



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102089037 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 08

(21) 申请号 200980126661. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 08. 19

A61Q 13/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C11B 9/00 (2006. 01)

08162801. 8 2008. 08. 22 EP

C11D 3/50 (2006. 01)

A23L 1/226 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/053659 2009. 08. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/020954 EN 2010. 02. 25

(71) 申请人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

申请人 斯特拉斯堡大学

国家科研中心

(72) 发明人 让 - 马里 · 莱恩

D · 德拉霍尼奥夫斯基 A · 赫尔曼

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

用于活性醇受控释放的含稳定化的半缩醛的
平衡动态混合物

(57) 摘要

本发明涉及一种含稳定化的半缩醛的动态混合物,其通过将至少一种特定的醛衍生物与至少一种活性醇和非强制选择的稳定化盐结合而获得。本发明的混合物能够以受控和持续的方式向周围环境释放所述活性化合物,特别是加香或调味成分。

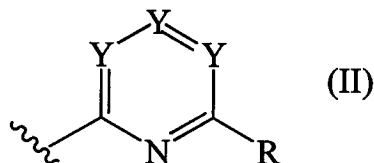
1. 一种含稳定化的半缩醛的动态混合物,所述动态混合物通过将物质 i) 与含物质 ii) 和非强制选择的物质 iii) 的组合物反应获得,

i) 至少一种活性挥发性醇,具有 42~230g/mol 的分子量,并且是加香成分、调味成分、除臭成分、药物成分、除细菌成分、除真菌成分、驱虫成分或诱虫成分;

ii) 至少一种通式 (I) 的单醛、二醛或三醛,



其中 Q 代表 CHO 或 $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 基团,其中 m 为 0、1 或 2,或代表通式 (II) 的基团,



其中 R 代表氢原子、CHO 或 COOH 基团或非强制选择地含有氧原子或硫原子并非强制选择地被取代的 C_{1-6} 烷基,

每个 Y 同时或独立地表示 CR 基团或氮原子, R 如上定义,条件是两个相邻的 Y 不同时为氮原子;两个 R 基团相互连接时可形成包括与所述 R 键合的碳原子在内含 5 或 6 个原子的不饱和环或芳环,所述环可为取代环或非取代环并且非强制选择地含有一个或两个额外的氮原子或氧原子;

iii) 通式 MX_n 的稳定化盐、 pK_a 低于 5 的稳定化酸或它们的混合物,其中 n 表示 1、2 或 3, X 表示源于 pK_a 低于 6 的 HX 酸的单价阴离子,并且 M 为从 H^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Ag^+ 和碱土金属阳离子中选出的阳离子;

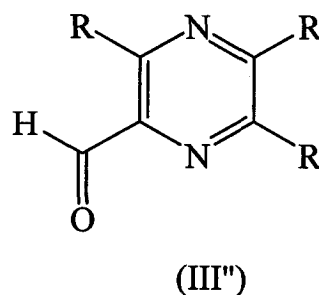
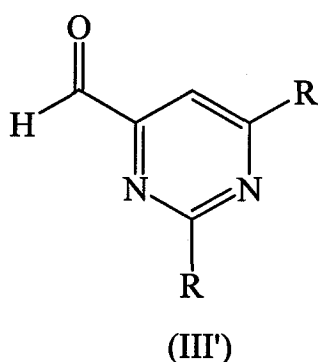
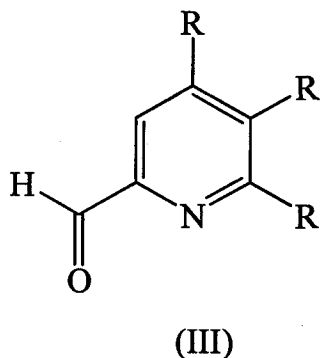
并且其中所述 R 的取代基包括一个或两个基团,如 R^1 、OH、 OR^1 、 SR^1 、 $(\text{NR}^2)_3$ 、 R^3 、 SO_2R^4 、 SO_3R^4 、 COOR^4 或 CHO, R^1 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基,或非强制选择地被如上定义的相同基团取代的苯基; R^2 表示氢原子或 R^1 基团, R^3 表示卤素阴离子或硫酸根阴离子, R^4 表示氢原子或碱金属阳离子。

2. 根据权利要求 1 所述的动态混合物,其特征在于稳定化盐是化合物 MX_n ,其中 n 表示 1、2 或 3,

M 为选自 H^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 的阳离子;以及

X 表示源自 pK_a 低于 5 的酸 HX 的单价阴离子。

3. 根据权利要求 1 所述的动态混合物,其特征在于所述醛衍生物为通式 (III)、通式 (III') 或通式 (III'') 的化合物:



