或氧化钛,从而调整微胶囊的密度。这样做,可以将微胶囊的密度调节至与欲将它们掺入的终产品的密度相同的值,由此所述微胶囊保持均匀地悬浮并分散于此类液体产品中。这对于加香微胶囊是特别有利的,因为加香成分的比重通常小于1g/ml。

[0065] 取决于在微胶囊形成期间施加到系统的混合剪切应力,微胶囊的平均尺寸可以是

1微米~100微米或甚至更大。最适合的尺寸范围及分布的选择取决于微胶囊的目标应用并且本领域技术人员根据该应用可以进行控制和调整。一般而言,本发明所述的微胶囊的平均尺寸为1微米~600微米,且更优选地为1~200微米。

[0066] 本发明的微胶囊的特征在于标称的壳与核质量比低于20%,优选低于10%且最优选低于7%,因此本发明提供了薄且脆的壳,其允许来源于前香料降解的香料分子的扩散。

[0067] 标称的壳与核质量比取决于用于制备微胶囊的氨基树脂或多胺或多元醇和/或多异氰酸酯的量(以及由此的胶囊的壳厚度)并且其对递送系统的性能具有强大影响。需要达到最佳值,以达到最大的胶囊稳定性和最佳的释放性能。本发明进一步提供了具体的例子。作为一个例子,标称的壳与核质量比可以为0.3~0.01,优选0.2~0.05,最优选0.15~0.06。

[0068] 本发明的微胶囊防止在应用配方中的存储期间前香料的过早溶剂分解(水解)并且一旦使用消费品进行处理时提高前香料在目标基底上的沉积。

[0069] 所述微胶囊可以原样使用以控制释放对光不稳定的前香料以及可能的香料助成分。

[0070] 另外,本发明的核-壳微胶囊可以有利地用在现代香料(即精细或功能香料)的所有领域,以积极地赋予或改变添加有所述发明的微胶囊的消费品的气味。

[0071] 因此,一种消费品也是本发明的一个目的,其包含:

[0072] i)作为加香成分的至少一种如上定义的本发明的微胶囊;和

[0073] ii)消费品基料。

[0074] 此种消费品可以是固体或液体产品。根据一个特定的实施方式,优选液体产品。

[0075] 为了清楚起见,“消费品”是指通常被加香的且预期传递至少一种加香效果的消费品,换言之其为己加香的消费品。

[0076] 为了清楚起见,“消费品基料”此处我们指的是可与加香成分相容且特别是与本发明所述的包含对光不稳定的式(I)的前香料并预期向应用有它的表面(例如皮肤、头发、织物或硬表面)递送令人愉快的气味的微胶囊相容的基料配方。换言之,本发明所述的己加香的消费品相应于所需的消费品(例如洗涤剂、织物柔软剂或空气清新剂)包含未加香的基料功能配方、例如和嗅觉有效量的本发明所述的微胶囊。不言而喻,此种消费品还可以含有未封装的香料,即游离形式的香料成分。

[0077] 消费品基料的构成的性质和类型在此处没有必要进行更详细的描述,其无论如何都不能详尽,本领域技术人员能够基于其常识以及根据所述产品的性质和期望的效果对它们进行选择。

[0078] 其中可以使用本发明所述的微胶囊的消费品的非限制性例子有利地包括香水,古龙水或须后水;织物护理产品,如液体或固体洗涤剂,织物柔软剂或清新剂,熨烫水,薄的纱织品或其它纸或纤维素基产品如尿布,和漂白剂或家用护理产品,包括窗户和厨房清洁剂;身体和头发护理产品(例如洗发水,着色剂,调理剂和发胶),化妆品制剂(例如面霜,身体除臭剂或止汗剂),或护肤品(例如香皂,淋浴或沐浴乳、油或露,或卫生产品);空气护理产品,如空气清新剂或“即用型”粉末空气清新剂;或家庭护理产品,如擦拭物、餐具洗涤剂或硬表面洗涤剂。

[0079] 如上所预期的,本发明的组合物可以有利地用来给消费品带来益处,例如其加香

效果。由于一些上述的挥发性的C₆₋₂₀加香醛和C₆₋₂₀加香酮也可以具有昆虫引诱剂或驱避剂、药物、杀菌剂、杀真菌剂或恶臭抵消性质,所以明显地本发明的微胶囊也可以在用于昆虫引诱剂或驱避剂、药物、杀菌剂、杀真菌剂或恶臭抵消目的的配方中。事实上,具有若干种其它性质的所述微胶囊使得其特别适合于这种目的。

[0080] 本发明所述的微胶囊可以掺入到各种前述消费品中的比例在宽数值范围内变化。这些数值取决于待加香制品的性质和期望的感官效果以及在给定消费品基料中的助成分的性质。典型地,消费品包含基于总消费品重量的约0.01重量%~约80重量%本发明所述的微胶囊。优选地,消费品包含约0.01%~约30%的微胶囊。更优选地,消费品包含约0.1%~约15%的微胶囊。

[0081] 其中可以掺入本发明的微胶囊的消费品基料的配方可以在与此种产品相关的大量文献中找到。这些配方在此处没有必要进行详细的描述,其无论如何都不能详尽。配制此种消费品的领域的技术人员基于其常识以及可用的文献完全能够选择适合的组分。特别地,此种配方的例子可以在相对此种产品有关的专利及专利申请中找到,例如在W02008/016684(第10~14页)、US2007/0202063(第[0044]~[0099]段)、W02007/062833(第26~44页)、W02007/062733(第22~40页)、W02005/054422(第4~9页)、EP1741775、GB2432843、GB2432850、GB2432851或GB2432852中。

[0082] 本发明的另一个目的是一种用于强化或延长表面上香料成分的特征香味的扩散效应的方法,其特征在于优选地在光的存在下,在易于允许相应对相关前香料(I)的至少一种醛和/或酮的释放的条件下,使用以下物质处理所述表面:

[0083] a)如上所定义的,含有至少一种式(I)的前香料化合物的本发明的微胶囊;

[0084] b)如上所定义的,包含a)的微胶囊的本发明的加香组合物;

[0085] 或

[0086] c)如上所定义的,包含a)的微胶囊的已加香的消费品。

[0087] 适合于此种处理的表面特别是织物、硬表面、头发或皮肤。

附图说明

[0088] 图1:由AFM测量的微胶囊A4、B4和C4的壳厚度随直径和聚脲浓度的变化。

[0089] 图2:在多功能表面清洁剂应用中,纯2-苯基乙醛或癸醛、分别由本发明所述的微胶囊A4或E10释放的2-苯基乙醛或癸醛、或者由相应现有技术2-氧代-2-苯基乙酸酯释放的2-苯基乙醛和癸醛的蒸发的动态顶空分析。

具体实施方式

[0090] 以下通过下列实施例以更加详细的方式描述了本发明,其中缩写具有本领域中的通常含义,温度用摄氏度(°C)表示。NMR光谱数据是在Bruker AMX360或400光谱仪上在CDCl₃中在360或400MHz对¹H且在90.6或100.6MHz对¹³C进行记录的,化学位移δ相对于作为标准的Si(CH₃)₄以ppm表示,耦合常数J表示为Hz(br.=宽峰)。如果未做其它说明,市售的试剂和溶剂未经进一步纯化而进行使用。反应是在N₂下在标准玻璃器皿中进行的。

[0091] 尽管对于一些化合物标示了具体的构象或构型,但是这并不意味着将这些化合物的使用限制为所述的异构体。根据本发明,所有可能的构象或构型异构体都预期具有类似

的效果。

[0092] 用于醛或酮的还原的通用方法

[0093] 在0℃,将香味醛或酮(约10g)的醚(75ml)溶液逐滴加入到搅拌中的LiAlH₄(1eq.)在醚(80~200ml)的悬浮液中。将反应混合物静置升温至室温,然后在回流下加热20~60min。然后冷却至0℃,用水猝灭剩余的LiAlH₄(并且在一些情况下,加入少量的NaOH(10%)和水)。观察到白色沉淀的形成将其滤去。用水洗涤有机相,干燥(Na₂SO₄)并浓缩得到所需的伯醇或仲醇。

[0094] (Z)-4-十二烷醇制备

[0095] 如上所述,由(Z)-4-十二烷醛得到10.00g(98%)的无色油状物。¹H-NMR(360MHz): δ 5.46-5.32(m,2H);3.65(t,J=6.5,2H);2.12(q,J=6.9,2H);2.03(q,J=6.6,2H);1.68(s,1H);1.63(quint.,J=6.9,2H);1.40-1.20(m,10H);0.88(t,J=6.7,3H)。

[0096] ¹³C-NMR(90.6MHz): δ 130.84(d);128.85(d);62.64(t);32.68(t);31.91(t);29.75(t);29.32(t);29.26(t);27.25(t);23.63(t);22.71(t);14.13(q)。

[0097] (±)-1-(3,3-以及5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-醇的制备

[0098] 如上所述,由(±)-1-(3,3-以及5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮的混合物(约1:3.5)得到9.99g(99%)两种异构体的混合物(约1:3.5)。

[0099] ¹H-NMR(360MHz,主要异构体): δ 5.91-5.76(m,1H);5.64-5.58(m,1H);5.07-4.93(m,2H);3.99(t,J=6.5,1H);2.97-1.95(m,4H);1.89-1.51(m,2H);1.36-1.28(m,2H);0.91(s,6H)。

[0100] ¹³C-NMR(90.6MHz,主要异构体): δ 138.67(s);138.52(d);121.82(d);114.66(t);76.00(d);37.32(t);33.90(t);30.07(t);28.79(s);28.41(q);27.92(q);22.90(t)。

[0101] ¹³C-NMR(90.6MHz,次要异构体): δ 137.26(s);133.69(d);121.82(d);114.66(t);76.04(d);37.44(t);33.95(t);31.54(s);30.17(q);29.79(q);23.48(t);19.75(t)。

[0102] (E)-和(Z)-9-十一碳烯-1-醇的制备

[0103] 如上所述,由(E)-和(Z)-9-十一碳烯醛(约1:1)得到10.02g(99%)两种异构体的混合物(约1:1)。

[0104] ¹H-NMR(360MHz): δ 5.49-5.32(m,2H);3.63(t,J=6.5,2H);2.09-1.91(m,2H);1.67-1.50(m,4H);1.44-1.23(m,11H)。

[0105] ¹³C-NMR(90.6MHz,(E)-异构体): δ 131.65(d);124.59(d);63.05(t);32.81(t);32.61(t);29.57(t);29.44(t);29.24(t);29.14(t);25.76(t);17.94(q)。

[0106] ¹³C-NMR(90.6MHz,(Z)-异构体): δ 130.86(d);123.66(d);63.05(t);32.81(t);29.62(t);29.54(t);29.51(t);29.44(t);26.84(t);25.76(t);12.75(q)。

[0107] (±)-[4-以及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-基]甲醇的制备

[0108] 如上所述,使用5.00g(26.0mmol)的(±)-4-以及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛在35ml醚中和0.49g(12.9mmol)的LiAlH₄在45ml醚中,进行1.5h,得到5.01g(99%)黄色油状的两种异构体的混合物(约7:3)。

[0109] ¹H-NMR(360MHz): δ 5.44-5.35(m,1H);5.14-5.06(m,1H);5.59-5.46(m,2H);2.18-1.90(m,8H);1.82-1.66(m,2H);1.68(s,3H);1.64和1.60(s,3H);1.34-1.12(m,1H)。

[0110] ¹³C-NMR(90.6MHz,主要异构体): δ 137.79(s);131.37(s);124.37(d);119.48(d);

67.81(t);37.72(t);36.38(d);28.24(t);27.82(t);26.49(t);25.70(t,q);17.69(q).

[0111] ^{13}C -NMR(90.6MHz,次要异构体): δ 136.59(s);131.37(s);124.37(d);120.70(d);67.91(t);37.90(t);36.86(d);31.40(t);26.49(t);25.70(q);25.25(t);24.72(t);17.69(q).

[0112] (±)-5-[4-以及5-(羟甲基)-1-环己烯-1-基]-2-甲基-2-戊醇的制备

[0113] 如上所述,由(±)-3-以及4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛得到10.33g(99%)无色油状的两种异构体的混合物(约4:1)。

[0114] ^1H -NMR(360MHz): δ 5.43-5.36(m,1H);3.57-3.44(m,2H);2.26-1.89(m,5H);1.88-1.62(m,3H);1.52-1.37(m,4H);1.34-1.14(m,1H);1.21(s,6H).

[0115] ^{13}C -NMR(90.6MHz,主要异构体): δ 137.67(s),119.76(d);71.03(s);67.59(t);43.54(t);38.04(t);36.33(d);29.17(q);28.24(t);27.64(t);25.67(t);22.42(t).

