

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480033031.1

[51] Int. Cl.

A61L 9/00 (2006.01)

A61L 9/12 (2006.01)

A61L 9/04 (2006.01)

A01M 1/20 (2006.01)

A01M 13/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 12 月 13 日

[11] 公开号 CN 1878572A

[22] 申请日 2004.10.28

[21] 申请号 200480033031.1

[30] 优先权

[32] 2003.11.10 [33] US [31] 60/518,842

[86] 国际申请 PCT/CH2004/000647 2004.10.28

[87] 国际公布 WO2005/044318 英 2005.5.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.10

[71] 申请人 吉万奥丹股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

[72] 发明人 T·麦吉 R·P·斯加拉梅拉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

散布装置

[57] 摘要

一种用于将挥发性液体如芳香剂或杀虫剂从储存器中散布至大气环境中的装置，至大气环境的转移至少部分地借助具有外部毛细通道的转移构件来实现。挥发性液体是：其中物质的至少 30wt% 具有最大 175 的分子量，并且其的表面张力小于 40 达因/cm。转移构件是表面能小于 45 达因/cm 的塑料材料。这种组合允许特别有效的散布。

1、一种适合将挥发性液体从储存器中散布至大气环境中的装置，至大气环境的转移至少部分地借助具有外部毛细通道的转移构件来实现，其特征在于：

(a) 含有挥发性液体的物质的至少 30wt%具有最大 175 的分子量，并且挥发性液体的表面张力小于 40 达因/cm；和

(b) 转移构件是表面能小于 45 达因/cm 的塑料材料。

2、权利要求 1 的装置，其中液体的表面张力为 20-35 达因/cm。

3、权利要求 1 的装置，其中塑料材料的表面能为 15-45 达因/cm。

4、权利要求 3 的装置，其中表面能的范围为 30-45 达因/cm。

5、权利要求 4 的装置，其中表面能的范围为 30-35 达因/cm。

6、权利要求 1 的装置，其中挥发性液体在 25℃下的粘度为小于 10 厘泊/秒。

7、权利要求 1 的装置，其中转移构件带有外部毛细通道，其直接与储存器中的液体接触，和液体在毛细通道中上升并且蒸发至大气环境中。

8、权利要求 1 的装置，其中储存器中的液体通过与之接触的多孔芯带出，在芯上装有毛细作用片，该毛细作用片的外部毛细通道与芯液体转移接触，液体从芯进入毛细通道并且蒸发至大气环境中。

9、一种将挥发性液体散布至大气环境中的方法，包括将挥发性液体从具有表面毛细通道的转移构件中蒸发，所述挥发性液体是：含有其的物质的至少 30wt%具有最大 175 的分子量，并且它具有小于 40 达因/cm 的表面张力，和转移构件是表面能小于 45 达因/cm 的塑料材料。

散布装置

本发明涉及用于将挥发性液体散布至大气环境中的装置。

一种用于将挥发性液体散布至大气环境中的非常常用的方法装置由多孔性转移构件组成，其中所述挥发性液体如芳香剂或杀虫剂，所述多孔性转移构件如多孔芯，其与储存器中的挥发性液体接触。液体沿此芯上升并且蒸发至大气环境中。该系统的缺陷是例如用于蒸发的表面积较低，并且芯具有将复合混合物如芳香剂分馏的倾向，从而一些组分比另一些组分较早散布，整体效果丧失。

已提出通过使用外部毛细管来解决这一缺陷，即，在适宜的基底中切割或模塑出毛细通道。US 专利 4,913,350 中描述了一个实例，其中将含有外部毛细通道的构件插入液体中。在另一个实施方案中，如 UK 专利申请 GB 0306449 中所描述的，给已知的转移构件装配毛细作用片，即，所述片基本上垂直地从转移构件中伸展并且包含毛细管大小的通道，挥发性液体可以穿过这些通道并且沿其移动至蒸发。这种片通常借助片中的孔与转移构件接触，转移构件通过所述孔伸出，并且在孔中与其紧密地配合，至少一些通道与转移构件接触，从而使液体从构件中转移至片（“液体转移接触”）。

虽然这种技术比现有技术的多孔芯具有显著的优点，但是这些优点还没有得到完全实现。现已发现，通过结合某些基本参数，可以获得这种技术的全部有益效果。因此，本发明提供一种适合将挥发性液体从储存器中散布至大气环境中的装置，至大气环境的转移至少部分地借助具有外部毛细通道的转移构件来实现，其特征在于：