其中 R 具有权利要求 1 所定义的含义。

4. 根据权利要求 1 所述的动态混合物,其特征在于所述醛衍生物为:

i) 吡啶-2-甲醛、4-(6-甲酰基吡啶-2-基)苯甲酸甲酯、6-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)吡啶-2-甲醛、4-(6-甲酰基吡啶-2-基)苯甲腈、6-(4-(甲基磺酰基)苯基)吡啶-2-甲醛、6-(4-甲基硫代)苯基)吡啶-2-甲醛、6-(2-噻吩基)吡啶-2-甲醛或 6-(3-噻吩基)吡啶-2-甲醛、喹啉-2-甲醛或吡啶-2,6-二甲醛;

ii) 嘧啶-4-甲醛、嘧啶-4,6-二甲醛、2-苯基嘧啶-4,6-二甲醛或嘧啶-2,4,6-三甲醛;

iii) 吡嗪-2-甲醛、喹喔啉-2-甲醛或吡嗪-2,3-二甲醛或吡嗪-2,5-二甲醛或吡嗪-2,6-二甲醛;

iv) 乙醛酸;

并且所述通式 (I) 的衍生物如果存在苯基时,其上非强制选择地取代有 1~3 个甲基、甲氧基、羟基或羧酸根基团。

5. 根据权利要求 1 所述的动态混合物,其特征在于所述活性挥发性醇为加香醇。

6. 根据权利要求 5 所述的动态混合物,其特征在于所述加香醇选自通式 R^7OH 的伯醇、仲醇或叔醇,其中 R^7 表示 $C_4 \sim C_{15}$ 的饱和或不饱和的、直链或支链的、单环或双环烷基,该烷基非强制选择地被一个、两个或三个 $C_1 \sim C_3$ 烷基或烯基、甲氧基、乙氧基和/或苯基所取代,该苯基非强制选择地被一个、两个或三个 $C_1 \sim C_3$ 烷基或烯基、甲氧基、乙氧基所取代。

7. 权利要求 1~6 任一项定义的动态混合物作为活性成分的应用。

8. 一种加香组合物,含有:

i) 权利要求 1 所定义的动态混合物作为加香成分;

ii) 选自香料载体和香料基料的至少一种成分;和

iii) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

9. 一种消费制品,含有:

i) 权利要求 1 所定义的动态混合物作为加香成分;和

ii) 消费品基料。

10. 根据权利要求 9 所述的消费制品,其特征在于所述产品为已加香或已调味产品。

11. 根据权利要求 9 所述的消费制品,其特征在于所述产品为固体或液体洗涤剂、织物软化剂、卫生用品、身体护理产品或化妆品。

12. 根据权利要求 9 所述的消费制品,其特征在于所述产品为香水、古龙水或须后水,香皂,沐浴乳、浴油或沐浴露,或护发产品如香波或发胶,除臭剂或止汗剂,空气清新剂或“即用型”粉末空气清新剂,或者洗涤剂,或织物清新剂,熨烫水,纸张,擦拭物或漂白剂。

用于活性醇受控释放的含稳定化的半缩醛的平衡动态混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含稳定化的半缩醛的动态混合物,该混合物通过将至少一种挥发性活性醇与含特定醛衍生物和稳定化盐的组合物组合得到。本发明的混合物能够以受控和持续的方式向周围环境释放所述挥发性活性醇。

[0002] 本发明还涉及所述动态混合物作为加香成分的应用以及含本发明混合物的加香组合物或已加香制品。本发明的另一目的是含所述特定醛衍生物和所述稳定化盐的组合物,其作为添加剂延长所述挥发性活性醇的效果。

背景技术

[0003] 调味剂和加香剂,以及诱虫剂或驱虫剂,连同一些杀细菌剂,杀真菌剂或药品,是仅能在有限的一段时间内被察觉到的挥发性活性分子。

[0004] 调味料和香料工业对能在一段时间内同时延长或增强几种加香剂的混合物的调味或加香效果的组合物或添加剂特别感兴趣。尤其期望对于太易挥发或自身具有不良持久性(substantivity)或仅以小量沉积在最终应用的表面上的标准的原料,能获得持久特性。对于不同的应用,例如精制香料或功能性香料或化妆品制剂,都期望获得长效香料。考虑到这类问题在香料工业中的重要性,该领域的研究一直持续着,特别是为了找到针对前述问题的新的且更有效的解决方案。

[0005] 通过活性化合物共价连接到合适的底物或载体材料上获得的前体化合物的制备使得递送生物活性化合物成为可能。多种在应用期间或应用后(利用 O_2 、光、酶、水(pH)或温度作为释放引发机制)通过化学反应释放活性物质的前体化合物已在现有技术中(如Angew. Chem. Int. Ed., 46 卷, 5836-5863 页(2007))被描述为是包封系统的替代方案。一般而言,由于它们固有的不稳定性,前体经常在储存期间在应用基料中分解,从而在期望的使用之前就释放了它们的香味原料。