[0116] ^{13}C -NMR(90.6MHz,次要异构体): δ 136.49(s);120.94(s);71.03(s);65.85(s);43.44(t);38.19(t);36.72(d);31.09(t);29.21(q);25.24(t);24.62(t);22.34(t).

[0117] (±)-1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)-乙醇的制备

[0118] 在0℃,将(±)-1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)-1-乙酮(10.00g,38.7mmol)的醚(65ml)溶液在1小时期间逐滴加入到LiAlH₄(1.48g,39.0mmol)在醚(70ml)中的悬浮液中。将反应混合物静置升温至室温,然后加热回流1天。冷却到0℃后,加入更多的LiAlH₄(0.76g,19.5mmol)。再回流另外3天后,将混合物冷却至0℃,并且逐滴加入水。用水对有机相进行萃取,用Na₂SO₄干燥并且浓缩得到10.19g(99%)产物。

[0119] ^1H -NMR(360MHz): δ 7.43(d,J=3.2,1H);7.10(s,1H);5.10-5.01(m,1H);2.30(s,3H);1.93-1.75(m,1H);1.63(t,J=13.3,1H);1.46(t,J=6.1,3H);1.36(dt,J=13.5,2.4,1H);1.31(d,J=4.4,3H);1.30(s,3H);1.26和1.25(s,3H);1.06和1.04(s,3H);0.98(d,J=6.7,3H).

[0120] ^{13}C -NMR(90.6MHz): δ 144.89(s);142.74和142.67(s);140.92和140.85(s);131.45(s);128.85和128.79(d);122.49和122.39(d);67.02(d);43.78(t);37.40(s);34.60和34.53(d);34.22(s);32.47和32.37(q);32.10和32.07(q);28.70和28.46(q);24.99和24.93(q);23.84和23.74(q);18.70和16.83(q).

[0121] ((6S,7S)-3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)甲醇的制备

[0122] 在0℃,将10.00g(38.7mmol)的(6S,7S)-3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-甲醛在醚(50ml)和四氢呋喃(THF,15ml)中的溶液在45分钟期间逐滴加入到LiAlH₄(1.48g,39.0mmol)在醚(55ml)中的悬浮液中。将反应混合物静置升温至室温,然后加热回流1.5h。冷却至室温后,使用水(2ml)和NaOH(10%,2ml)猝灭剩余的LiAlH₄,并且加入水(6ml)。观察到白色沉淀的形成,将其滤去。加入醚,并且用水洗涤有机相,干燥(Na₂SO₄)并浓缩得到10.11g(定量的)产物。

[0123] ^1H -NMR(360MHz): δ 7.31(s,1H);7.14(s,1H);4.63(s,2H);2.31(s,3H);1.75(br.s,1H);1.63-1.51(m,2H);1.31(s,3H);1.30(s,3H);1.09(s,6H);0.99-0.93(m,6H).

[0124] ^{13}C -NMR(90.6MHz): δ 145.18(s);143.31(s);135.88(s);133.00(s);129.04(d);126.62(d);63.76(t);39.31(d);39.28(d);37.56(s);29.54(q);29.45(q);25.58(q);25.51(q);18.40(q);13.81(q).

[0125] 含有2-苯乙醛的参考聚脲微胶囊的制备(本发明范围外的微胶囊,仅用于比较目的制备)

[0126] 在一个烧杯中,混合2-苯乙醛(17.50g,146mmol)和多异氰酸酯(Desmodur[®] N100,来源:Bayer AG,1.17g,6.11mmol)得到黄色溶液。将该溶液加入到聚(乙烯醇)PVOH18-88(来源:Aldrich,0.5g)的水(49.5ml)溶液中,并且通过Ultra-Turrax(S25N18G)在6500rpm下搅拌4min制备乳液。通过光学显微镜检查控制液滴尺寸。将乳液转移到250ml反应器中并且在室温以350rpm搅拌。经历1小时,将碳酸胍(0.39g,4.36mmol)的水(1ml)溶液逐滴加入到该乳液中。经历1小时将反应混合物由室温升高至70℃,然后在70℃在350rpm下搅拌2h得到的微胶囊的白色分散体。

[0127] 根据W02011/161618中描述的程序验证了微胶囊分散体的稳定性。分散体随时间的质量损失是在50℃通过热重分析来测量的。在初步蒸发水后,观察到一般的曲线平稳段,为稳定的微胶囊。另一方面,如果质量持续降低,这意味着存在多孔壳和不稳定的微胶囊。2-苯乙醛的微胶囊的质量损失不稳定,由此说明这种微胶囊不能有效地将2-苯乙醛保留在它们的核中。相反,在下列实施例中制备的本发明的所有微胶囊是稳定的,如在热重分析中观察到的曲线平稳段的事实所示。

[0128] 实施例1

[0129] 式(I)的2-氧代乙酸酯衍生物的制备

[0130] 用于制备2-氧代-2-苯基乙酸酯的通用方法

[0131] 在冰浴上将苯甲酰甲酸(1eq.)、4-(二甲基氨基)吡啶(DMAP,0.1eq.)和对应于待释放的醛或酮的醇(10.00g,约1.7eq.)在二氯甲烷(50~100ml)中的溶液冷却,然后在15~30分钟期间逐滴加入N,N'-二环己基碳化二亚胺(DCC,约1.2eq.)在二氯甲烷(40ml)中的溶液。在0℃将反应混合物搅拌10min,然后在室温搅拌3~6h。将在反应中形成的沉淀物滤出并且将滤出液溶解于乙醚中,用水(3x)、HCl(10%,3x)和饱和NaHCO₃溶液(3x)洗涤。干燥(Na₂SO₄)有机层并且浓缩得到粗反应产物。

[0132] 2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯的制备

[0133] 在如上所述的通用方法中使用2-苯乙醇(5.00g,41.0mmol)。柱色谱分离(SiO₂,庚烷/醚8:2~7:3)得到5.52g(95%)黄色油状物。

[0134] ¹H-NMR(360MHz): δ 7.89-7.82(m,2H);7.66-7.58(m,1H);4.49-7.40(m,2H);7.36-7.20(m,5H);4.62(t,J=7.1,2H);3.08(t,J=6.9,2H).

[0135] ¹³C-NMR(90.6MHz): δ 186.28(s);163.72(s);136.96(s);134.87(d);132.32(s);130.02(d);129.01(d);128.85(d);128.68(d);126.86(d);66.40(t);34.93(t).

[0136] 2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-己烯基酯的制备

[0137] 在如上所述的通用方法中使用(Z)-3-己烯-1-醇(6.61g,50.0mmol,1.3eq.),在室温搅拌48小时。柱色谱分离(SiO₂,庚烷/醚7:3)得到8.04g(93%)黄色油状物。

[0138] ¹H-NMR(360MHz): δ 8.04-7.98(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.55-7.47(m,2H);5.61-5.51(m,1H);5.41-5.31(m,1H);4.39(t,J=6.9,2H);2.58-2.49(m,2H);2.12-2.01(m,2H);0.95(t,J=7.5,3H).

[0139] ¹³C-NMR(90.6MHz): δ 186.36(s);163.87(s);135.39(d);134.90(d);132.49(s);130.07(d);128.89(d);122.87(d);65.63(t);26.64(t);20.66(t);14.15(q).

[0140] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-甲基-5-苯基戊酯的制备

[0141] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚4:1,然后3:2)得到9.48g(94%)黄色油状物。

[0142] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.02-7.96(m,2H);7.68-7.61(m,1H);7.54-7.46(m,2H);7.29-7.22(m,2H);7.20-7.12(m,3H);4.50-4.36(m,2H);2.72-2.53(m,2H);1.95-1.82(m,1H);1.75-1.57(m,3H);1.57-1.44(m,1H);1.01(d,J=5.9,3H).

[0143] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.39(s);163.95(s);142.41(s);134.89(d);132.47(s);130.00(d);128.90(d);128.35(d);128.30(d);125.73(d);64.67(t);38.71(t);35.19(t);33.24(t);29.49(d);19.36(q).

[0144] 2-氧代-2-苯乙酸(1'R)-2-甲基-4-(2',2',3'-三甲基-3'-环戊烯-1'-基)-4-戊烯基酯的制备

[0145] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚9:1,然后1:1)得到9.35g(97%)的黄色油状物,为非对映异构体的混合物。

[0146] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.03-7.97(m,2H);7.69-7.61(m,1H);7.55-7.46(m,2H);5.29-5.23(m,1H);4.94(d,J=7.9,2H);4.36-4.21(m,1H);2.59-2.46(m,1H);2.40-2.12(m,4H);2.10-1.89(m,1H);1.58(s,3H);1.10-1.02(m,1H);1.05(s,3H);0.97(d,J=6.7,3H);0.74(s,3H).

[0147] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.45(s);186.38(s);164.09(s);164.02(s);147.34(s);147.24(s);146.92(s);146.78(s);134.87(d);132.49(s);129.98(d);128.90(d);121.56(d);121.49(d);112.80(t);112.71(t);70.85(t);70.34(t);55.62(d);55.12(d);47.80(s);47.72(s);41.18(t);41.09(t);34.17(t);34.08(t);31.04(d);26.91(q);20.96(q);17.47(q);16.49(q);12.81(q).

[0148] 2-氧代-2-苯乙酸(Z)-4-十二碳烯基酯的制备

[0149] 在如上所述的通用方法中使用(Z)-4-十二碳烯醇(10.41g,56.5mmol)。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚9:1)得到9.86g(93%)黄色油状物。

[0150] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.04-7.98(m,2H);7.79-7.62(m,1H);7.55-7.47(m,2H);5.49-5.29(m,2H);4.39(t,J=6.7,2H);2.18(q,J=7.3,2H);2.01(q,J=6.9,2H);1.89-1.79(m,2H);1.38-1.17(m,10H);0.87(t,J=6.7,3H).

[0151] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.38(s);163.95(s);134.89(d);132.51(s);131.67(d);130.02(d);128.90(d);127.56(d);65.73(t);31.86(t);29.67(t);29.27(t);29.22(t);28.43(t);27.25(t);23.41(t);22.67(t);14.12(q).

[0152] 2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-壬烯基酯的制备

[0153] 在如上所述的方法中,使用(Z)-3-壬烯醇(1.28g,9.0mmol,1.4eq.)在二氯甲烷(15ml)中和DCC在二氯甲烷(7ml)中在室温搅拌24h。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/乙酸乙酯9:1)得到1.21g(66%)浅黄色油状物。

[0154] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz): δ 8.04-7.98(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.54-7.47(m,2H);5.61-5.51(m,1H);5.44-5.34(m,1H);4.39(t,J=6.9,2H);2.58-2.50(m,2H);2.08-2.00(m,2H);1.39-1.20(m,6H);0.86(t,J=6.9,3H).

[0155] $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6MHz): δ 186.34(s);163.87(s);134.88(d);133.85(d);132.49(s);

130.06(d);128.87(d);123.38(d);65.62(t);31.45(t);29.19(t);27.32(t);26.74(t);22.53(t);14.02(q).

[0156] 2-氧代-2-苯乙酸(2E,6Z)-2,6-壬二烯基酯的制备

[0157] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO₂,庚烷/醚9:1,然后1:1)得到10.03g(90%)黄色油状物。

[0158] ¹H-NMR(360MHz):δ8.04-7.97(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.55-7.47(m,2H);5.98-5.86(m,1H);5.76-5.64(m,1H);5.47-5.26(m,2H);4.82(d,J=6.7,2H);2.21-2.09(m,4H);2.08-1.97(m,2H);0.95(t,J=7.5,3H).

[0159] ¹³C-NMR(90.6MHz):δ186.29(s);163.64(s);137.93(d);134.90(d);132.49(s,d);130.06(d);128.88(d);127.73(d);122.85(d);66.81(t);32.35(t);26.36(t);20.57(t);14.28(q).

[0160] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-2,6-二甲基-5-庚烯基酯的制备

[0161] 在如上所述的通用方法中,在室温搅拌1.5h。柱色谱分离(SiO₂,庚烷/醚4:1,然后1:1)得到9.63g(86%)黄色油状物。

[0162] ¹H-NMR(360MHz):δ8.03-7.97(m,2H);7.69-7.63(m,1H);7.55-7.48(m,2H);5.13-5.05(m,1H);4.29(ABX,J=10.7,5.9,1H);4.20(ABX,J=10.7,6.7,1H);2.12-1.90(m,3H);1.68(s,3H);1.60(s,3H);1.55-1.42(m,1H);1.32-1.18(m,1H);1.01(t,J=6.7,3H).

[0163] ¹³C-NMR(90.6MHz):δ186.53(s);164.14(s);134.88(d);132.53(s);131.92(s);130.00(d);128.92(d);124.00(d);70.91(t);33.23(t);32.14(d);25.72(q);25.21(t);17.68(q);16.73(q).

