

發明專利說明書 200401654

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114304

※申請日期：92年05月27日

※IPC分類：A61L9/12

壹、發明名稱：

(中) 樹脂組成物及透明凝膠狀芳香劑

(外) 樹脂組成物及び透明ゲル状芳香劑

貳、申請人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 日本塞可必・博巴魯股份有限公司

(外) 日本酢ビ・ポパール株式会社

代表人：(中) 1. 豊西重和

(外)

地 址：(中) 日本國大阪府堺市築港新町三丁一番地之一

(外) 日本国大阪府堺市築港新町3丁11番地の1

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓名：(中) 大洋香料股份有限公司

(外) 大洋香料株式会社

代表人：(中) 1. 宮脇英昭

(外)

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市北區西天満四丁目五番一〇號

(外)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 河西將利

(外) 河西将利

地 址：(中) 日本國大阪府堺市築港新町三丁一番地之一日本塞可必・博巴魯股份有限公司內

(外) 日本国大阪府堺市築港新町3丁11番地の1日本酢ビ・ポパール株式会社內

2. 姓名：(中) 清水宏

(外) 清水宏

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市東淀川區東淡路一丁目六番二七號大洋香料株

式会社研究所内
(外)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/07/26 ; 2002-217924 有主張優先權

式会社研究所内
(外)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/07/26 ; 2002-217924 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【本發明所屬之技術領域】**

本發明係關於一種可使用於室內、汽車內、木屐內、廚房周圍、浴室等之芳香劑，且為安定的凝膠狀之透明狀芳香劑及其原料製成之樹脂組成物。

【先前技術】

以往，已知作為水性凝膠狀芳香劑係利用（A）天然高分子之洋菜與卡拉膠的膠化能（日本專利公報特開昭54-135229號公報）、將（B）明膠經由交聯劑與酵素交聯者（日本專利公報特開平1-297484號公報、日本專利公報特開平9-40428號公報）。又，該凝膠化劑係因親水性強而無法添加大量之香料，再者欲使其透明必定無法使用大量之界面活性劑，故具有揮發時之殘渣增加的問題。

另一方面，已知一種油性凝膠狀芳香劑係添加萜烯系烴、異構鏈烷烴系烴之芳香劑，而一種凝膠化劑係添加硬化蓖麻油、硬脂酸鈉或12-羥基硬脂酸之芳香劑（日本專利公報特開昭58-78662號公報、日本專利公報特開昭55-141243號公報、日本專利公報特開昭55-102438號公報）。又，此些之凝膠芳香劑係僅添加少量之水或醇，故產生不佳味道且揮發緩慢之問題。

【發明內容】

(2)

本發明之目的係提供一種不使用界面活性劑時可添加比以往之水性凝膠狀芳香劑多量之香料，且又可添加比以往之油性凝膠狀芳香劑多量之水或醇，且為揮發迅速、味道佳之透明凝膠狀芳香劑及其原料製成之樹脂組成物。

依據本發明，提供一種含有二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物 2~30 重量%、多官能脒化合物 0.01~5 重量%、水 0.1~60 重量%、水溶性溶劑 5~95 重量%及除去醛類之外的香料 0.1~93 重量%之樹脂組成物。

再依據本發明，提供將一種透明且具有凝膠狀之形態的將該組成物作為主要成份之透明凝膠狀芳香劑。

本發明之最佳實施形態

以下，更進一步詳細說明本發明。

本發明之樹脂組成物係含有特定比例之含有二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物（以下，略稱為聚合物（A）與多官能脒化合物與水與水溶性溶劑與香料。

本發明使用之聚合物（A）係將二丙酮丙烯醯胺與乙烯性不飽和單體經由共聚而可製造。

該乙烯性不飽和單體係可舉例如蟻酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等之脂肪酸乙烯酯類；巴豆酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等之不飽和一元羧酸及其酯、鹽、酞、胺或腈類；馬來酸、衣康酸、富馬酸等之不飽和二羧酸及其鹽；馬來酸一甲基、衣康酸一甲基等之不飽和二鹽基酸一烷基酯類；碳數 20~30 之 α -

(3)

烯烴類；烷基乙烯酯類；乙烯吡咯錠酮類等，而使用時可使用此些之 1 種或 2 種以上。

聚合物 (A) 之製造法係可採用以往之塊狀聚合、溶液聚合、懸著聚合、乳化聚合等之各種方法。製得之聚合物係經由皂化、乙縮醛化、尿烷化、醚化、接枝化、磷酸酯化、丁間酮醯基化亦可改性。其中，由共聚性、拿取容易及製得之凝膠狀芳香劑之物性的觀點看來，二丙酮丙烯酸醯胺－乙酸乙烯基共聚合物及該共聚物之皂化物為最適合。