[0006] 然而,在很多情形下,活性化合物与底物的共价连接产生的前体(例如醛缩醇或酮缩醇)在实际应用中过于稳定而不能有效地分解。因此,迫切需要开发在温和环境条件下基于能轻易断裂的极弱化学键的递送系统。

[0007] 在WO 2006/016248中,报道了来自于肼/腙平衡动态混合物的香味的受控释放。由于含水介质中形成的共价键的可逆性,在实际应用中前体轻易地断裂以释放挥发性的生物活性的羰基化合物。但是所述系统仅允许活性醛或酮的受控释放,不能用于醇。

[0008] 我们现在惊奇地发现在应用中通过动态混合物的原位形成可将一些稳定化的半缩醛(非强制选择地进一步通过稳定化盐的添加来稳定)用于改善挥发性活性醇的释放。

[0009] 就我们所知,本发明的任何组合物都未曾在被描述或暗示过用于标准(即现在应用的)挥发性活性醇特别是香料醇的受控释放和/或改善释放。

发明内容

[0010] 我们现在惊奇地发现含稳定化的半缩醛的动态混合物是一种能够以受控和持续方式释放活性醇的有用成分,该混合物可通过将至少一种活性挥发性醇与含至少一种特定醛衍生物和非强制选择的稳定化盐的组合物组合得到。

[0011] “动态混合物”我们在此指一种包含溶剂、几种起始组分以及作为各种起始组分之间的可逆反应结果的几种加成产物的组合物。可以相信所述动态混合物利用了可逆的化学反应,特别是醛衍生物的羰基和待释放的活性挥发性醇的 OH 基团之间的可逆缩合的生成和解离。各种起始产物和加成产物之间的比例取决于起始组分之间每种可能的反应的平衡常数。所述“动态混合物”的有效性源于所有组分之间的协同效应。

[0012] 术语“活性”我们在此指所涉及的挥发性醇能给其周围环境带来益处或效果,特别是加香、调味、除臭、药物、抗细菌、抗真菌和 / 或驱虫或诱虫效果。因此,例如,所述的“活性醇”具有至少一种使其用作加香或调味成分、药物组合物、抗细菌剂、抗真菌剂和 / 或驱虫剂或诱虫剂的性质。

[0013] 术语“除臭”我们在此指所涉及的挥发性醇能通过减少对恶臭 – 即令人不愉快或人的鼻子厌恶的气味的感知给其周围环境带来益处或效果。所述术语不作为任何特定作用机理的限定只要恶臭被抵消。

[0014] 根据所有上述及下述的本发明的实施方式,当活性挥发性醇是加香成分,即加香醇时,本发明的动态混合物是特别有用的。“加香醇”是一种在香料工业中目前使用的化合物,即一种在加香制品或加香组合物中用作活性成分以给予快感的化合物。换句话说,该挥发性醇要被认为是加香的醇,必须为香料领域的技术人员所认可能以积极的或合意的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。从现在起我们将所述“活性挥发性醇”也称为“加香醇”。

[0015] 实际上,本发明严格地以相同的方式进行,与活性挥发性醇的确切性质无关。因此,应当理解即使此后将用“加香醇”的具体实例对本发明作进一步说明,以下的实施方式也可适用于其他的活性挥发性醇(即例如,用“调味”、“除臭”、“药物”、“除细菌”、“除真菌”、“诱虫”或“驱虫”代替表述“加香”是可能的)。

[0016] 如前所述,本发明的动态混合物能够使活性挥发性醇,特别是加香醇受控释放。这种特性使得本发明的动态混合物特别适合作为活性成分。因此,本发明的一个目的是使用本发明的动态混合物作为活性成分。具体而言,其涉及一种赋予、增强、改善或改变加香组合物或已加香制品的气味特性的方法,该方法包括将有效量的本发明的动态混合物添加到所述组合物或制品中。

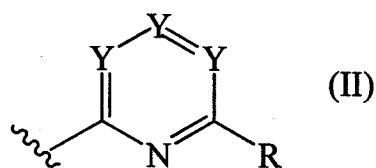
[0017] 现在,本发明涉及动态混合物作为活性成分(用于活性挥发性醇受控释放)的应用,该动态混合物含有稳定化的半缩醛并且通过将下列物质 i) 与含物质 ii) 和非强制选择的物质 iii) 的组合物反应而获得:

[0018] i) 至少一种活性挥发性醇,具有 $42 \sim 230\text{g/mol}$ 的分子量,并且是加香成分、调味成分、除臭成分、药物成分、除细菌成分、除真菌成分、驱虫成分或诱虫成分,特别是选自 C_{4-15} 加香醇;

[0019] ii) 至少一种通式 (I) 的单醛、二醛或三醛,

[0020] HCO-Q (I)

[0021] 其中 Q 代表 CHO 或 $(CH_2)_mCOOH$ 基团, 其中 m 为 0、1 或 2, 或代表通式 (II) 的基团,
 [0022]