(a) 含有挥发性液体的物质的至少 30wt% 具有最大 175 的分子量，并且挥发性液体的表面张力小于 40 达因/cm；和

(b) 转移构件是表面能小于 45 达因/cm 的塑料材料。

“至少 30wt%”是指液体的所有组分，包括存在的任何溶剂。

当活性物质是芳香剂时，它可以由一种或多种化合物组成，例如，天然产物，如提取物、精油、净油、树脂状物质、树脂、凝香体等等，而且还可以是合成物质，如烃类、醇类、醛类、酮类、醚类、酸类、酯类、缩醛类、缩酮类、亚硝酸盐等等，包括饱和及不饱和化合物、脂族、碳环族和杂环族化合物。分子量范围为大约 90 至 320。这种芳香剂物质在例如 S.Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Montclair, NJ., 1969)、S.Arctander, Perfume and Flavor Materials of Natural Origin (Elizabeth, N.J., 1960) 和 “Flavor and Fragrance Materials—1991”, Allured Publishing Co. Wheaton, Ill. USA 中有记载。

分子量小于 175 的可用的挥发性物质的一些非限定性实例是：

物质	分子量
乙酸乙酯	88
异戊醇	88
2-甲基吡嗪	94
顺 3-己烯醇	100
C6-醛	100
C6 醇	102
丙酸乙酯	102
苯甲醛	106
苻醇	108
C7-醛	114
甲基戊基酮	114
甲酸异戊酯	116
丁酸乙酯	116
吲哚	117
苯乙酮	120
苯乙醇	122
苏合香醇	122
Veltol™	126
甲基己基酮	128
3-甲基 3-甲氧基丁醇	128
乙基戊基酮	128
辛烯醇 JD	128
乙酸异戊二烯酯	128

C8-醛	128
乙酸戊酯	130
肉桂醛	132
苯丙醛	134
肉桂醇	134
萜品油烯	136
苯基乙酸	136
苯丙醇	136
α -蒎烯	136
甲酸苄酯	136
茴香醛	136
d-蒎烯	136
Triplal TM	138
CyclalC TM	138
Melonal TM	140
C-9 醛	142
异壬醛	142
乙酸环己酯	142
己酸乙酯	144
乙酸己酯	144
香豆素	146
甲基肉桂醛	146
枯茗醛	148
苄基丙酮	148
香叶腈	149
枯茗醇	150
乙酸苄酯	150
Heliotropine TM	150
麝香草酚	150
橙花醛	152
合成香草醛	152
合成柠檬醛	152
氧化玫瑰	154
香叶醇	154
己酸烯丙酯	156
Rosalva TM	156
四氢月桂烯醇	158
β -萘基甲基醚	158

丙二酸二乙酯	160
肉桂酸甲酯	162
Jasmorange TM	162
丙酸苄酯	164
丁子香酚	164
乙基香草醛	166
二氢茉莉酮	166
香叶酸	168
甲基内酯 (methyl laitone)	168
甲基壬基酮	170
晚香玉酸甲酯 (methyl tuberate)	170
丁酸己酯	172
辛基-3-乙酸酯	172
羟基香茅醇	174
Fructose TM	174

分子量小于 175 的可以使用的可用物质的一些非限定性实例是：

物质	分子量
亚苄基甘油基缩醛	180
乙酸茴香酯	180
甲酸萘品酯	182
甲酸香叶酯	182
甲基二苯醚	184
δ -十一烷内酯	184
戊基甘醇酸烯丙酯	186
己酸戊酯	186
Fraistone TM	188
Pelargene TM	188
Florhydral TM	190
乙基己基酮	190
苯基缩水甘油酸乙酯	192
Verdylacetate TM	192
二氢 β -紫罗酮	194
水杨酸异丁酯	194
环己基丙酸烯丙酯	196
乙酸月桂烯酯	196