本發明使用之聚合物 (A) 中二丙酮丙烯酸醯胺單位之含有比例，最佳一般為 0.5 莫耳% 以上，更佳為 1.0 莫耳% 以上。二丙酮丙烯酸醯胺單位之含有比例未達 0.5 莫耳%，製得之芳香劑無法得到所期望之凝膠強度者故為不佳。

聚合體 (A) 之聚合物並不特別限制，平均聚合度為 50～5000 為佳。聚合度過小則凝膠強度弱，而聚合度過大則溶液黏度過高，故恐有不易拿取之虞。作為聚合度 (A) 使用二丙酮丙烯酸醯胺－乙酸乙烯共聚合物之皂化物時之皂化度亦不特別限制，但依照水、水溶性溶劑、香料種類、添加比例可適當選擇。

本發明之樹脂組成物中該聚合物 (A) 之含有比例，對於組成物全量為 2～30 重量%。未達 2 重量%，則無法製得持有充分強度之凝膠，而超過 30 重量%，則具有製得之凝膠狀芳香劑之揮散後的殘量增多之問題。

本發明使用之該多官能醯肼化合物係於分子內具有 2

(4)

個以上醯肼基之化合物，且與溶液中之聚合物（A）中之二丙酮丙烯酸胺交聯反應而形成凝膠之化合物。

該多官能醯肼化合物係可舉例如對稱二肼、草酸二肼、丙二酸二肼、琥珀酸二肼、戊二酸二肼、己二酸二肼、庚二酸二肼、辛二酸二肼、壬二酸二肼、癸二酸二肼、十二烷二肼、十六碳烷二肼、對苯二甲酸二肼、間苯二甲酸二肼、間苯二甲酸二肼-5-磺酸鈉、2,6-萘甲酸二肼、4,4'-雙苯二肼、1,4-環己烷二肼、酒石酸二肼、蘋果酸二肼、亞氨二乙酸二肼、N,N-六甲撐雙脲氨基、衣康酸二肼、二胺四乙酸四肼、檸檬酸三肼、丁烷三羧肼、1,2,3-苯三肼、1,2,4-苯三肼、1,4,5,8-萘甲酸四肼、氰基乙酸三肼、環己烷三羧酸三肼、1,2,4-均苯四甲酸三肼、均苯四甲酸四肼、N-胺聚丙烯醯胺等，而使用時可採用1種或2種以上之組合。

本發明之樹脂組成物中該多官能肼化合物之含有比例，對於組成物全量為0.01~5重量%。未達0.01重量時恐有無法得到具有充分強度凝膠之虞，而超過5重量%時得到之凝膠狀芳香劑恐有揮發後之殘渣過多之虞。

本發明使用之水係作為香料之載體及該多官能肼化合物之溶劑。

作為水係因該聚合物（A）中之二丙酮丙烯酸醯胺與該多官能肼化合物之交聯反應時，水中含有之金屬離子與PH影響該反應速度，故使用經由離子交換樹脂處理之離子交換水等為佳。本發明之樹脂組成物中該水之含有比

(5)

例，對於組成物全量為 0.1 ~ 60 重量 %。而未達 0.1 重量 % 則無法溶解該多官能肼，而超過 60 重量 % 則不可使用界面活性劑下而恐有無法添加香料之虞。

本發明使用之水溶性溶劑係作為香料之載體，再將香料與水相溶化而作用。為使香料與水相溶化，故對於水之溶解度為 1.0 重量 % 以上之水溶性溶劑為佳。

該水溶性溶劑係可舉例如乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第二戊醇、第三戊醇之一價醇系溶劑；乙三醇、乙二醇一甲基醚、乙二醇一甲基醚乙酸酯、乙二醇一乙基醚二乙二醇、二乙二醇一甲基醚二乙二醇一乙基醚、丙二醇、二丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇等之多價醇與其衍生物；苧基醇、苯基乙基醇等。使用時，可使用 1 種或組合 2 種以上。