[0164] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-1-(3,3-及5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯基酯的制备

[0165] 如所述的通常方法。柱色谱分离(SiO₂,庚烷/醚4:1,然后1:1)得到7.69g(79%)黄色油状物,为两种异构体的混合物(约1:3.5)。

[0166] ¹H-NMR(360MHz,主要异构体):δ8.01-7.93(m,2H);7.69-7.61(m,1H);7.54-7.46(m,2H);5.89-5.75(m,2H);5.45(t,J=6.9,1H);5.10-4.94(m,2H);2.20-2.00(m,4H);2.00-1.70(m,2H);1.38-1.30(m,2H);0.93(s,3H);0.91(s,3H).

[0167] ¹³C-NMR(90.6MHz,主要异构体):δ186.73(s);163.60(s);137.24(d);134.80(d);133.55(s);132.53(s);129.95(d);128.85(d);126.10(d);115.49(t);80.44(d);37.34(t);34.90(t);31.41(t);29.64(t);28.82(s);28.76(q);27.37(q);22.97(t).

[0168] 2-氧代-2-苯乙酸癸酯的制备

[0169] 在如上所述的通用方法中,使用癸醇(32.50g,205.3mmol)在二氯甲烷(350ml)中和DCC在二氯甲烷(150ml)中在室温搅拌过夜。Kugelrohr蒸馏(以除去残留的癸醇)和反复柱色谱分离(SiO₂,庚烷/乙酸乙酯7:3)得到23.41g(67%)浅黄色油状物。

[0170] ¹H-NMR(400MHz):δ8.03-7.98(m,2H);7.69-7.63(m,1H);7.54-7.48(m,2H);4.39(t,J=6.8,2H);1.82-1.73(m,2H);1.47-1.19(m,14H);0.88(t,J=6.9,3H).

[0171] ¹³C-NMR(100.6MHz):δ186.50(s);164.02(s);134.87(d);132.55(s);130.02(d);128.89(d);66.41(t);31.88(t);29.50(t);29.47(t);29.29(t);29.17(t);28.48(t);25.80(t);22.67(t);14.11(q).

[0172] 2-氧代-2-苯乙酸(E)-和(Z)-9-十一碳烯基酯的制备

[0173] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚7:3)得到7.26g(70%)黄色油状物,为异构体的混合物。

[0174] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.05-7.98(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.56-7.47(m,2H);5.49-5.32(m,2H);4.39(t,J=6.7,2H);2.08-1.91(m,2H);1.83-1.56(m,3H);1.50-1.19(m,12H).

[0175] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz,(E)-异构体): δ 186.50(s);164.02(s);134.88(d);132.53(s);131.56(d);130.02(d);128.90(d);124.63(d);66.38(t);32.57(t);29.55(t);29.37(t);29.15(t);29.05(t);28.47(t);25.78(t);17.93(q).

[0176] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz,(Z)-异构体): δ 186.50(s);164.02(s);134.88(d);132.53(s);130.76(d);130.02(d);128.90(d);123.70(d);66.38(t);29.55(t);29.51(t);29.37(t);29.34(t);28.47(t);26.81(t);25.78(t);12.76(q).

[0177] 2-氧代-2-苯乙酸10-十一碳烯基酯的制备

[0178] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚7:3)得到9.37g(89%)黄色油状物。

[0179] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.01(d,J=7.1,2H);7.66(t,J=7.3,1H);7.51(t,J=7.7,2H);5.88-5.74(m,1H);5.03-4.89(m,2H);4.39(t,J=6.7,2H);2.09-1.98(m,2H);1.84-1.72(m,2H);1.47-1.24(m,12H).

[0180] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.50(s);164.02(s);139.17(d);134.88(d);132.52(s);130.03(d);128.90(d);114.16(t);66.39(t);33.80(t);29.40(t);29.37(t);29.15(t);29.08(t);28.91(t);28.47(t);25.78(t).

[0181] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙基酯的制备

[0182] 如上所述的通用方法,在室温搅拌22小时。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚9:1)得到8.15g(83%)黄色油状物。

[0183] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.04-7.97(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.55-7.47(m,2H);5.47-5.41(m,1H);4.37(t,J=6.7,2H);2.12-1.68(m,9H);1.33-1.07(m,2H);0.86(s,9H).

[0184] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.46(s);164.00(s);135.80(s);134.89(d);132.49(s);130.02(d);128.89(d);122.27(d);66.03(t);44.11(d);33.48(t);32.18(s);29.62(t);27.23(q);26.79(t);26.37(t);24.21(t).

[0185] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-7-羟基-3,7-二甲基辛酯的制备

[0186] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚1:1)得到9.25g(89%)黄色油状物。

[0187] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.03-7.98(m,2H);7.70-7.63(m,1H);7.55-7.48(m,2H);4.50-4.37(m,2H);1.89-1.77(m,1H);1.69-1.53(m,2H);1.50-1.17(m,7H);1.21(s,6H);0.96(d,J=6.3,3H).

[0188] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.46(s);163.99(s);134.92(d);132.46(s);130.01(d);128.91(d);70.93(s);64.80(t);44.02(t);37.27(t);35.27(t);29.75(d);29.31(q);29.21(q);21.56(t);19.44(q).

[0189] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-4-苯基丁-2-基酯的制备

[0190] 如上所述的通用方法。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚4:1)得到9.14g(81%)黄色油状物。

[0191] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.04-7.97(m, 2H); 7.70-7.62(m, 1H); 7.56-7.48(m, 2H); 7.32-7.25(m, 2H); 7.23-7.15(m, 3H); 5.29-5.18(m, 1H); 2.82-2.63(m, 2H); 2.17-2.04(m, 1H); 2.00-1.88(m, 1H); 1.43(d, $J=7.1$, 3H)。

[0192] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.64(s); 163.76(s); 140.95(s); 134.86(d); 132.50(s); 129.96(d); 128.93(s); 128.52(d); 128.35(d); 126.12(d); 73.34(d); 37.41(t); 31.63(t); 19.94(q)。

[0193] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-[4-以及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-基]甲酯的制备

[0194] 如上所述, 使用(±)-[4-以及3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-基]甲醇(4.40g, 22.7mmol, 约7:3)在二氯甲烷(30ml)中并且在室温搅拌2h。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚4:1)得到4.02g(94%)产物, 为异构体的混合物(约7:3)。

[0195] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.04-7.97(m, 2H); 7.70-7.62(m, 1H); 7.56-7.47(m, 2H); 5.45-5.35(m, 1H); 5.09(t, $J=6.9$, 1H); 4.33-4.27(m, 2H); 2.24-1.91(m, 8H); 1.91-1.74(m, 2H); 1.68(s, 3H); 1.60(s, 3H); 1.46-1.20(m, 1H)。

[0196] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 主要异构体): δ 186.48(s); 164.08(s); 137.75(s); 134.90(d); 131.47(s); 130.00(d); 128.92(d); 124.22(d); 118.83(d); 70.29(t); 37.61(t); 32.96(d); 31.27(t); 28.16(t); 26.40(t); 25.71(q); 25.60(t); 17.69(q)。

[0197] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 次要异构体): δ 186.48(s); 164.08(s); 135.91(s); 134.90(d); 132.51(s); 130.00(d); 128.92(d); 124.17(d); 120.64(d); 70.32(t); 37.72(t); 33.45(d); 27.43(t); 26.40(t); 25.71(q); 25.14(t); 24.30(t); 17.69(q)。

[0198] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-[4-以及3-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-基]甲酯的制备

[0199] 在如下所述的通用方法中, 使用(±)-5-[4-以及5-(羟基甲基)-1-环己烯-1-基]-2-甲基-2-戊醇(9.00g, 42.2mmol, 约4:1)在二氯甲烷(55ml)中得到11.51g(定量的)两种异构体的混合物(约4:1), 含有少量未反应的醇。

[0200] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 主要异构体): δ 186.49(s); 164.08(s); 137.68(s); 134.93(d); 132.45(s); 129.99(d); 128.93(d); 119.03(d); 70.96(s); 70.25(t); 43.49(t); 37.93(t); 32.96(d); 29.21(q); 28.11(t); 27.26(t); 25.55(t); 22.35(t)。

[0201] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 次要异构体): δ 186.49(s); 164.08(s); 135.83(s); 134.93(d); 132.45(s); 129.99(d); 128.93(d); 120.82(d); 70.99(s); 70.29(t); 43.53(t); 38.91(t); 33.40(d); 31.09(t); 29.25(q); 25.12(t); 24.25(t); 22.38(t)。

[0202] 2-氧代-2-苯乙酸3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-基)丙基酯的制备

[0203] 在如上所述的通用方法中, 使用3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茚-5-基)丙醇(6.00g, 29.0mmol, 约3:2)在二氯甲烷(36ml)中在室温搅拌20h。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚9:1)得到4.72g(88%)浅黄色油状物, 为区域异构体的混合物(约3:2)。

[0204] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.01(dd, $J=7.5, 1.2$, 2H); 7.66(dt, $J=7.5, 1.2$, 1H); 7.52(t, $J=7.9$, 2H); 7.14-6.94(m, 3H); 4.41(t, $J=6.5$, 2H); 2.89-2.80(m, 2H); 2.73(q, $J=7.7$,

2H); 2.16-2.05(m, 2H); 1.91(t, J=7.1, 2H); 1.24(s, 6H).

[0205] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 主要异构体): δ 186.42(s); 163.97(s); 153.00(s); 140.70(s); 138.54(s); 134.93(d); 132.48(s); 130.03(d); 128.92(d); 126.36(d); 124.45(d); 121.96(d); 65.66(t); 43.86(s); 41.58(t); 31.96(t); 30.31(t); 29.66(t); 28.58(q).

[0206] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 主要异构体): δ 186.42(s); 163.97(s); 150.57(s); 143.19(s); 138.76(s); 134.93(d); 132.48(s); 130.03(d); 128.92(d); 126.53(d); 124.52(d); 122.02(d); 65.66(t); 43.62(s); 41.52(t); 31.76(t); 30.19(t); 29.97(t); 28.64(q).

[0207] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)乙酯的制备

[0208] 在如上所述的通用方法中, 使用(±)-1-(3,5,5,6,8,8-六甲基-5,6,7,8-四氢-2-萘基)乙醇(9.55g, 36.7mmol)在二氯甲烷(50ml)中在室温搅拌18h。重复柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚4:1和95:5)得到5.68g(68%)无色油状物。

[0209] ^1H -NMR(360MHz): δ 7.96-7.89(m, 2H); 7.66-7.58(m, 1H); 7.46(t, J=7.7, 2H); 7.35(s, 1H); 7.14(s, 1H); 6.32(q, J=6.5, 1H); 2.39(s, 3H); 1.92-1.79(m, 1H); 1.72-1.56(m, 4H); 1.40-1.17(m, 10H); 1.06(d, J=2.8, 3H); 0.98(d, J=6.7, 3H).

[0210] ^{13}C -NMR(90.6MHz): δ 186.60(s); 163.48(s); 145.97(s); 142.87(s); 135.63(s); 134.79(d); 132.50(s); 131.92(s); 131.87(s); 129.99(d); 128.97(d); 128.85(d); 123.49(d); 123.39(d); 72.14(d); 43.67(t); 37.50(s); 34.53(d); 34.17(s); 32.43(q); 32.14(q); 32.03(q); 28.53(q); 24.99(q); 24.92(q); 21.34(q); 18.86(q); 16.82(q).

[0211] 2-氧代-2-苯乙酸((6S,7S)-3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)甲基酯的制备

[0212] 在如上所述的通用方法中, 在45min期间, 添加((6S,7S)-3,5,5,6,7,8,8-七甲基-5,6,7,8-四氢萘-2-基)甲醇(10.15g, 39.0mmol)和DCC在二氯甲烷(20ml)中的溶液, 并且在室温搅拌75h。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚4:1)得到8.09g(91%)产物。

[0213] ^1H -NMR(360MHz): δ 7.99-7.93(m, 2H); 7.66-7.59(m, 1H); 7.51-7.43(m, 2H); 7.37(s, 1H); 7.18(s, 1H); 5.40(s, 2H); 2.37(s, 3H); 1.64-1.51(m, 2H); 1.30(s, 6H); 1.08(s, 6H); 0.96(d, J=6.3, 6H).

[0214] ^{13}C -NMR(90.6MHz): δ 186.29(s); 163.92(s); 146.70(s); 143.56(s); 134.85(d); 133.98(s); 132.49(s); 129.97(d); 129.65(s); 129.24(d); 129.01(d); 128.85(d); 66.57(t); 39.20(d); 37.68(s); 37.51(s); 29.50(q); 29.38(q); 25.58(q); 25.46(q); 18.68(q); 13.80(q).