香茅基含氧乙醛	198
柠檬醛二甲基缩醛	198
β -萘基异丁基醚	200
乙酸四氢芳樟酯	200
戊基肉桂醛	202
Fruitaflo TM	202
Lilial TM	204
大马烯酮	204
甲基紫罗酮	206
Cashmeran TM	206
Ebanol TM	206
异丁酸苯氧基乙酯	208
水杨酸异戊酯	208
Sandalore TM	210
propyl diantilis	210
苯甲酸苄酯	212
丙酸香茅酯	212
肉豆蔻醇	214
Gelsone TM	214
己基肉桂醛	216
丁酰乳酸丁酯	216
肉桂酸戊酯	218
羟基香茅醛二甲基缩醛	218
β -甲基紫罗醛	220
Vetiverol TM	220
水杨酸己酯	222
巴豆酸香叶酯	222
茉莉酮酸甲酯	224
丁酸芳樟酯	224
Hedione TM	226
Timberol TM	226
Floram TM	228
水杨酸苄酯	228
Fixal TM	230
CetoneV TM	232
顺香芹醇	232
Iso E Super TM	234
Muscalone	234

惕各酸香叶酯	236
Cetalox TM	236
戊酸芳樟酯	238
肉桂酸苧酯	238
Thibetolide TM	240
苯基乙酸苯乙酯	240
水杨酸苯乙酯	242
Boisambrene TM	242
茉莉酯	244
Phantolid TM	244
甲基柏木基酮	246
Aldrone TM	248
戊基肉桂醛 dma	248
Dione TM	250
甲酸柏木酯	250
黄葵内酯	252
肉桂酸苯乙酯	252
苧基异丁子香酚	254
十六烷内酯	254
Novalide TM	256
乙草酸香茅酯	256
Fixolide TM	258
Galaxolide TM	258
乙酸玫瑰酯	262
龙涎香酯	262
乙酸异皆烷酯(iso caryl acetate)	264
肉桂酸肉桂酯	264
十一碳烯酸乙酯	266
Ethylene Brassylate TM	272
柠檬酸三乙酯	276
富马酸二己酯	284
Okoumal TM	288
麝香酮	294
alphaSantalol TM	300
异戊酸香叶酯	312

挥发性液体的溶剂可以选自本领域已知的很多类型的挥发性化

合物，例如，醚类；直链或支链醇类和二醇类；挥发性聚硅氧烷；双丙甘醇，柠檬酸三乙酯，乙醇，异丙醇，二甘醇一乙基醚，双丙甘醇，邻苯二甲酸二乙酯，柠檬酸三乙酯，肉豆蔻酸异丙酯等等，烃溶剂，如 Isopar™ 或其它已知的以前用于从基底中分配挥发性活性物质的溶剂。这些溶剂通常具有 20-400 的分子量。针对各挥发性液体具体选择它们，以便达到所指定的性能和安全性(例如，VOC 和闪点)。

当活性物质是驱虫剂时，它可以由一种或多种化合物组成，例如，目前在蚊香中常用的除虫菊酯和拟除虫菊酯类型的物质可能最适用于本发明目的。可以使用其它昆虫控制活性物质，例如拒斥剂 DEET，精油，如香茅醛、柠檬草油、熏衣草油、肉桂油、印度楝树油、丁香油、檀香木油和香叶醇。

当活性物质是抗微生物剂时，它可以由一种或多种化合物组成，所述化合物如精油，例如迷迭香、百里香、熏衣草、丁子香、老鹳草、茶树、丁香、柠檬草、薄荷或它们的活性组分，如茴香脑、麝香草酚、桉叶油素、金合欢醇、薄荷醇、苧烯、水杨酸甲酯、水杨酸、萜品醇、橙花叔醇、香叶醇及其混合物；苧醇、乙二醇苯基醚、丙二醇苯基醚、碳酸异丙烯酯、苯氧基乙醇、丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、戊二酸二甲酯、戊二酸二乙酯、戊二酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯或其混合物；一种或多种醛，选自肉桂醛、苯甲醛、苯乙醛、庚醛、辛醛、癸醛、十一醛、十一碳烯醛、十二醛、十三醛、甲基壬基醛、二癸基醛、茴香醛、香茅醛、香茅基含氧醛、仙客来醛、 α -己基肉桂醛、羟基香茅醛、 α -甲基肉桂醛、甲基壬基乙醛、丙基苯基醛、柠檬醛、紫苏醛、甲苯醛、甲苯乙醛、枯茗醛、Lilial™、水杨醛、 α -戊基肉桂醛和 Heliotropine™。