[0023] 其中 R 代表氢原子、CHO 或 COOH 基团或非强制选择地含有氧原子或硫原子并非强制选择地被取代的 C_{1-6} 烃基,

[0024] 每个 Y 同时或独立地表示 CR 基团或氮原子, R 如上定义, 条件是两个相邻的 Y 不同时为氮原子; 两个 R 基团相互连接时可形成包括与所述 R 键合的碳原子在内含 5 或 6 个原子的不饱和环或芳环, 所述环可为取代环或非取代环并且非强制选择地含有一个或两个额外的氮原子或氧原子;

[0025] iii) 通式 MX_n 的稳定化盐、 pK_a 低于 5 的稳定化酸或它们的混合物, 其中 n 表示 1、2 或 3, X 表示源于 pK_a 低于 6 的 HX 酸的单价阴离子, 并且 M 为从 H^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Ag^+ 和碱土金属阳离子中选出的阳离子。

[0026] 所述 R 的可能取代基的实例包括一个或两个基团, 如 R^1 、OH、 OR^1 、 SR^1 、 $(^+NR_2^3)R^3$ 、 SO_2R^4 、 SO_3R^4 、 $COOR^4$ 或 CHO, R^1 表示 $C_1 \sim C_4$ 烃基, 或非强制选择地被如上定义的相同基团取代的苯基; R^2 表示氢原子或 R^1 基团, R^3 表示卤素阴离子或硫酸根阴离子, R^4 表示氢原子或碱金属阳离子。

[0027] 根据本发明的具体实施方式, 动态混合物是通过将至少一种挥发性活性醇、至少一种通式 (I) 的特定醛衍生物和至少一种稳定化盐或稳定化酸一起反应获得的。根据本发明的具体实施方式, 稳定化盐优选为稳定化酸。

[0028] 根据本发明的具体实施方式, 稳定化盐为化合物 MX_n , 其中 n 表示 1、2 或 3,

[0029] M 为选自 H^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Y^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 的阳离子; 以及

[0030] X 表示源自 pK_a 低于 5 (如 $-5 \sim 5$) 的酸 HX 的单价阴离子。

[0031] 根据本发明的另一具体实施方式, 稳定化盐为化合物 MX_n , 其中 n 表示 1、2 或 3,

[0032] M 为选自 H^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的阳离子; 以及

[0033] X 表示源自 pK_a 低于 1 (如 $-5 \sim 1$) 的酸 HX 的单价阴离子。

[0034] 通常, 所述单价阴离子 X 的非限定性实例为: 卤素离子 (如 Cl^- 、 Br^- 或 F^-)、 NO_3^- 、 $H_2PO_3^-$ 、 HCO_3^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $R_5SO_3^-$ 、 $R^{5'}$ 、 COO^- (其中 R^5 为 $R^{5'}$ 或氯或氟原子, $R^{5'}$ 为 $C_1 \sim C_8$ 烷基或芳基或 $C_1 \sim C_8$ 氟化烷基或氟化芳基) (例如 $C_6F_5SO_3^-$ 或 $CF_3SO_3^-$)、 BF_4^- 、或 BR_4^- (其中 R^6 为非强制选择地被 1 ~ 5 个基团如卤素原子或甲基或 CF_3 基团取代的苯基 (Ph)) (如 BPh_4^- 或 $B[3,5-(CF_3)_2C_6H_4]_4^-$) 或 C_{1-7} 羧酸根 (如甲酸根、乙酸根、苯甲酸根)。

[0035] 根据本发明的特定实施方式, 单价阴离子 X 可以是如 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $R_5SO_3^-$ 、 $R^{5'}$ 、 COO^- 、 BF_4^- 或 BR_4^- 的阴离子, 其中 R^5 、 $R^{5'}$ 和 R^6 具有如上所述相同的含义。

[0036] 单价阴离子 X 理想地选择在制备本发明的含稳定化的半缩醛的动态混合物的溶液中使稳定化盐的溶解性增强 (最大化) 的那些。

[0037] 稳定化盐可选择具有抗菌或止汗特性的, 例如在除臭剂或止汗剂配方中常用的那些, 如锌的有机盐或无机盐, 或铜的有机盐或无机盐, 或它们的混合物。

[0038] 根据本发明的特定实施方式, 稳定化酸为化合物 H_mA , 其中 m 表示 1、2 或 3, 并且 A 为非阴离子、二价阴离子或三价阴离子。所述酸的 pK_a 低于 5, 例如为 $-5 \sim 5$ 。

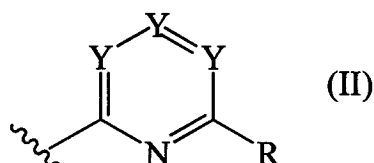
[0039] 通常, 所述阴离子 A 的非限定性实例为: 卤素离子 (如 Cl^- 、 Br^- 或 F^-)、 NO_3^- 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $R_5SO_3^-$ 、 R^5 、 COO^- 、 BF_4^- 或 BR_4^{6-} , 其中 R^5 、 R^5 和 R^6 如上所定义。