[0215] 2-氧代-2-苯乙酸(±)-3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-基酯的制备

[0216] 在如上所述的通用方法中, 使用(±)-3,5,6,6-四甲基-4-亚甲基庚-2-醇(6.16g, 33.4mmol, 几种双键异构体的主要异构体)在二氯甲烷(70ml)中。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚9:1)得到4.69g(80%)黄色油状物, 为几种异构体的混合物。

[0217] ^1H -NMR(360MHz): δ 8.03-7.93(m, 2H); 7.69-7.60(m, 1H); 7.55-7.45(m, 2H); 5.32-5.19(m, 1H); 5.04-4.87(m, 2H); 2.63-2.52(m, 1H); 2.09(q, J=7.3, 1H); 1.29(d, J=6.3, 3H); 1.09(d, J=7.1, 3H); 0.99(d, J=7.1, 3H); 0.89(s, 9H).

[0218] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 主要异构体): δ 186.56(s); 163.66(s); 154.48(s); 134.79(d);

132.59(s);129.98(d);128.88(d);111.21(t);76.08(d);49.37(d);46.05(d);34.23(s);27.66(q);16.66(q);14.50(q);12.49(q).

[0219] 2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯的制备

[0220] 在如上所述的通用方法中,在50min期间加入DCC。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚8:2)得到9.55g(93%)浅黄色油状物。

[0221] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.03-7.97(m,2H);7.69-7.61(m,1H);7.54-7.47(m,2H);5.48(dt,J=7.1,1.1,1H);5.14-5.02(m,1H);4.88(dd,J=7.3,1.0,2H);2.23-2.15(m,2H);2.15-2.06(m,2H);1.80(s,3H);1.67(s,3H);1.60(s,3H).

[0222] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.42(s);163.89(s);144.50(s);134.84(d);132.55(s);132.43(s);130.04(d);128.86(d);123.38(d);117.92(d);62.72(t);32.26(t);26.59(t);25.68(q);23.55(q);17.67(q).

[0223] 2-氧代-2-苯乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯的制备

[0224] 将2-氧代-2-苯乙酸乙酯(17.6g,99mmol)、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(18.5g,120mmol)和 NaOCH_3 (30%在甲醇,1.5ml)的环己烷(170ml)溶液加热回流72h。冷却到室温后,将反应混合物溶解于醚中,用水($\text{pH}\approx 7$)洗涤,干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚8:2)得到14.5g(52%)浅黄色油状物。

[0225] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 8.04-7.97(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.55-7.46(m,2H);5.52-5.54(m,1H);5.13-5.04(m,1H);4.91(d,J=7.2,2H);2.20-2.03(m,4H);1.78(s,3H);1.67(s,3H);1.60(s,3H).

[0226] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 186.46(s);163.90(s);144.40(s);134.85(d);132.58(s);132.03(s);130.04(d);128.87(d);123.55(d);117.07(d);63.00(t);39.56(t);26.24(t);25.68(q);17.70(q);16.63(q).

[0227] 2-氧代丙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯的制备

[0228] 将2-氧代丙酸(3.40g,38.6mmol)、DMAP(0.48g,3.9mmol)和(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(10.00g,64.8mmol)的二氯甲烷(90ml)溶液在冰浴中冷却,然后在30min期间加入DCC(9.18g,44.5mmol)的二氯甲烷(45ml)溶液。在0℃将反应混合物搅拌10min,然后在室温搅拌约5h。滤出反应中形成的沉淀物,并且将滤液溶解于乙醚,用水(3x)、HCl(10%,3x)、饱和 NaHCO_3 溶液(3x)和水洗涤。干燥(Na_2SO_4)有机层并且浓缩。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚4:1)得到4.68g(53%)浅黄色油状物。

[0229] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz): δ 5.44-5.36(m,1H);5.12-5.03(m,1H);4.77(d,J=7.1,2H);2.47(s,3H);2.16-2.00(m,4H);1.74(s,3H);1.68(s,3H);1.60(s,3H).

[0230] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz): δ 192.10(s);160.83(s);144.13(s);131.98(s);123.56(d);116.96(d);63.24(t);39.54(t);26.75(q);26.19(t);25.68(q);17.70(q);16.57(q).

[0231] 2-环己基-2-氧代乙酸(±)-(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲基酯的制备

[0232] 在0℃经过15min的时间,将草酰氯(10ml,116mmol)逐滴加入到搅拌的(±)-(2,4-二甲基环己-3-烯-1-基)甲醇(32.48g,233mmol,顺/反约4:1)的吡啶(270ml)溶液中。使溶液升温至室温并且在21h后倾入冷水中,使用二乙醚(2x)、 H_2SO_4 (10%)(2x)、 NaHCO_3 (饱和)和NaCl(饱和)萃取。将有机层干燥(Na_2SO_4)并且浓缩。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚8:2)得到32.85g(85%)的草酸(±)-二[(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲基]酯,为浅黄色油状物(顺

式/反式异构体约4:1的混合物)。

[0233] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, 主要异构体): δ 5.36-5.28(m, 1H); 4.21(dd, $J=7.5, 2.0$; 2H); 2.42-2.29(m, 1H); 2.17-2.05(m, 1H); 2.05-1.80(m, 2H); 1.68-1.38(m, 2H); 1.64(s, 3H); 0.88(d, $J=7.1$, 3H)。

[0234] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz, 次要异构体): δ 5.20-5.15(m, 1H); 4.39-4.14(m, 2H); 2.42-2.29(m, 1H); 2.17-2.05(m, 1H); 2.05-1.80(m, 2H); 1.68-1.38(m, 2H); 1.64(s, 3H); 1.02(d, $J=6.7$ Hz)。

[0235] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 主要异构体): δ 158.17(s); 133.05(s); 126.48(d); 68.62(t); 35.74(d); 30.57(d); 29.15(t); 23.47(q); 21.21(t); 15.67(q)。

[0236] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 次要异构体): δ 158.17(s); 133.05(s); 126.39(d); 69.62(t); 39.55(d); 32.03(d); 28.70(t); 24.67(t); 20.57(q); 15.67(q)。

[0237] 在 -78°C 下, 将由新蒸馏的1-溴环己烷(11.7g, 71.7mmol)和镁(1.9g, 78.2mmol)在THF(72ml)中制备的Grignard试剂逐滴加入到搅拌的草酸(±)-二[(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲基]酯(26.4g, 78.9mmol)的THF(180ml)溶液中。将混合物缓慢温热至 -10°C , 用 NH_4Cl (100ml)的饱和溶液猝灭。观察到白色沉淀的形成。使用醚(2x)和水(3x)萃取反应混合物, 使用 Na_2SO_4 干燥有机相。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚8:2)得到21.4g粗产物, 仍含有草酸二[(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)甲基]酯。在Lobar[®]柱(SiO_2 Merck Si60-C, 庚烷/醚9:1)上对0.5g粗产物进行MPLC, 最终得到0.22g纯产物, 为浅黄色油状物(顺式/反式异构体约4:1的混合物)。

[0238] $^1\text{H-NMR}$ (360MHz,): δ 5.35-5.29(m, 1H, 主要异构体); 5.21-5.15(m, 1H, 次要异构体); 4.35-4.12(m, 2H, 次要异构体); 4.18(dd, $J=7.7, 2.9$, 2H, 主要异构体); 3.06-2.93(m, 1H); 2.42-2.28(m, 1H); 2.16-2.04(m, 1H); 2.04-1.63(m, 10H); 1.64(s, 3H); 1.63-1.42(m, 2H); 1.42-1.14(m, 5H); 1.02(d, $J=6.7$, 3H, 次要异构体); 0.88(d, $J=6.7$, 3H, 主要异构体)。

[0239] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 主要异构体): δ 197.65(s); 162.34(s); 133.08(s); 126.51(d); 67.83(t); 46.44(d); 35.85(d); 30.60(d); 29.22(t); 27.42(t); 25.73(t); 25.29(t); 23.48(q); 21.27(t); 15.67(q)。

[0240] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.6MHz, 次要异构体): δ 197.65(s); 162.34(s); 133.08(s); 126.43(d); 68.75(t); 46.44(d); 39.66(d); 32.05(d); 28.75(t); 27.42(t); 25.73(t); 25.29(t); 24.79(t); 20.57(q); 15.67(q)。

[0241] 2-氧代-2-苯乙酸(1R,2S,5R)-2-异丙基-5-甲基环己基酯的制备

[0242] 在 0°C 经过15min的时间, 将草酰氯(6.11g, 48.1mmol)逐滴加入到搅拌的(-)-甲醇(15.00g, 96.0mmol)的吡啶(124ml)溶液中。使溶液升温至室温并且在24h后倒入到 H_2SO_4 (50%, 200ml)和冰中。加入醚(200ml)并且再次使用 H_2SO_4 (50%, 200ml)处理萃取的有机相, 使用饱和 NaCl 溶液和 NaHCO_3 的饱和溶液(2x)洗涤。将有机层干燥(Na_2SO_4)并浓缩。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚9:1)得到16.02g(91%)的草酸二((1R,2S,5R)-2-异丙基-5-甲基环己基)酯, 为无色油状物。

[0243] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz): δ 4.82(td, $J=10.9, 4.6$, 2H); 2.11-2.03(m, 2H); 1.94-1.84(m, 2H); 1.75-1.66(m, 4H); 1.58-1.45(m, 4H); 1.18-1.02(m, 4H); 0.97-0.84(m, 2H); 0.93(d, J

=6.7,6H);0.91(d,J=6.7,6H);0.79(d,J=6.7,6H).

[0244] ^{13}C -NMR(100.6MHz): δ 158.20(s);77.54(d);46.42(d);40.28(t);34.06(t);31.44(d);26.41(d);23.66(t);21.94(q);20.56(q);16.48(q).在-78℃,将由溴苯(2.36g,15.0mmol)和镁(0.39g,16.0mmol)在THF(25ml)中制备的Grignard试剂逐滴加入搅拌的草酸二((1R,2S,5R)-2-异丙基-5-甲基环己基)酯(5.00g,13.7mmol)的THF(25ml)溶液中。将混合物缓慢地温热至室温,使用 NH_4Cl 的饱和溶液(50ml)和冰猝灭。使用醚(2x)和水(2x)萃取反应混合物并且将有机相干燥(Na_2SO_4)。重复柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚9:1)得到1.28g(32%)纯产物,为浅黄色油状物。

[0245] ^1H -NMR(400MHz): δ 8.01-7.96(m,2H);7.69-7.62(m,1H);7.55-7.48(m,2H);5.01(td,J=11.0,4.6,1H);2.22-2.14(m,1H);2.01-1.91(m,1H);1.78-1.68(m,2H);1.64-1.48(m,2H);1.25-1.05(m,2H);0.98-0.83(m,1H);0.96(d,J=6.7,3H);0.91(d,J=7.2,3H);0.85(d,J=6.7,3H).

[0246] ^{13}C -NMR(90.6MHz): δ 186.80(s);163.91(s);134.78(d);132.61(s);129.91(d);128.91(d);76.98(d);46.86(d);40.66(t);34.09(t);31.56(d);26.20(d);23.39(t);21.97(q);20.67(q);16.18(q).

[0247] 替代地,该化合物也可以类似于上述的通用方法进行制备。

[0248] 2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸(R)-3,7-二甲基-6-辛烯基酯的制备

[0249] 在-78℃,将由1-溴-4-甲基环己烷(20.0g,0.11mol)和镁(2.9g,0.12mol)在THF(110ml)中制备的Grignard试剂逐滴加入到(在80min的期间)机械搅拌的草酸二乙酯(16.0g,0.11mol)的THF(250ml)溶液中。将混合物保持搅拌2h,然后缓慢升温至0℃。加入 NH_4Cl 的饱和溶液(100ml),并且观察到白色沉淀的形成。使用二乙醚(2x)萃取,用水洗涤,干燥(Na_2SO_4)并浓缩得到22.6g粗化合物。Kugelrohr蒸馏10g(100℃/2mbar)得到7.74g(76%)的2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸乙酯,为浅黄色油状物(顺式/反式异构体约1:3的混合物)。

[0250] ^1H -NMR(360MHz): δ 4.36(q,J=7.1,2H(次要异构体));4.32(q,J=7.1,2H(主要异构体));3.19-3.08(m,1H(次要异构体));2.96(tt,J=3.4,12.1,1H(主要异构体));1.99-1.75(m,4H);1.69-1.51(m,1H);1.45-1.15(m,3H);1.39(t,J=7.1,3H(次要异构体));1.37(t,J=7.1,3H(主要异构体));1.10-0.83(m,4H).

[0251] ^{13}C -NMR(90.6MHz,主要异构体): δ 197.71(s);161.90(s);62.20(t);46.26(d);34.08(t);32.03(d);27.59(t);22.42(q);14.05(q).