本發明之樹脂組成物使用之香料係限於醛類以外者。香料中添加醛類時與該多官能肼反應，不僅引起香味之變化且阻礙凝膠化。

該香料之組成物中之含有比例係 0.1 ~ 93 重量 %。

本發明之樹脂組成物，除該必須成分之外，以不損害本發明所期望之目的範圍下或欲製得本發明所期望之效果與其他效果，而亦可含有其他成分。

其他成份係可舉例如該共聚物 (A) 及 / 或其改性物以外之高分子化合物、增黏劑、界面活性劑、消臭劑、色素、氧化防止劑、紫外線吸收劑、防腐劑、抗菌劑等。

(6)

高分子化合物與增黏劑係可舉例如乙酸乙烯共聚物、聚降冰片烷、聚乙烯、聚乙烯醚、聚丁二烯、聚甲基庚烯、聚丁烯、聚甲基甲基丙烯酸酯等。

界面活性劑係可舉例如非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等。

消臭劑係可舉例如兩性界面活性劑型消臭劑、植物萃取液、丙酮酸酯類、脂肪酸鋅鹽類等為佳。

氧化防止劑係可舉例如 BHT 等。

色素係可舉例如氧化酞、氧化鋅、其他著色顏料、染料等。

含有此些之其他成分時之含有比例係可適其目的而決定適合者。

欲調製本發明之透明凝膠狀芳香劑可將上述之本發明之樹脂組成物中例如聚合物 (A) 使其溶解於水溶性溶劑及 / 或香料，再加入水、香料、多官能脘化合物，必要時加入其他成分攪拌且完全溶解後，填充於容器，且經由放置之方法而可製得。

使用本發明之樹脂組成物的芳香劑係可使用於室內、廁所內、木屐內、廚房周圍、浴室等之芳香消臭，但並不特別限定於此。

本發明之透明凝膠狀芳香劑係可添加比以往之水性凝膠狀芳香劑更多量之香料，更進一步亦可製得含水且不含界面活性劑之透明凝膠狀芳香劑。又，本發明之透明凝

(7)

膠芳香劑係欲添加比以往之油性凝膠芳香劑更多量之水或醇，故產生味道為佳且揮發速度快速。

【實施方式】

實施例

以下，係將本發明經由實施例及比較例更詳細說明，但本發明並不限於此些。

合成例 1

於裝置有攪拌機、溫度計、低定漏斗及迴流冷卻器之燒瓶中，加入乙酸乙烯 672 重量份、二丙酮丙烯醯胺 10 重量份及甲醇 178 重量份，進行系統內之氮氣取代後，將系統內溫度昇溫至 60°C。於系統中，將 2,2'-偶氮二異丁腈 1 重量份添加於甲醇 50 重量份溶解之溶液，開始聚合。聚合開始後，花費 5 小時，將二丙酮丙烯醯胺 55 重量份及甲醇 35 重量份溶解之溶液以一定速度滴低，冷卻 6 小時後，停止聚合。聚合產率為 78%。

於製得之反應物中，加入甲醇蒸氣且餾出殘留之乙酸乙烯，以製得含有二丙酮丙烯醯胺共聚合成之乙酸乙烯系聚合物之 50 重量% 甲醇溶液。將該甲醇溶液真空乾燥，且將製得之固體粉碎，而製得二丙酮丙烯醯胺 - 乙酸乙烯共聚物（以下，稱為共聚物（A-1））。

經由元素分析測定而判定，共聚物（A-1）中之二丙酮丙烯醯胺單位之含有率為 50% 莫耳。共聚物（A

(8)

- 1) 之數平均聚合度為 1750。

合成例 2

於經由與合成例 1 相同之方法製得之二丙酮丙烯醯胺 - 乙酸乙烯共聚合物之 50 重量% 甲醇溶液 500 重量份中，加入甲醇 50 重量份與氫氧化鈉之 4% 甲醇溶液 4 重量份適當混合進行皂化反應。再進一步將此混合物真空乾燥，且將製得之固體粉碎，而製得二丙酮丙烯醯胺 - 乙酸乙烯共聚合物之部分皂化物（以下，稱為共聚合物（A-2））。共聚合物（A-2）之皂化度為 10.0 莫耳%。

實施例 1

將合成例 2 調製之共聚物（A-2）4.0g 分散於 3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇 55.7g 且加熱至 90℃ 使其完全溶解。接者，將製得之溶液冷卻至室溫後，混合離子交換水 35.0g、己二酸二胍 0.2g、BHT 0.1g 及不使用醛類調和之香料 5.0g，調製透明凝膠狀芳香劑用組成物。接者，將製得之組成物於室溫下放置 1 天且經由凝膠化反應製得凝膠狀芳香劑。