其它挥发性活性物质可以单独使用或与上述活性物质结合使用，例如，解充血剂，如薄荷醇、樟脑、桉树油等，臭味冲消剂，如三甲基己醛，其它烷基醛，苯甲醛和香草醛， α -、 β -不饱和单羧酸的酯，烷基环己基烷基酮，乙酸和丙酸的衍生物，4-环己基-4-甲基-2-戊酮，

芳族不饱和羧酸酯等等。

当设计挥发性液体时必须要小心，以便它们不对公众造成危险。这可以通过确保所述挥发性液体具有大于约 60℃ 的闪点来做到，所述闪点通过试验方法 ASTM D93 来测定。

转移介质必须具有外部毛细通道，即，在介质的外部表面提供毛细大小的通道，以致于液体将在它们内部表现为毛细流动。这些可以通过任何适宜的手段来提供，例如模制和雕刻。转移介质可以是这种介质的任何适宜的形式，但优选以下两种类型中的一种：

1、第一种类型，其中带有外部毛细通道的构件直接接触储存器中的液体，并且液体在毛细通道中上升并且蒸发至大气环境中。这种类型的实例在 US 4,193,350 中有描述。

2、第二种类型，其中储存器中的液体通过与之接触的多孔芯带出，在芯上装有毛细作用片，其的外部毛细通道与芯液体转移接触，液体从芯进入毛细通道并且蒸发至大气环境中。这种装置的一个实例在 UK 专利申请 GB 0306449 中有描述。

为完成本发明，挥发性液体具有最大 40 达因/cm 的表面张力并且塑料材料具有最大 45 达因/cm 的表面能是必需的。据发现，这种参数结合使得液体特别良好地散布至大气环境中。因此，本发明还提供一种将挥发性液体散布至大气环境中的方法，包括将挥发性液体从具有表面毛细通道的转移构件中蒸发，所述挥发性液体应当是：含有其的物质的至少 30wt% 具有最大 175 的分子量，并且它具有小于 40 达因/cm 的表面张力，和转移构件是表面能小于 45 达因/cm 的塑料材料。

提供具有上述特征的挥发性液体是本领域技术人员力所能及的。

优选，液体的表面张力小于 40 达因/cm，并且更优选在 20-35 达因/cm 范围内。本发明中所有的表面张力均是在第 21 型 Fisher Surface Tensiomat 上于 25℃ 下测定的。

进一步优选，挥发性液体的在 25℃ 下的粘度小于 10 厘沲/秒，在 Cannon-Fenske 粘度计上按照试验方法 ASTM D 445 来测定的。

用于本发明的塑料材料优选具有 15-45 达因/cm 的表面能。塑料

材料的表面能取决于其的分子结构并且是表面能被润湿能力的量度。塑料材料越呈化学惰性，表面能越低。因此，例如聚乙烯、聚丙烯和PTFE的材料具有低表面能，而具有较多极性基团的塑料具有较高的表面能。优选，表面能在30-45达因/cm范围内，并且更优选30-35达因/cm。一些适宜于本发明的材料示于下表中：

材料名称	实例材料商标名称	供应商	表面能 达因/cm
聚四氟乙烯 PTFE	TEFLON FEP106N	DU PONT	18
聚乙烯 PE (HDPE)	BOREALIS MG 9641-R	NORTHERN PLASTICS	30
聚乙烯 PE (LDPE)	IPETHENE 320	CARMEL OLEFINS	30
聚乙烯 PE (LLDPE)	LL 6201	EXXON MOBIL	30
聚苯乙烯 PS	PS 146L	NOVA CHEMICALS	36
聚氯乙烯 PVC			41
聚对苯二甲酸乙二酯 PET	RADITER	RADICI (PLASTRIBUTION)	42
聚碳酸酯 PC	LUPILON S-3000R	MITSUBISHI POLYMERS	40
聚乙烯基丙烯 PP	EXP 058	EXXON MOBIL	32

(TEFLON、BOREALIS、IPETHENE、RADITER 和 LUPILON 是商标名称)

适宜的转移构件可以通过已知的方式容易地制造，例如，通过上述 US 4,913,350 和 GB 申请 0306449 中所描述的方法制造。

通过以下非限定性实施例做进一步描述本发明。

实施例 1

将聚丙烯 BP400Ca 70 的毛细作用片(测得 2.5 cm x 7.5 cm 并且具有 32 达因/cm 表面能)以 1.25 cm 的深度浸入 10g 许多香草芳香剂中，这些芳香剂中含有不同量 MW 小于 175 的挥发性物质。通过称重含芳香剂和毛细作用片的容器的重量，测定扩散至空气中的芳香剂的量。以下结果是 4 天之后获得的：