[0252] ^{13}C -NMR(90.6MHz,次要异构体): δ 198.28(s);162.59(s);62.08(t);43.81(d);30.99(t);30.33(d);24.39(t);20.66(q);13.94(q).

[0253] 使用水分离器,将2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸乙酯(5.0g,25mmol)、(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醇(4.74g,30mmol)和 NaOCH_3 (0.5ml,30%在甲醇中)的环己烷(50ml)的溶液加热回流2天。冷却至室温后,加入醚并且用 NaCl 的饱和溶液洗涤有机相,干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。柱色谱分离(SiO_2 ,庚烷/醚7:3和庚烷/醚95:5)得到1.16g(15%)无色油状的纯产物,为顺式/反式异构体的混合物(约1:3)。

[0254] ^1H -NMR(360MHz): δ 5.13-5.04(m,1H);4.36-4.22(m,2H);3.17-3.05(m,1H(次要异构体));2.94(tt,J=3.4,12.1,1H(主要异构体));2.10-1.86(m,4H);1.84-1.71(m,3H);

1.70-1.47(m, 3H); 1.68(s, 3H); 1.60(s, 3H); 1.44-1.14(m, 5H); 1.07-0.87(m, 7H).

[0255] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 主要异构体): δ 197.70(s); 162.03(s); 131.50(s); 124.38(d); 64.72(t); 46.34(d); 36.90(t); 35.20(t); 34.07(t); 32.02(d); 29.43(d); 27.54(t); 25.71(q); 25.36(t); 22.41(q); 19.34(q); 17.66(q).

[0256] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 次要异构体): δ 198.29(s); 162.77(s); 131.50(s); 124.38(d); 64.58(t); 43.84(d); 36.90(t); 35.20(t); 30.98(t); 30.36(d); 29.43(d); 25.71(q); 25.36(t); 24.38(t); 20.69(q); 19.34(q); 17.66(q).

[0257] 2-(4-甲基环己基)-2-氧代乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯的制备

[0258] 如在前述例子中所述, 使用(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(4.62g, 30mmol)。柱色谱分离(SiO_2 , 庚烷/醚8:2和庚烷/醚95:5)得到1.97g(26%)纯产物(顺/反异构体的混合物(约1:5))。

[0259] ^1H -NMR(360MHz): δ 5.45-5.36(m, 1H); 5.13-5.03(m, 1H); 4.80(d, $J=7.1$, 2H(次要异构体)); 4.76(d, $J=7.5$, 2H(主要异构体)); 3.16-3.08(m, 1H(次要异构体)); 2.95(tt, $J=3.4, 12.1$, 1H(主要异构体)); 2.18-2.00(m, 4H); 1.98-1.87(m, 2H); 1.84-1.50(m, 3H); 1.74(s, 3H); 1.68(s, 3H); 1.60(s, 3H); 1.48-1.16(m, 3H); 1.07-0.82(m, 1H); 0.90(d, $J=6.7$, 3H).

[0260] ^{13}C -NMR(90.6MHz, 主要异构体): δ 197.77(s); 161.93(s); 143.97(s); 131.97(s), 123.58(d), 117.13(d); 62.92(t); 46.35(d); 39.54(t); 34.09(t); 32.03(d); 27.57(t); 26.22(t); 25.68(q); 22.43(q); 17.69(q); 16.58(q).

[0261] 实施例2

[0262] 本发明所述的三聚氰胺-甲醛微胶囊的制备

[0263] 通用制备方法

[0264] 使用Urecol[®](Urecol[®] SMV: 醚化的三聚氰胺甲醛树脂, 具有约78.8%的非挥发物含量的水溶液, 来源: BASF)和胶体稳定剂(丙烯酸和丙烯酰胺的共聚物(20%重量, 来源: Aldrich))在水中通过Ultra-Turrax搅拌将式(I)的2-氧代乙酸酯对光不稳定的前香料乳化以获得浆料。该浆料是在界面中具有树脂的稳定的油/水乳液。将该混合物导入到反应器中并且以一般已知的方式加热以实现树脂的聚合与交联, 并由此在油滴的周围提供刚性的聚合物壳。为了从所有合成得到相同的微胶囊的大小, 将Ultra-Turrax的搅拌速度进行相应的调整。

[0265] 如此, 制备了本发明所述的一系列微胶囊, 如以下表I中所述的指定为字母A1~K1, 并且它们均包含作为前香料(I)的如实施例1中所述获得的2-氧代-2-苯乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯。

[0266] 对于A1~E1微胶囊的合成(Urecol[®]的量, 参见下表I), 搅拌速率为24000rpm, 而对于F1~K1微胶囊的合成(Urecol[®]的量, 参见下表), 使用12000rpm的搅拌速率。

[0267] 对于每个合成, 微胶囊通过zeta电势、尺寸分布以及由热重量分析(TGA)获得的残留固体百分比来表征。封装的前香料(I)相对于分散体的重量的百分比在43重量%~48重量%范围内变化, 得到待释放的(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛在20.8~23.0%之间变化。

[0268] 所测得的zeta电势是高负值的, 显示微胶囊的外表面是带负电荷的。

[0269] 相对于分散体的总重量所使用的树脂(Urecol[®])的量在6.20(在微胶囊“A1”中)

~0.35%重量(在微胶囊“K1”中)之间变化,如下:

[0270] 表I

[0271]

微胶囊	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1	J1	K1
分散体的 Urecol [®] 重量%	6.20	5.60	5.00	4.40	3.80	3.20	2.60	2.00	1.35	0.70	0.35
平均尺寸 (μm)	6	12	18	7	6	17	16	17	17	18	30

[0272] 除了变化的树脂浓度之外,所有其它合成参数都保持恒定。类似地,所有的微胶囊都制备为具有类似的尺寸以避免除了变化的Urecol[®]浓度之外的参数对壳厚度的影响。

[0273] 实施例3

[0274] 本发明所述的三聚氰胺-甲醛微胶囊的制备

[0275] 按照实施例2中所述的方法,以类似的方式制备了一系列本发明所述的微胶囊,指定为字母A2~J2,如下表II所述,并且它们均包含作为前香料(I)的实施例1中所述制备的2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙基酯。

[0276] 封装的前香料(I)相对于分散体的重量的百分比在43重量%~46重量%内变化,得到待释放的2-苯乙醛的百分比在18.7~20.1%之间变化。

[0277] 相对于分散体的总重量使用的树脂(Urecol[®])的量在6.20(在微胶囊“A2”中)~0.70%重量(在微胶囊“J2”中)之间变化,如下:

[0278] 表II

微胶囊	A2	F2	I2	J2
[0279] 分散体的 Urecol [®] 重量%	6.20	3.20	1.35	0.70
平均尺寸(μm)	10.5	10	15.6	18.5

[0280] 除了变化的树脂浓度之外,所有其它合成参数都保持恒定。类似地,所有的微胶囊都制备为具有类似的尺寸以避免除了变化的Urecol[®]浓度之外的参数对壳厚度的影响。

[0281] 实施例4

[0282] 本发明所述的三聚氰胺-甲醛微胶囊的制备

[0283] 按照实施例2中所述的方法,以类似的方式制备了一系列本发明所述的微胶囊,指定为字母A3~J3,如下表III所述,并且它们均包含作为前香料(I)的实施例1中所述制备的2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-己烯基酯。

[0284] 封装的前香料(I)相对于分散体的重量的百分比在43重量%~46重量%内变化,得到待释放的(Z)-3-己烯醛的百分比在16.6~17.8%之间变化。

[0285] 相对于分散体的总重量使用的树脂(Urecol[®])的量在6.20(在微胶囊“A3”中)~0.70%重量(在微胶囊“J3”中)之间变化,如下:

[0286] 表III

	微胶囊	A3	F3	I3	J3
[0287]	分散体的 Urecol [®] 重量%	6.20	3.20	1.35	0.70
	平均尺寸(μm)	8	12	12	12

[0288] 除了变化的树脂浓度之外,所有其它合成参数都保持恒定。类似地,所有的微胶囊都制备为具有类似的尺寸以避免除了变化的Urecol[®]浓度之外的参数对壳厚度的影响。

[0289] 实施例5

[0290] 掺入到消费品(织物柔软剂)中的本发明的微胶囊释放香料的动态顶空分析

[0291] 样品制备

[0292] 使用下列所述的通用方法,测试了实施例2~4中所述的几种微胶囊在织物柔软剂中释放3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛(柠檬醛)、2-苯乙醛或(Z)-3-己烯醛的能力。

[0293] 使用了具有如下最终组成的织物柔软剂:

[0294] Stepantex[®] VL90A(来源:Stepan) 16.5%重量

[0295] 氯化钙(10%水溶液) 0.6%重量

[0296] 水 82.9%重量

[0297] 在一个小瓶中,将对应总量0.026mmol前香料(I)的新制微胶囊的分散体加入到上述的织物柔软剂(1.8g)中。平行地,在另外两个小瓶中还制备了两个新制的织物柔软剂参照样品(各1.8g),其含有0.026mmol待释放的纯香味成分或0.026mmol来自现有技术(W099/60990)的对应非封装的式(I)前香料。

[0298] 均化后,将样品分散在具有600ml去离子冷自来水的烧杯中。在每种情况下,向每个烧杯中加入标准棉片(约12x12cm)并且手动搅拌3分钟,静置2分钟,然后用手将棉片拧干,并且称量以获得恒量的残留水。在暗处将棉片晾干24小时。

[0299] 曝光和动态顶空分析方法(无摩擦)

[0300] 然后在顶空采样室(约160ml内体积)、恒温在25℃且暴露在约200ml/min的恒定空气流下对棉片进行分析。空气通过活性炭过滤,并穿过NaCl饱和溶液送气以得到约75%的恒定湿度。为了测量,将分别具有本发明所述微胶囊的棉片和具有现有技术的前香料的棉片放入到顶空采样室中并且暴露在氙气灯(Heraeus Suntest CPS在约90000lux),而将具有对应香料原材料(对光无响应)的参照片放置在另一个顶空采样室中并且暴露于室内自然采光中。将顶空系统平衡15分钟,然后将蒸发的挥发物在干燥的Tenax[®]柱体(0.10g)上吸附10分钟。将暴露在氙气灯下的不同样品获得的结果总结在表IV中。

[0301] 表IV

[0302]

样品	顶空浓度(ng/l)
A1	149.1
B1	120.9
F1	147.5
I1	250.3
2-氧代-2-苯乙酸(<i>E</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯(WO 99/60990)	212.0
3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	16.0
A2	59.8
F2	113.7
I2	275.5
2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙基酯 (WO 99/60990)	62.4
2-苯乙醛	0.6
A3	134.0
F3	166.4
I3	57.3
2-氧代-2-苯乙酸(<i>Z</i>)-3-己烯基酯(WO 99/60990)	75.1
(<i>Z</i>)-3-己烯-1-醛	13.4

[0303] 如上所定义的扩散微胶囊一般获得相对于分散体具有约3.20%的树脂浓度且直径为10~12微米以用于释放2-苯乙醛和(*Z*)-3-己烯醛。对于较大的微胶囊和相应更厚的壳,扩散微胶囊获得具有约1.35%的树脂浓度以用于释放3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛。

[0304] 在所有情况下,发现含有前香料的微胶囊测量的顶空浓度都优选于具有对应香料原材料的参照样品的顶空浓度。另外,我们观察到随着用于制备微胶囊的Urecoll®的量的降低,释放的香味成分的量增加。这表明,存在用于制备扩散微胶囊的树脂的最佳量。这种量可取决于前香料分子的结构。例如,发现使用1.35%的Urecoll®制备并且释放3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的微胶囊I1(扩散的)是最好的递送系统,产生最高的顶空浓度,随后的是现有技术未封装的前香料和微胶囊A1(非扩散的),并且在一些数量级下,随后是微胶囊F1和B1(两者都为非扩散的)。在2-苯乙醛的情况下,发现的顺序是I2和F2(均为扩散的),然后是现有技术未封装的前香料,随后是A2(非扩散的)。(Z)-3-己烯醛的顶空浓度显示相对快速的释放。在这种情况下,F3(扩散的)是最好的递送系统,产生最高的顶空浓度,随后是未封装的前香料和微胶囊A3和I3(均为非扩散的)。

[0305] 考虑到所预期的微胶囊壳对可见光的不利透明度,我们已经出人意外地发现,式(I)的前香料向本发明所述的微胶囊中的封装导致了香味醛或酮的有效释放。在所有测试的情况下,发现了至少一种微胶囊是扩散的并且由此比现有技术未封装的前香料具有更好的性能。另外,使用在本申请中使用均为新制的微胶囊以及对应的未封装的前香料观察到了这种更好的性能。在这些条件下,未封装的前香料的过早的溶剂分解是不相关的,并且与熟化样品相比导致了前香料的更高性能。