[0040] 根据本发明的特定实施方式, 稳定化酸可为 HCl 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 和 R^5COOH , 如 $MeCOOH$ 或 CF_3COOH 。

[0041] 根据本发明的特定实施方式, 通式 (I) 的醛衍生物是如下化合物, 其中:

[0042] Q 表示 CH_2COOH 基或 $COOH$ 基, 或通式 (II) 的基团,

[0043]



[0044] 其中 R 表示氢原子或 C_{1-3} 烷基或烷氧基、 CHO 基或 $COOH$ 基或非强制选择地取代的苯基、呋喃基或硫代呋喃基;

[0045] 每个 Y 同时或独立地表示 CR 基团或氮原子, R 如上定义, 条件是两个 Y 为 CR 基团; 两个 R 基团相互连接可形成包括与上述 R 键合的碳原子在内含 5 或 6 个原子的不饱和环或芳环, 所述环可为取代环或非取代环并且非强制选择地含有一个或两个额外的氮原子或氧原子。

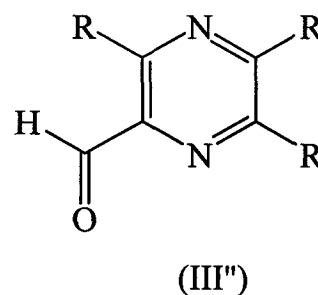
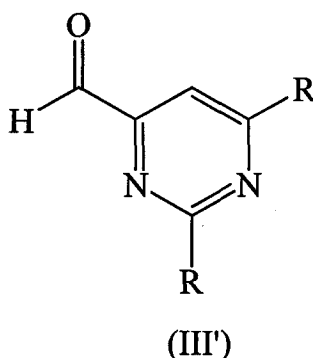
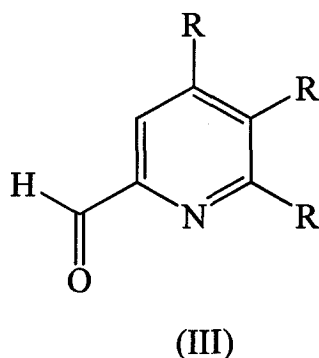
[0046] 所述 R 的可能取代基的实例包括如下的一个或两个基团: 如 R^1 、 OH 、 OR^1 、 $COOR^4$ 或 CHO , 其中 R^1 表示 $C_1 \sim C_3$ 烃基或非强制选择地被如上定义的相同基团所取代的苯基, R^4 表示氢原子或碱金属阳离子。

[0047] 根据通式 (I) 的任一上述实施方式, 所述 R 表示氢原子或 C_{1-3} 烷基、 CHO 或 $COOH$ 基团或非强制选择地被取代的苯基。

[0048] 根据通式 (I) 的任一上述实施方式, 理想所述醛衍生物为无味的或仅有微弱的气味。具体地, 所述通式 (I) 的化合物的特征在于低于约 0.05Pa 的蒸气压 (使用软件 EPIwin v 3.10 计算获得, 该软件可由 2000 年美国环境保护署获得) 并且代表了特别受重视的实例, 尤其是对于在香料工业中所关注的本发明的应用。

[0049] 根据本发明的具体方面, 所述醛衍生物为通式 (III)、通式 (III') 或通式 (III'') 的化合物:

[0050]



[0051] 其中 R 具有如上定义的含义。

[0052] 更具体地,作为上述实施方式描述的通式 (I) 的醛衍生物的非限定性实例,可以列举下述物质:

[0053] i) 吡啶-2-甲醛、4-(6-甲酰基吡啶-2-基)苯甲酸甲酯、6-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)吡啶-2-甲醛、4-(6-甲酰基吡啶-2-基)苯甲腈、6-(4-(甲基磺酰基)苯基)吡啶-2-甲醛、6-(4-甲基硫代)苯基)吡啶-2-甲醛、6-(2-噻吩基)吡啶-2-甲醛或6-(3-噻吩基)吡啶-2-甲醛、喹啉-2-甲醛或吡啶-2,6-二甲醛;

[0054] ii) 嘧啶-4-甲醛、嘧啶-4,6-二甲醛、2-苯基嘧啶-4,6-二甲醛或嘧啶-2,4,6-三甲醛;

[0055] iii) 吡嗪-2-甲醛、喹喔啉-2-甲醛或吡嗪-2,3-二甲醛或吡嗪-2,5-二甲醛或吡嗪-2,6-二甲醛;

[0056] iv) 乙醛酸;