芳香剂	% MW<175	重量损失 g/天
A1	14.5	0.35
A2	34.5	0.87
A3	53.6	0.64
A4	61.6	0.69
A5	69.05	1.10
A6	75.6	0.84
A7	81.6	0.86
A8	93.5	0.97
A9	93.5	1.07

结果显示, 为使芳香剂有效传递至大气环境中, 组合物中必须具有至少 30%的分子量小于 175 的芳香物质。

实施例 2

将两个截头圆锥形聚酯芯放入装在 Barex™ 容器的 11.5 g A1 和 A2 芳香剂中, 并且允许平衡过夜。在其上放置 1.5 mm 厚的聚丙烯外部毛细作用片, 其具有中心孔以便允许它们适配至芯上, 并且每天测定扩散的芳香剂的量。6 天后的结果示于下:

芳香剂	% MW<175	重量损失 g/天
A1	14.5	0.4
A2	35.5	1.0

对于混合体系来说, 即其中芳香剂的传送是通过多孔芯和扩散是经由外部毛细作用片, 当芳香剂具有的 MW<175 的组分的量为大约 30% 或更高时, 获得良好的扩散。

实施例 3

将聚丙烯 BP400Ca 70 的毛细作用片 (测得 2.5 cm x 7.5 cm 并

且具有 32 达因/cm 表面能) 以 1.25 cm 的深度浸入 10g 一系列芳香剂中, 这些芳香剂中的超过 30% 的组分具有 $MW < 175$, 但具有不同的表面张力。表面张力使用 21 型 Fisher Surface Tensiomat 在 25℃ 下测定。

通过称重含芳香剂和毛细作用片的容器的重量, 来测定扩散至空气中的芳香剂的量。以下结果是 2 天之后获得的:

芳香剂	重量损失 g/天	表面张力 达因/cm
B1	1.1	35.6
B2	0.7	38.2
B3	0.5	41.2
B4	0.5	42.2

据显示, 表面张力低于 40 是有利的, 并且优选低于 38 达因/cm。

实施例 4.

将聚丙烯 BP400Ca 70 的毛细作用片 (测得 2.5 cm x 7.5 cm 并且具有 32 达因/cm 表面能) 以 1.25 cm 的深度浸入 10g 一系列芳香剂中, 这些芳香剂中的超过 30% 的组分具有 $MW < 175$, 但具有不同的粘度。粘度使用 Cannon-Fenske 粘度计按照 ASTM D 445 来测定。

通过称重含芳香剂和毛细作用片的容器的重量, 来测定扩散至空气中的芳香剂的量。以下结果是 2 天之后获得的:

芳香剂	重量损失 g/天	粘度 Cs/s
C1	0.4	13.7
C2	0.4	11.9
C3	0.4	10.6
C4	0.9	8.2
C5	1.1	6.0

为得到良好的扩散，芳香剂粘度应当低于 10 Cs/s。

实施例 5

按实施例 1，分别用芳香剂 D(%组分 $MW < 175 > 30$ ，表面张力 37 达因/cm 并且粘度 5.7 Cs/s)和芳香剂 E(%组分 $MW < 175 > 30$ ，粘度 2.9 cS/s 并且表面张力 34.5 达因/cm)设立具有不同表面能的毛细作用片。芳香剂中添加有油溶性染料，并且测定和记录 6 分钟后其上升的高度(按毛细管高度的百分比计)，结果示于下表：

表 5 表面能对芳香剂 D 扩散的影响

塑料	表面能 达因/cm	上升, 6min
PP BP 400	32	100 (3)
PETG	41	81
PB ABS	46	59

在 PP BP 400 中仅仅 3 分钟后就达到上升 100%。

表 6 表面能对芳香剂 E 扩散的影响

塑料	表面能 达因/cm	上升, 6min
PP BP 400	32	100 (1.2)
PETG	41	100 (2)
PB ABS	46	41

据发现，PP BP 400 和 PETG 分别在 1.2 min 和 2 min 之后就上升到 100%。

这说明，外部毛细管的塑料材料的表面能应当低于 45 达因/cm，优选低于 40 达因/cm。