製得之凝膠芳香劑為透明且美麗之物。再者，使用該凝膠狀芳香劑揮發時，因添加大量之水，故與以往之油性凝膠狀芳香劑比較產生味道為佳，且可維持至最後仍美麗。

(9)

實施例 2

將合成例 1 調製之共聚合物 (A-1) 4.0g，分散於不使用醛類調和之香料 70.0g 且加熱至 60°C，持續攪拌 1 小時使其完全溶解。接者，將製得之溶液冷卻至室溫後，混合二乙二醇一甲基醚 19.9g、離子交換水 5.8g、己二酸二胍 0.2g 及 BHT 0.1g，而調製透明凝膠狀芳香劑組成物。接者，將製得之組成物於室溫下放置 1 天，使其膠化反應製得凝膠狀芳香劑。

製得之凝膠狀芳香劑為透明且美麗者。再者，使用該凝膠狀芳香劑揮發時，因添加大量之水，故與以往之油性凝膠狀芳香劑與水性凝膠狀芳香劑比較產生味道為佳，且可維持至最後仍美麗。

實施例 3

將合成例 1 調製之共聚合物 (A-1) 4.0g，分散於 3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇 59.9g 且加熱至 90°C，使其完全溶解。接者，將製得之溶液冷卻至室溫後，混合不使用醛類調和之香料 20.0g、離子交換水 15.8g、己二酸二胍 0.2g 及 BHT 0.1g，調製透明凝膠狀芳香劑組成物。接者，將製得之組成物於室溫下放置 1 天，且使其膠化反應製得凝膠狀芳香劑。

製得之凝膠狀芳香劑為透明且美麗者。再者，使用該凝膠狀芳香劑揮發時，因添加大量之水，故與以往之油性凝膠狀芳香劑與水性凝膠狀芳香劑比較下產生味道為佳，

(10)

且可維持至最後仍美麗。

比較例 1

將合成例 1 調製之共聚合物 (A-1) 4.0g，分散於 3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇 59.9g 且加熱至 90℃，使其完全溶解。接者，將製得之溶液冷卻至室溫後，混合不使用醛類調和之香料 20.0g、己二酸二肼 0.2g 及 BHT0.1g 調製芳香劑用組成物。接者，將製得之組成物於室溫下放置 1 天時，己二酸二肼沉澱而無法製得凝膠狀芳香劑。

比較例 2

混和硬化蓖麻油 120g、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇 51.9g、離子交換水 16.0g、BHT0.1g 及香料 20.0g 且加熱至 90℃ 溶解硬化蓖麻油後，冷卻至室溫。其結果，硬化蓖麻油與 3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇及離子交換水分離，而無法製得凝膠狀芳香劑。

伍、中文發明摘要

發明名稱：樹脂組成物及透明凝膠狀芳香劑

一種樹脂組成物，其特徵為可添加比以往之水性凝膠狀芳香劑多量之香料，可添加比以往之油性凝膠狀芳香劑多量之水或醇，且為迅速揮散、味道佳之透明凝膠狀芳香劑及其原料製成之樹脂組成物，其該組成物係含有二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物 2~30 重量%、多官能脘化合物 0.01~5 重量%、水 0.1~60 重量%、水溶性溶劑 5~95 重量%及除去醛類之外的香料 0.1~93 重量%。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，其特徵為含有含二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物 2~30 重量%、多官能脒化合物 0.01~5 重量%、水 0.1~60 重量%、水溶性溶劑 5~95 重量%及除去醛類之外的香料 0.1~93 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該乙烯系聚合物係選自二丙酮丙烯醯胺-乙酸乙烯共聚合物、其皂化物及其些之混合物所成之群。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該乙烯系聚合物之平均聚合度為 50~5000。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中尚含有選自二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物以外之高分子化合物、增黏劑、界面活性劑、消臭劑、色素、氧化防止劑、紫外線吸收劑、防腐劑、抗菌劑及此些之混合物所成之群的其他成份。

5. 一種透明凝膠狀芳香劑，其特徵為透明且具有凝膠之形態，含有二丙酮丙烯醯胺單位之乙烯系聚合物 2~30 重量%、多官能脒化合物 0.01~5 重量%、水 0.1~60 重量%、水溶性溶劑 5~95 重量%及含有除去醛類之香料 0.1~93 重量%之樹脂組成物。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無