[0306] 实施例6

[0307] 包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯以释放2-苯乙醛的本发明所述的聚脲微胶囊A4-I4的制备

[0308] 具有不同壳厚度和组成的微胶囊的制备

[0309] 通用步骤:在烧杯中,将多异氰酸酯(Desmodur[®] N100,来源:Bayer AG,和/或 Takenate[®] D-110N,来源:Mitsui Chemicals,表V)和茈-1-基三甲基氯化铵溶解于2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯(如在上述实施例1中得到的)中。将该有机相导入到聚(乙烯醇)PVOH18-88的水溶液(1wt%,来源:Aldrich)中。通过Ultra-Turrax搅拌(S25N10G)制备了乳液。光学显微镜检查法控制液滴尺寸。然后在室温将乳液导入到250ml反应器中并且使用锚状物在350rpm下搅拌。历经1小时,将碳酸脲和/或脲唑(表V,来源:Alfa Aesar)的水溶液逐滴加入到该乳液中。在1小时期间,将反应混合物由室温升温至70℃,然后在70℃维持2h得到白色分散体。

[0310] 表V:具有不同壳厚度的2-氧代-2-苯乙酯2-苯乙酯的聚脲微胶囊的组成。

[0311]

成分(wt%)	胶囊							
	A4	B4	C4	D4	E4	F4	G4	H4
Desmodur [®] N-100	1.66	0.82	2.54	2.67	0	1.76	1.76	0.84
Takenate [®] D-110N	0	0	0	0	5.18	0	0	1.71
2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙酯	24.62	24.54	25.06	39.99	38.78	26.10	26.11	25.11
茈-1-基三甲基氯化铵	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
碳酸脲	0.55	0.28	0.85	0.91	0.87	0.29	0.44	0.56
脲唑	0	0	0	0	0	0.32	0.16	0
PVOH 8-88	0.70	0.72	0.69	0.54	0.53	0.69	0.69	0.69
水	72.46	73.63	70.85	55.87	54.63	70.83	70.83	71.08
总计 (wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100
当量的树脂(%)	100	50	150	100	100	100	100	100

[0312] 注:微胶囊A4和D4具有相同的壳/油比,但是不同的油/水比。这种组成表明它们基于它们的尺寸具有相同的壳厚度,并因此预期具有类似的性质。

[0313] 包含模型香料和作为前香料释放2-苯乙醛的2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯的本发明所述的聚脲微胶囊I4的制备

[0314] 在一个烧杯中,将多异氰酸酯(Takenate[®] D-110N,5.36g,14.03mmol)和茈-1-基三甲基氯化铵(38.50mg,0.14mmol)溶解于模型香料(20.14g,表VI)和2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯(20.00g,79.00mmol)中得到溶液。通过Ultra-Turrax搅拌(S25N10G)在6500rpm下4min并最后在13500rpm下2min制备了有机相在PVOH18-88的水溶液(1wt%,54.90g)中的乳液。光学显微镜检查法控制液滴尺寸。然后在室温将乳液导入到250ml反应器中并且在

350rpm的速率下使用锚状物搅拌。历经1小时将碳酸胍(0.90g, 10.03mmol)的水(2ml)溶液逐滴加入到该乳液中。在1小期间,将该反应混合物从室温升高至70℃,然后在70℃保持2h得到白色分散体。

[0315] 表VI:模型香料的组成

成分	重量(g)
Romascone [®] (来源: Firmenich SA)	20
Verdox [®] (来源: International Flavors and Fragrances)	20
4-叔丁基-1-环己基乙酸酯(Dorisyl)	20
3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛	20
Salicynile TM (来源: Firmenich SA)	20

[0316] 聚脲微胶囊的壳厚度和壳组成对释放动力学的影响

[0317] 微胶囊A4、B4和C4的壳厚度的测量

[0318] 微胶囊的厚度和直径是通过AFM(在Nanoscope IV上, NS4-1, Digital Instruments)来确定的。将所述三种不同的微胶囊分散体(30mg)稀释在丙酮中并且沉积(5 μL)在云母片上,在室温风干24小时。然后将胶囊的单壳厚度估算为干倒坍塌胶囊的平坦区域的半高度。将壳厚度相对于每个样品的胶囊直径进行绘图(参见图1)。

[0319] 相对于壳厚度的释放动力学(无摩擦)

[0320] 在500rpm再然后在2000rpm下将微胶囊的每个样品进行离心得到两个群体,第一个集中在6微米,第二个集中在20微米。根据AFM测量,具有6微米直径的微胶囊应当具有薄壳,而具有20微米直径的胶囊应当具有厚壳。

[0321] 将分别使用100%、50%和150%当量树脂的微胶囊A4、B4和C4的三个样品进行处理。通过顶空分析确定胶囊的分散性。将微胶囊的分散体旋置在载玻片上并且在室温保持在暗处24小时。然后将一个载玻片导入到顶空采样室(约500ml内体积)中,并且暴露在200ml/min的恒定空气流中。空气通过活性炭过滤,并穿过NaCl饱和溶液送气以提供约75%的恒定湿度。将载玻片分别暴露在氙气灯(Heraeus Suntest CPS在约45000lux)下。每15分钟,将蒸发的挥发物在干燥的Tenax[®]柱体(0.10g)上吸附10分钟。通过将不同样品暴露于氙气灯下获得的结果总结于表VII中。

[0322] 表VII:在暴露于氙气灯40分钟后,由2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯(W099/60990)和微胶囊A4、B4和C4的分散体获得的2-苯乙醛的顶空浓度。

[0323]

在约 45000 lux 下 40 分钟后，2-苯乙醛的顶空浓度(ng/l)									
2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙酯 (WO99/60990)	含有 2-苯乙醛的参照聚脲微胶囊		微胶囊 A4		微胶囊 B4		微胶囊 C4		
	平均直径								
	6 μm	20 μm	6 μm	20 μm	6 μm	20 μm	6 μm	20 μm	
4311	9	20	5759	3204	5474	3461	2570	3001	

[0324] 发现,分别使用100%和50%当量的树脂制备的小微胶囊A4和B4(具有约6微米的直径)是扩散的,相反,使用150%当量树脂制备的微胶囊C4是非扩散的。另一方面,发现具有约20微米直径的所有微胶囊A4、B4和C4由于较厚的聚脲壳而是非扩散的。将由含有对应式(I)前香料的微胶囊A4、B4和C4释放的2-苯乙醛的顶空浓度与由含有2-苯乙醛的参照微胶囊(如上所述进行制备)测量的2-苯乙醛的顶空浓度进行比较,显示在曝光后,前者的性能比后者要好几个数量级。如上所述,含有2-苯乙醛的参照微胶囊是不稳定的且不是非扩散的(根据以上定义的标准)。显示,在放置在载玻片上后的前24小时期间蒸发了大部分的封装的2-苯乙醛。另外,发现含有2-苯乙醛的参照微胶囊比在相同条件下施用和分析的游离未封装的2-苯乙醛的效应更低,并产生143ng/l的顶空浓度。

[0325] 相对于壳组成的释放动力学

[0326] 根据如上所述的步骤还测量了相对于壳的组成的2-苯乙醛的顶空浓度。微胶囊E4是使用芳香族异氰酸酯(Takenate[®]D-110N)来制备的,而微胶囊F4是使用两种氨基化合物(碳酸胍和胍唑)的等摩尔混合物来制备的。将不同样品暴露于氙气灯后获得的结果总结在表VIII中。

[0327] 表VIII:在暴露于氙气灯40分钟后,由2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯(WO99/60990)和微胶囊E4和F4的分散体获得的2-苯乙醛的顶空浓度。

[0328]

在约 45000 lux 下 40 分钟后，2-苯乙醛的顶空浓度(ng/l)				
2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙酯 (WO 99/60990)	微胶囊 E4		微胶囊 F4	
	平均直径			
	6 μm	20 μm	6 μm	20 μm
4311	52	15	2763	123

[0328] 发现使用芳香族异氰酸酯制备的微胶囊E4是非扩散的(与未封装的参照比较,测量的2-苯乙醛的顶空浓度更低)。胍唑的添加显著地降低了微胶囊F4中的前香料(I)释放的2-苯乙醛的顶空浓度,特别是当微胶囊的直径由6微米增加到20微米时。

[0330] 此种非扩散的微胶囊可以用来提供在摩擦后的爆发效果,这使用封装的纯成分或使用未封闭的化合物(I)是无法获得的。

[0331] 实施例7

[0332] 包含作为前香料以释放(Z)-3-己烯醛的2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-己烯基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E5的制备

[0333] 按照实施例6中为微胶囊E4所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-己烯基酯(如上所述在实施例1中获得的)的本发明所述的微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate® D-110N (多异氰酸酯)	5.44	5.27
苄-1-基三甲基氯化铵	0.04	0.04
2-氧代-2-苯乙酸(Z)-3-己烯基酯	40.01	38.74
PVOH 18-88	0.55	0.53
碳酸脲	0.90	0.87
水	56.35	54.55
总计	103.29	100

[0334] 实施例8

[0335] 包含作为前香料以释放(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛(柠檬醛)的2-氧代-2-苯乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E6的制备

[0336] 按照在实施例6中为微胶囊E4所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯(如上所述在实施例1中获得的)的本发明所述的微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate® D-110N (多异氰酸酯)	5.36	5.19
苄-1-基三甲基氯化铵	0.04	0.04
2-氧代-2-苯乙酸(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯基酯	40.00	38.76
PVOH 18-88	0.55	0.53
碳酸脲	0.90	0.87
水	56.35	54.61
总计	103.20	100

[0337] 实施例9

[0338] 包含作为前香料以释放(±)-3-甲基-5-苯基戊醛(**Phenexal**®)的2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-甲基-5-苯基戊基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E7的制备

[0339] 按照在实施例6中为微胶囊E4所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-甲基-5-苯基戊基酯(如上所述在实施例1中获得的)的本发明所述的微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate® D-110N (多异氰酸酯)	5.35	5.19
苊-1-基三甲基氯化铵	0.04	0.04
2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-甲基-5-苯基戊基酯	40.00	38.76
PVOH 18-88	0.55	0.53
碳酸脲	0.90	0.87
水	56.35	54.61
总计	103.19	100

[0340] 实施例10

[0341] 包含作为前香料以释放(±)-3-(4-(叔丁基-1-环己烯-1-基)醛(**Mugoxal**®)的2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙酯的本发明所述的聚脲微胶囊E8的制备

[0342] 按照在实施例6中为微胶囊E4所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙酯(如上所述在实施例1中获得的)的本发明所述的微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate® D-110N (多异氰酸酯)	0.67	2.84
苊-1-基三甲基氯化铵	4.70×10^{-3}	0.02
2-氧代-2-苯乙酸(±)-3-(4-叔丁基-1-环己烯-1-基)丙酯	5.00	21.21
PVOH 18-88	0.17	0.72
碳酸脲	0.23	0.97
水	17.50	74.24
总计	23.57	100

[0343] 实施例11

[0344] 包含乙酸苄酯和作为前香料以释放(2S,5R)-2-异丙基-5-甲基环己酮(薄荷酮)的2-氧代-2-苯乙酸(1R,2S,5R)-2-异丙基-5-甲基环己基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E9的制备

[0345] 在一个烧杯中,将多异氰酸酯(Takenate® D-110N, 5.35g, 14.01mmol)和茈-1-基三甲基氯化铵(39.00mg, 0.15mmol)溶解在乙酸苄酯(32g, 213.00mmol)和2-氧代-2-苯乙酸(1R, 2S, 5R)-2-异丙基-5-甲基环己基酯(8.03g, 27.80mmol, 如上实施例1中制备)中得到溶液。通过Ultra-Turrax搅拌(S25N10G)在6500rpm下4min且最后在13500rpm下2min制备有机相在PV0H18-88(1wt%, 54.90g)的水溶液中的乳液。通过光学显微镜检查法控制液滴尺寸。然后在室温将乳液导入到250ml反应器中并且使用锚状物在350rpm的速度下搅拌。历经1小时,将碳酸胍(0.91g, 10.10mmol)的水(2mL)溶液逐滴加入到该乳液中。在1小时期间,将反应混合物从室温升温至70℃,然后在70℃保持2h以得到白色分散体。

[0346] 实施例12

[0347] 包含作为前香料以释放1-癸醛的2-氧代-2-苯乙酸癸酯的本发明所述的聚脲微胶囊E10的制备

[0348] 按照以上实施例11中为微胶囊E9所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸癸酯(如实施例1中所述制备的)的本发明所述的聚脲微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate® D-110N (多异氰酸酯)	2.34	3.03
茈-1-基三甲基氯化铵	0.02	0.03
乙酸苄酯	6.00	7.77
2-氧代-2-苯乙酸癸酯	17.50	22.65
PVOH 18-88	0.50	0.65
碳酸胍	0.40	0.52
水	50.50	65.35
总计	77.26	100