[0057] 其中所有通式 (I) 的醛衍生物如果存在苯基时,其上非强制选择地取代有 1~3 个甲基、甲氧基、羟基或羧酸根基团。

[0058] 根据一些特定的实施方式,吡啶-2-甲醛、吡啶-2,6-二甲醛、嘧啶-4-甲醛、嘧啶-4,6-二甲醛、2-苯基嘧啶-4,6-二甲醛、吡嗪-2-甲醛、吡嗪-2,5-二甲醛或乙醛酸都是特别合适的通式 (I) 的衍生物。

[0059] 所述组合物可含有至少两类化合物(醛 (I) 和非强制选择的稳定化盐)。通式 (I) 的醛衍生物的总含量与稳定化盐的总含量的摩尔比为 1:0~4:1 或者甚至是 1:2~4:1,优选为 0.9:1~3:1,甚至更优选为约 2:1。

[0060] 在上述发明的所有方面中,提及了活性化合物,尤其是加香化合物。所述活性成分是本发明的动态混合物的另一重要的成分。

[0061] 如以下所进一步提及的,加香醇的实例可在香料手册中或在专业文献或本领域专利中获得。

[0062] 所述加香化合物优选含有 5~15 或 6~15 个碳原子。

[0063] 根据本发明的实施方式,所述加香醇具有 90~210g/mol 的分子量,并且可有利地选自通式 R^7OH 的伯醇、仲醇或叔醇,其中 R^7 表示 $C_4 \sim C_{15}$ 或 $C_5 \sim C_{15}$ 或 $C_6 \sim C_{15}$ 的饱和或不饱和的、直链或支链的、单环或双环烷基,该烷基非强制选择地被一个、两个或三个 $C_1 \sim C_3$ 烷基或烯基、甲氧基、乙氧基和/或苯基所取代,该苯基非强制选择地被一个、两个或三个 $C_1 \sim C_3$ 烷基或烯基、甲氧基、乙氧基所取代。

[0064] 尽管不可能提供本发明可用的通式 R^7OH 的公知醇的详尽列表,还是列出了如下的醇作为非限定性实例:4-烯丙基-2-甲氧基苯酚(丁子香酚)、3-苄基-3-戊醇、丁醇、4-环己基-2-甲基丁-2-醇(来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、2-环己基丙醇、癸醇、9-癸烯醇(Rosalva,来源:International Flavors and Fragrances,美国纽约)、(2,4-二甲基环己-3-烯基)甲醇、(2,4-二甲基环己基)甲醇、2-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基环己醇、2,6-二甲基庚-2-醇、3,7-二甲基-7-羟基辛醛、3,7-二甲基-1,6-壬二烯-3-醇、6,8-二甲基壬-2-醇、4,8-二甲基-7-壬烯-2-醇、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(香叶醇)、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇(橙花醇)、3,7-二甲基-3,6-辛二烯醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(里哪醇)、3,7-二甲基辛-1,7-二醇(羟基香茅醇)、3,7-二甲基辛醇、2,