[0349] 实施例13

[0350] 包含作为前香料以释放(±)-2,6-二甲基-5-庚烯醛(甜瓜醛)的2-氧代-2-苯乙酸(±)-2,6-二甲基-5-庚烯基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E11的制备

[0351] 按照以上实施例11中为微胶囊E9所述的方法,以类似的方式,制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(±)-2,6-二甲基-5-庚烯基酯(如实施例1中所述制备的)的本发明所述的聚脲微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takenate [®] D-110N (多异氰酸酯)	0.94	1.27
苊-1-基三甲基氯化铵	7.20×10^{-3}	0.01
乙酸苺酯	4.00	5.40
2-氧代-2-苯乙酸(±)-2,6-二甲基-5-庚烯基酯	7.01	9.47
PVOH 18-88	0.60	0.81
碳酸胍	0.16	0.22
水	61.30	82.82
总计	74.02	100

[0352] 实施例14

[0353] 包含2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲醛和作为前香料以释放3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-5-基)丙醛的2-氧代-2-苯乙酸3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-5-基)丙基酯的制备

[0354] 在一个烧杯中,将多异氰酸酯(Takenate[®] D-110N, 1.34g, 3.50mmol)和苊-1-基三甲基氯化铵(10.30mg, 0.04mmol)溶解于2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯(8.23g, 36.40mmol)和2-氧代-2-苯乙酸3-(3,3-以及1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-5-基)丙基酯(2.01g, 5.98mmol)中得到溶液。通过Ultra-Turrax搅拌(S25N10G)在6500rpm下2min且最后在13500rpm下2min制备了有机相在PVOH18-88(1wt%, 57.00g)的水溶液中的乳液。光学显微镜检查法控制液滴尺寸。然后在室温将乳液导入到250ml反应器中并且使用锚状物在350rpm的速率下搅拌。在1小时期间,将碳酸胍(0.45g, 5.00mmol)的水(1ml)溶液逐滴加入到该乳液中。在1小时期间,将反应混合物从室温升温至70℃,然后在70℃保持2h得到白色分散体。

成分	重量(g)	wt%
Takenate [®] D-110N (多异氰酸酯)	1.34	1.91
苊-1-基三甲基氯化铵	10.30×10^{-3}	0.01
2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯	8.23	11.75
2-氧代-2-苯乙酸 3-(3,3-以及 1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-5-基)丙基酯	2.01	2.87
PVOH 18-88	0.57	0.81
碳酸胍	0.45	0.65
水	57.43	82.00
总计	70.04	100

[0355] 实施例15

[0356] 包含2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯和作为前香料以释放(E)-以及(Z)-9-十一碳烯醛(醛Supra)的2-氧代-2-苯乙酸(E)-以及(Z)-9-十一碳烯基酯的本发明所述的聚脲微胶囊E13的制备

[0357] 按照以上实施例14中为微胶囊E12所述的方法,以类似的方式制备了包含作为前香料的2-氧代-2-苯乙酸(E)-以及(Z)-9-十一碳烯基酯(如实施例1中所述制备的)的本发明所述的聚脲微胶囊。

成分	重量(g)	wt%
Takecate [®] D-110N (多异氰酸酯)	1.34	1.92
苊-1-基三甲基氯化铵	10.30×10^{-3}	0.01
2-(3-氧代-2-戊基环戊基)乙酸甲酯	8.23	11.79
2-氧代-2-苯乙酸(E)-以及(Z)-9-十一碳烯基酯	1.78	2.55
PVOH 18-88	0.57	0.82
碳酸脲	0.45	0.64
水	57.43	82.27
总计	69.81	100

[0358] 实施例16

[0359] 包含作为前香料以释放2-苯乙醛的2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙基酯的本发明所述的不含甲醛的三聚氰胺微胶囊A14和B14的制备

[0360] 低聚组合物的制备:

[0361] 在50ml的圆底烧瓶中,将乙二醛(40%w/w在水中,2.11g)、2,2-二甲氧基乙醛(60%w/w在水中,1.69g)、2-氧代乙酸(50%w/w在水中,0.72g)和1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺(1.11g)加入到软化水(1.90g)中。使用氢氧化钠(30%w/w在水中)将pH调整为9.0。在45℃将混合物加热25min以得到溶液(pH=6.6)。然后加入软化水(8.35g)并且将树脂搅拌5min。

[0362] 微胶囊的制备

[0363] 将低聚组合物的溶液溶解在Ambergum[™]1221的溶液中并且导入到存在胍唑(C₁₋₄二氨基化合物,0.98g)和软化水(32.5g,pH=9.00~9.50)的200ml反应器中。加入2-苯乙基2-氧代-2-苯乙酸和多异氰酸酯的溶液,并且使用Ultra-turrax在21500-24000rpm下乳化2min。使用甲酸(30%w/w在水中)将pH调节为5.00~5.50。在80℃将反应混合物加热4h,然后冷却至室温(pH=5.50~6.00)。使用氢氧化钠溶液(30wt%在水中)将微胶囊的浆料中和。

[0364]	胶囊	A14 (100%壳)	B14 (83%壳)
	低聚组合物(g)	16.9	16.9
	Takecate [®] D-110N (g)	2.65	2.65
	胍唑(g)	0.98	0.98
	2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙基酯(g)	33	40

[0365] 实施例17

[0366] 本发明的微胶囊的新样品在消费品(日霜)中释放加香成分的感官分析

[0367] 该测试是使用由相A-D配制且具有以下最终组成的标准日霜来进行的:

A	Arlacel [®] 985 (来源: Atlas Powder Company)	5.0%重量
	鲸蜡醇(来源: Sigma-Aldrich)	0.5%重量
	Tefose [®] 2561 (来源: Gattefossé SA)	4.0%重量
	Biolip P 90 (Squalan) (来源: Gattefossé SA)	1.0%重量
	矿物油 30-40 CPS (石蜡油)	2.0%重量
[0368]	石油膏(矿脂) (来源: Holler & Co. GmbH)	5.5%重量
B	水(去离子的)	76.2%重量
	丙二醇	5.0%重量
C	Nipaguard PO 5 (苯氧乙醇(和)吡罗克酮乙醇胺) (来源: Clariant)	0.6%重量
D	PNC 400 (卡波姆钠) (来源: 3V International)	0.2%重量

[0369] 日霜的制备

[0370] 将相A和B分别加热至70~75℃,然后将相A加入到相B中。施加真空并进行相混合,然后将混合物冷却至室温。在从65℃冷却至55℃的过程中(约15 min),将胶体磨(MZ型,并入有FrymaVME-120混合器且横向齿磨集组成)接通(0.4开)。在45~50℃加入相C(Nipaguard PO 5),并且混合物保持混合5 min,然后加入相D(PNC 400)。3 min后,将胶体磨接通(0.4开)并保持运行15 min。在室温下继续混合,在30℃再次接触磨15 min直至日霜变得均匀、有光泽且无疙瘩。最后,如果需要,将pH调至所需的值(例如,使用柠檬酸溶液)。

[0371] 实施例3中所述制备的三聚氰胺-甲醛扩散微胶囊I2释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0372] 将以上实施例3中所述的胶囊分散体I2 (0.24 g, 对应于0.05%的醛)加入到上述的日霜(99.76 g)。将日霜的不同样品(0.15 g)施用在闻香纸板(4.5cm x12cm)上。为每个样品准备三个闻香纸。将闻香纸在室温暗处存储3.5小时。将一个闻香纸保持在暗处而另两个暴露在365nm的光下1小时(使用UVP Upland UVL-28灯,365nm,8W)。

[0373] 由6~8位组员评估闻香纸的嗅觉强度,使用“0”(无气味)至“10”(非常强烈的气味)进行评分。确定了不同样品的下列平均强度:

[0374]	测试样品	在暗处 4.5h 后的 平均强度	在暗处 3.5h 并且暴露于 365 nm 的光 中 1 h 后的平均强度
	实施例 3 的 微胶囊 I2	4.3	6.6

[0375] 该评估显示在保持在暗处的样品和在365nm的光下暴露1h后的样品之间的强度存在显著差异。

[0376] 实施例6中所述制备的聚脲微胶囊D4和E4释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0377] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用微胶囊D4和E4的分散体(分别为0.22g和0.28g)(对应于0.05%的醛)制备并分析了在日霜(分别为99.78g和99.72g)中的样品。额外地摩擦暴露于光下的两个闻香纸之一。

[0378] 确定了不同样品的如下平均强度:

[0379]	测试样品	在暗处 4.5h 后 的平均强度	在暗处 3.5h 并且暴 露到 365 nm 的光下 1h 后的平均强度	在暗处 3.5h、暴露到 365 nm 的光下 1h 并 摩擦后的平均强度
	微胶囊 D4	1.7	4.0	4.3
	微胶囊 E4	2.9	1.5	4.8

[0380] 评估显示,在将保持在暗处的样品、暴露到365nm的光下1h后的样品和摩擦的新样品之间的强度存在显著差异。结果显示,微胶囊D4类似于A4对于生成的醛是扩散的,而非扩散微胶囊E4保留了相应的醛但没有防止其形成(如通过摩擦破坏胶囊之后所示)。

[0381] 摩擦后,非扩散的微胶囊E4提供(平均上)比扩散的微胶囊D4显著更强烈的效果,由此显示出使用本发明的扩散和非扩散微胶囊的混合的实际益处。

[0382] 实施例7所述的聚脲微胶囊E5释放加香成分((Z)-3-己烯醛)的感官分析

[0383] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例7所述的微胶囊E5的分散体(0.30g,对应于0.05%的醛)制备和分析了在日霜(99.70g)中的样品,并且在室温在暗处存储3.3h。

[0384] 确定了不同样品的以下平均强度:

[0385]

测试样品	在暗处中 4.3 h 后的平均强度	在暗处 3.3 h 并且暴露 于 365 nm 的光下 1 h 后的平均强度	在暗处 3.3 h、暴露在 365 nm 的光下 1 h 并且摩擦后的平 均强度
实施例 7 的 微胶囊 E5	0.9	2.1	3.9

[0386] 评估显示,在保持在暗处的样品、暴露在365nm的光下1h的样品和摩擦的新样品之间的强度存在显著差异。和微胶囊E4相比,结果显示微胶囊E5对于生成的醛是略微扩散的。

[0387] 实施例8中所述的聚脲微胶囊E6释放加香成分(柠檬醛)的感官分析

[0388] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例8中所述的微胶囊E6的分散体(0.23g,对应于0.05%的醛)制备和分析了在日霜(99.77g)中的样品。

[0389] 确定了各不同样品的如下平均强度:

[0390]	测试样品	在暗处中 4.5h 后的平均强度	在暗处 3.5 h 并且在 365 nm 的光下暴露 1 h 后的平均强度	在暗处 3.5 h 在 365 nm 的光下暴露 1 h 并且摩擦后的平均强度
	实施例 8 的微胶囊 E6	2.3	1.2	6.4

[0391] 该评估显示,在保持在暗处的样品、在365nm的光下暴露1h的样品和摩擦的新样品之间的强度存在显著差异。结果显示非扩散的微胶囊E6保留了相应的醛但没有防止其形成(如通过摩擦破坏胶囊后所示的)。

[0392] 实施例10中所述的聚脲微胶囊E8释放加香成分(**Mugoxal[®]**)的感官分析

[0393] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例10中所述的微胶囊E8的分散体(0.59g,对应于0.05%的醛)制备和分散了在日霜(99.41g)中的样品。

[0394] 确定了不同样品的如下平均强度:

[0395]	测试样品	在暗处中 3.75 h 的后平均强度	在暗处 2.75 h 并且暴露在 365 nm 的光下 1 h 后的平均强度	在暗处 2.75 h、暴露在 365 nm 的光下 1 h 并且摩擦后的平均强度
	实施例 10 的微胶囊 E8	1.2	2.2	3.3

[0396] 评估显示,在保持在暗处的样品、在365nm的光下暴露1h的样品和摩擦的新样品之间的强度存在显著差异。结果显示,微胶囊E8对于生成的醛是略微扩散的。

[0397] 实施例16中所述的不含甲醛的三聚氰胺微胶囊B14释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0398] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例16中所述的微胶囊B14的分散体(0.25g,对应于0.05%的醛)制备和分散了在日霜(99.75g)中的样品。

[0399] 确定了不同样品的如下平均强度:

[0400]	测试样品	在暗处 4.5 小时后的平均强度	在暗处 3.5 h 并且在 365 nm 的光下暴露 1 h 后的平均强度	在暗处 3.3 h、在 365 nm 的光下暴露 1 h 并且摩擦后的平均强度
	实施例 14 的微胶囊 B14	1.5	2.0	4.6

[0401] 评估显示,在保持在暗处的样品、在365nm的光下暴露1h的样品和摩擦的新样品之间的强度存在显著差异。结果显示,微胶囊B14对于生成的醛是略微扩散的。

[0402] 实施例18

[0403] 本发明的微胶囊的陈化样品在消费品(日霜)中释放加香成分的感官分析

[0404] 实施例3中所述的扩散微胶囊I2释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0405] 该测试是使用以上实施例17中所述的标准日霜基料来进行的。

[0406] 将以上实施例3中所述的胶囊分散体I2(0.24g,对应于0.05%的醛)加入到日霜(99.76g)中。将样品在3℃的冰箱中存储三个月和在45℃的烘箱中存储三个月。

[0407] 将日霜的不同样品(0.15g)施用到两个闻香纸板(4.5cm x12cm)上。一个闻香纸在暗处(在室温)存储1h,另一个闻香纸在365nm的光下暴露1h(使用UVP Upland UVL-28灯,365nm,8W)。由5~14位组员评估闻香纸的嗅觉强度,使用“0”(无气味)至“10”(非常强烈的气味)进行评分。确定了不同样品的如下平均强度:

[0408]	测试样品	在暗处 1h 后的 平均强度	在 365 nm 的光下 暴露 1 h 后的平均强度
	实施例 3 的微胶囊 I2 在 3°C3 个月	3.6	5.7
	实施例 3 的微胶囊 I2 在 45°C3 个月	2.5	3.1

[0409] 该评估显示,当将保持在暗处的样品与在365nm的光下暴露1h的样品以及与在3℃存储的样品进行比较时,在强度上存在显著差异。

[0410] 对于保持在45℃的样品,在闻香纸之间未观察到显著嗅觉差异。实施例3的微胶囊I2在日霜应用中不是嗅觉稳定的。

[0411] 实施例6中所述的微胶囊D4释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0412] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例6中所述的微胶囊D4的分散体(0.22g,对应于0.05%的醛)制备和分析了在日霜(99.78g)中的样品。

[0413] 确定了不同样品的如下平均强度:

[0414]	测试样品	在暗处 4.5 小时后的 平均强度	在暗处 3.5 h 并且在 365 nm 的光下暴露 1 h 后的平均强度	在暗处 3.5 h、在 365 nm 的光下暴露 1 h 并 且摩擦后的平均强度
	微胶囊 D4 在 3°C1 个月	2.9	3.9	5.9
	微胶囊 D4 在 45°C1 个月	2.8	1.4	3.4
	2-氧代-2-苯乙酸 2-苯乙酯 (WO 99/60990) 在 45°C1 个月	2.5	2.8	2.8

[0415] 该评估显示,当将保持在暗处的样品与在365nm的光下暴露1h的样品以及与在3℃存储的样品进行比较时,在强度上存在显著差异。

[0416] 对于保持在45℃的样品,在闻香纸之间未观察到显著嗅觉差异。实施例6的微胶囊D4在日霜应用中不是嗅觉稳定的,但尽管如此它们在摩擦之后能够进行运转,由此说明在这些条件下至少部分对光不稳定的前香料被稳定化以防水解。

[0417] 实施例6中所述的微胶囊E4释放加香成分(2-苯乙醛)的感官分析

[0418] 按照以上为微胶囊I2所述的,使用实施例6中所述的微胶囊E4的分散体(0.28g,对应于0.05%的醛)制备和分析了在日霜(99.72g)中的样品。将样品在3℃的冰箱中存储一个月以及在45℃的烘箱中存储一个月。

[0419] 确定了不同样品的如下平均强度:

[0420]	测试样品	在暗处 4.5h 后的平均强度	在暗处 3.5 h 并且在 365 nm 的光下暴露 1 h 后的平均强度	在暗处 3.5 h、在 365 nm 的光下暴露 1 h 并且摩擦后的平均强度
	微胶囊 E4 在 3°C 1 个月	2.4	2.9	5.4
	微胶囊 E4 在 45°C 1 个月	2.8	2.4	3.6

[0421] 该评估显示,当将保持在暗处的样品与在365nm的光下暴露1h的样品以及与在3℃存储的样品进行比较时,在强度上存在显著差异。

[0422] 对于保持在45℃的样品,在闻香纸之间未观察到显著嗅觉差异。实施例6的微胶囊E4在日霜应用中不是嗅觉稳定的,但尽管如此它们在摩擦之后能够进行运转,由此说明在这些条件下至少部分对光不稳定的前香料被稳定化以防水解。

[0423] 实施例19

[0424] 掺入到消费品(通用表面清洁剂)的本发明所述的微胶囊释放的香料的动态顶空分析

[0425] 样品制备

[0426] 已经在通用清洁剂(APC)中测试了本发明的微胶囊作为加香成分的用途。

[0427] 制备了具有如下最终组成的APC基料:

	Neodol® 91-8 (来源: Shell Chemicals)	5.0%重量
	Marlon® A 375 (来源: Hüls AG)	4.0%重量
[0428]	枯烯磺酸钠	2.0%重量
	Kathon® CG (来源: Rohm and Haas)	0.2%重量
	水	88.8%重量

[0429] 为了测量,使用如实施例6中制备的并且离心以获得具有约10.1(±2.0)μm的平均胶囊直径的级分的微胶囊A4。类似地,在第二个实验中使用实施例12所述制备的微胶囊E10。

[0430] 将APC(1ml)加入到新制的微胶囊A4或E10的分散体中(相对于待释放的香料的总量各为0.012mmol)。然后添加软化水(9ml)以稀释该样品。以相同的方式,制备了含有2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯或2-氧代-2-苯乙酸癸酯(作为来自于相应现有技术的未封装的式(I)前香料(W099/60990,如实施例1中所述获得))或未修饰的2-苯乙醛或癸醛(各0.012mmol)的参照样品。然后通过仔细移液样品(0.75ml)至基板的表面而将样品作为膜沉

积在多孔陶瓷板(约5x10cm)上。然后将样品盖上结晶皿(21)并且在室温暴露于环境室内采光中。

[0431] 曝光以及动态顶空分析方法

[0432] 24小时之后,将陶瓷板各自放置在顶空采样室(约625ml)中。将具有微胶囊A4、E10、2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯或2-氧代-2-苯乙酸癸酯的样品分别暴露于氙气灯(Heraeus Suntest CPS,在约90000lux)中,而将具有游离2-苯乙醛或游离癸醛的样品暴露于室内采光中。使约200ml/min的恒定空气流流经样品。空气通过活性炭过滤并穿过NaCl饱和溶液送气(以确保约75%的恒定空气湿度)。在本实验装置中,顶空采样室没有被恒温并且在测量过程中观察到温度的增加。使顶空系统平衡15分钟,然后在干净的Tenax[®]柱体上将挥发物吸附10分钟,然后在废柱体上吸附20分钟。然后连续4次,在干燥柱体上吸附10分钟并且在废柱体上吸附20分钟。然后在耦合至装备有HP1毛细管柱(30m,i.d.0.32mm,膜0.25 μ m)和FID检测器的Agilent7890A气相色谱仪的Perkin Elmer TurboMatrix ATD解吸塔上对柱体进行解吸。通过气相色谱(GC)使用以60 $^{\circ}$ C为起始然后以15 $^{\circ}$ C/min升温至130 $^{\circ}$ C再然后以40 $^{\circ}$ C/min升温到220 $^{\circ}$ C的两步温度梯度分析挥发物。通过使用5~7个在乙醇中不同的2-苯乙醛或癸醛浓度的外标校正来获得顶空浓度(单位:ng/l空气)。将0.2 μ l的不同校正溶液注入到Tenax[®]柱体上(各三次),立即在与由顶空采样相同的条件下进行解吸。测量均重复两次。获得的2-苯乙醛和癸醛的结果总结于图2中。

[0433] 如从图2a中可以看到,本发明的微胶囊A4比游离参照醛或由现有技术2-氧代-2-苯乙酸2-苯乙酯释放的游离参照醛具有更好的性能。因此可以认为微胶囊A4是扩散的(根据如上定义的标准)。在25分钟后,与具有游离醛的相应参照样品相比,在具有微胶囊A4的样品上方测量到多近150倍的2-苯乙醛,并且与现有技术前香料相比多近2倍。在145分钟之后,从具有微胶囊的样品蒸发出的2-苯乙醛仍比参照多约25倍,且比现有技术前香料多约1.4倍。

[0434] 图2b显示,本发明的微胶囊E10比游离醛的性能更好,且比由现有技术2-氧代-2-苯乙酸癸酯释放的醛略差。因此可以认为微胶囊E10是非扩散的。

通过AFM测量的微胶囊A4、B4和C4的壳厚随直径和聚脲浓度的变化。

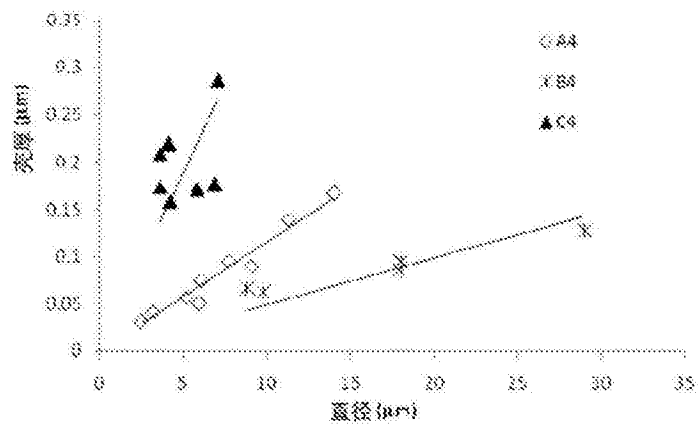


图1

在通用表面清洁剂应用中，纯香味醛（—x—）、或本发明所述的微胶囊A4或E10释放的香味醛（—●—）、或相应现有技术前香料释放的香味醛（—□—）的蒸发的动态顶空分析。

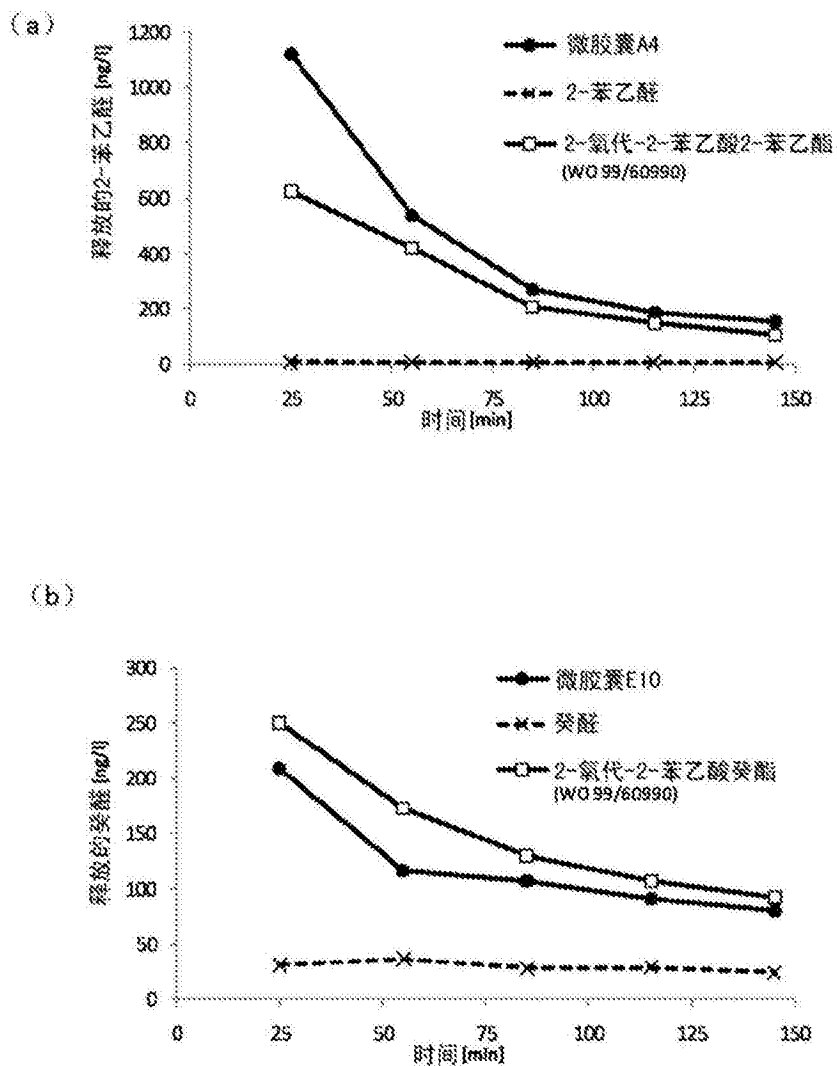


图2