6-二甲基辛-2-醇(四氢月桂烯醇)、3,7-二甲基辛-3-醇、3,7-二甲基辛-6-烯醇(香茅醇)、3,7-二甲基辛-7-烯醇、2,6-二甲基辛-7-烯-2-醇(二氢月桂烯醇)、(E)-3,3-二甲基-5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-4-戊烯-2-醇(**Polysantol[®]**,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、十二烷醇、1,8-环氧-对薄荷烷(桉叶油素)、2-乙基-1-己醇、3-羟基己酸乙酯、6-乙基-3-甲基-5-辛烯醇、5-乙基壬-2-醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)丁-2-烯醇、1-庚醇、己醇、己-2-醇、3-己烯醇、4-己烯醇、3-羟基丁-2-酮、4-羟基-3-乙氧基苯甲醛(乙基香草醛)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(香草醛)、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丁-2-酮,2-(羟基甲基)壬-2-酮、4-(4-羟基-1-苯基)丁-2-酮(覆盆子酮)、4-异丙基环己醇、1-(4-异丙基-1-环己基)乙醇、(4-异丙基-1-环己基)甲醇、(4-异丙基苯基)甲醇、7-对薄荷醇(**Mayol[®]**,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、对薄荷-3-醇、对薄荷-8-醇、对薄荷烯-4-醇、对薄荷烯-8-醇、对薄荷-8-烯醇、对薄荷-8-烯-2-醇、-对薄荷-8-烯-3-醇、7-甲氧基-3,7-二甲基辛-2-醇、2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-2-苯乙醇、(4-甲氧基苯基)甲醇(茴香醇)、2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚(异丁子香酚)、2-甲氧基-4-丙基-1-环己醇(**Tarragol[®]**,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、2-甲氧基-4-丙基苯酚、3-(4-甲基环己-3-烯基)丁醇、4-甲基-3-癸烯醇、4-甲基-3-癸烯-5-醇(来源:Givaudan SA,瑞士日内瓦)、4-(1-甲基乙基)环己基甲醇、2-甲基-4-苯基丁-2-醇、3-甲基-4-苯基丁-2-醇、1-(4-甲基苯基)乙醇、2-(2-甲基苯基)乙醇、2-甲基-4-苯基戊醇、2-甲基-5-苯基戊醇、3-甲基-5-苯基戊醇(苯己醇,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、4-甲基-1-苯基戊-2-醇、2-甲基-1-苯基丙-2-醇、2-(4-甲基苯基)丙-2-醇、3-甲基-5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-4-戊烯-2-醇(**Ebanol[®]**,来源:Givaudan SA,瑞士日内瓦)、2-(2-甲基丙基)-4-羟基-4-甲基-四氢吡喃、2-甲基-4-(2,3,3-三甲基-2-环戊烯-1-基)-2-丁烯醇(**Santaliff[®]**,来源:International Flavors and Fragrances,美国纽约)、3-甲基-5-(2,2,3-三甲基环戊基-3-烯基)戊-4-烯-2-醇、2,6-壬二烯醇、1-壬醇、6-壬烯醇、1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-2,2,6,8-四甲基-1-萘酚、辛醇、辛-2-醇、辛-3-醇、1-辛烯-3-醇、3,4,5,6,6-五甲基庚-2-醇(**Kohinool[®]**,来源:International Flavors and Fragrances,美国纽约)、2-戊基-1-环戊醇、全氢-4,8a-二甲基-4a-萘酚、2-苯氧基乙醇、4-苯基丁-2-醇、4-苯基-3-丁烯-2-醇、1-苯乙醇、2-苯乙醇、1-苯基己-2-醇、1-苯基戊-2-醇、2-苯基丙醇、2-苯基丙醇、3-苯基丙醇、1-苯基丙-2-醇、3-苯基-2-丙烯醇、2-叔丁基环己醇(Verdol,来源:International Flavors and Fragrances,美国纽约)、4-叔丁基环己醇、1-(2-叔丁基-环己氧基)丁-2-醇、2-叔丁基-4-甲基-1-环己醇、四氢-2-异丁基-4-甲基(2H)吡喃-4-醇(**Florol[®]**,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、2-(四氢-5-甲基-5-乙烯基-2-呋喃基)丙-2-醇、1-(2,2,3,6-四甲基环己-1-基)己-3-醇(**Limbanol[®]**,来源:Firmenich SA,瑞士日内瓦)、2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸-6-醇、2,6,6,8-四甲基三环[5.3.1.0(1,5)]十一碳-8-醇(柏木烯醇)、(+)-(1R,2R)-1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚-2-内醇(葑醇)、(+)-(1R,2S)-1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-醇(冰片)、2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-3-醇、3-(5,5,6-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基)环己醇

(**Sandela**[®],来源 :Givaudan SA,瑞士日内瓦)、4-(5,5,6-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基)环己醇、3,3,5-三甲基环己醇、4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)丁-2-醇、4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇(β -紫罗兰醇)、(E)-4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇(α -紫罗兰醇)、(2,4,6-三甲基环己-3-烯基)甲醇、1-(2,2,6-三甲基-1-环己基)己-3-醇、5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯基)-3-甲基戊-2-醇、3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醇(法呢醇)、3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇(橙花叔醇)、3,3,5-三甲基己醇、十一烷醇、十一烷-2-醇和10-十一烯醇;

[0065] 其中在本发明的实施方式中伯醇和仲醇为特别有用的香料醇,而伯醇是特别优选的。

[0066] 另外,根据本发明的上述任一实施方式,所述加香醇非常有利的特征在于高于2.0Pa的蒸气压,其通过使用软件EPIwin v3.10(该软件可由2000美国环境保护署获得)计算获得。根据另一实施方式,所述蒸气压为高于5.0或甚至高于7.0Pa。

[0067] 进一步如上所述,所有这些实施方式可同样适用于活性成分为调味成分、除臭成分、药物成分、抗菌成分、抗真菌成分、驱虫成分或诱虫成分的情形。

[0068] 动态混合物可通过在介质中将含有至少一种特定醛衍生物和非强制选择的稳定化盐的组合物与一种或多种加香成分反应获得。所述介质可为一种或多种活性挥发性醇或香料油(所述活性挥发性醇和其他加香助成分的混合物),非强制性选择地含有香料领域目前使用的溶剂。香料业常用的溶剂的特性和类型的详细描述是非穷举的。然而,可以列举作为非限制性实例的溶剂,最常用的例如一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。其它可为香料业使用的溶剂可为丙酮、乙醇、水、水/乙醇混合物、柠檬烯或其它萜,异链烷烃如已知商标为**Isopar**[®](来源:Exxon Chemical)的那些,或二醇醚和二醇醚酯例如已知商标为**Dowanol**[®](来源:DowChemical Company)的那些。

[0069] 根据本发明的具体实施方式,所述溶剂为非羟基溶剂,或者为混合物的情形下该溶剂含少于35%摩尔量的羟基溶剂,甚至少于10%或少于5%。

[0070] 本发明的动态混合物可以通过将含至少一种特定醛衍生物和非强制选择的稳定化盐的组合物,至少一种加香醇混合在一起获得。虽然被混合的香料成分常用于获得更合意的且自然的香味的事实在香料领域中是非常有用的,但这仍无法确实地证明其能起作用。实际上,能同时起反应的几种化合物(它们中的每一种具有不同的稳定性和反应性)的存在能容易地产生对单种活性挥发性醇的释放的消极影响,由此导致消极的快感。对于本发明情况不是这样的。因此,通过让所述组合物与至少两种或甚至至少三种加香化合物一起反应获得的动态混合物是特别珍视的。

[0071] 如上所述,本发明的动态混合物包含几种起始组分,它们可在相互之间以可逆的方式起反应生成加成产物。

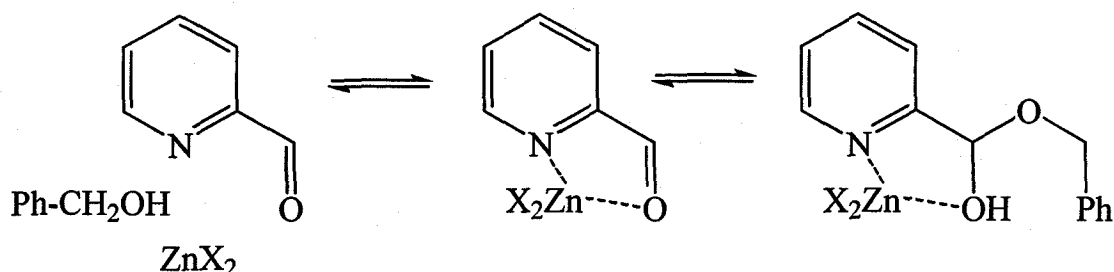
[0072] 现在,本发明的另一个方面涉及动态混合物自身。实际上,上述动态混合物同样是新的,因此代表了本发明的另一个目的。因此,本发明的另一个方面是用于活性挥发性醇的受控释放的动态混合物。具体来说,我们能提到其中活性挥发性醇是如上所述的加香醇的动态混合物。

[0073] 本发明的另一方面涉及组合物本身,该组合物也是新的。

[0074] 可以相信动态混合物的主要成分是游离活性挥发性醇、含有至少一种特定醛衍生物和非强制选择的稳定化盐的组合物的组分以及得到的加成产物（例如相应的半缩醛衍生物）。这样的混合物和平衡的具体实例如路线 (I) 所示：

[0075] 路线 (I) :显示了平衡中以及被认为将在由一种醇与一种特定醛衍生物和稳定化盐获得的动态混合物中形成的一些物质的实例。

[0076]



[0077] 可以通过质子化或与稳定化盐形成金属络合物来调控半缩醛的稳定性。根据特定醛的结构,可形成单聚体络合物、二聚体络合物或者甚至是三聚体络合物。

[0078] 由于本发明的动态混合物性质,通过在这些化合物之间自发地建立起动态平衡的事实,其规避了现有技术前体所观察到的产物不稳定性问题的发生。以这样一种方式避免了该不稳定性问题,其明显不同于现有技术所描述的方式,在现有方式中总是提及优选分离前体香料 (profragrance)。在本发明的情况下,只要消费品参数（例如浓度、温度、pH 或湿度、表面活性剂的存在等）保持恒定,则在产品储存期间平衡就是稳定的。在一组给定的参数下,到达平衡状态所需的时间主要取决于涉及平衡产物生成的最慢步骤的动力学速率常数。

[0079] 此外,本发明的动态混合物能通过式 (I) 的化合物、稳定化盐和活性挥发性醇之间可逆形成加成产物并因此可逆地将羰基官能团保护为半缩醛官能团,从而稳定活性挥发性醇防止其降解如氧化。因此,预计在动态混合物中该自发的大量半缩醛的可逆形成在很大程度上稳定了活性挥发性醇的醇官能度。

[0080] 如上所述,本发明的动态混合物包含各种组分。可以相信一旦动态混合物生成,游离挥发性活性醇就开始蒸发,将它们的典型香味扩散到周围环境中。所述蒸发扰乱了化学平衡,各种加成产物开始分解以便恢复平衡。这种重新平衡的结果是游离挥发性活性醇再生,从而保持它们的浓度随时间相对恒定并避免了太快的蒸发。

[0081] 现在,已观察到动态混合物的各种物理或热力学性质,如其形成的加成产物的量可被加香化合物或通式 (I) 的衍生物以及稳定化盐的化学性质所影响。另一种影响上述特性的途径是改变所述加香化合物和组合物之间的摩尔比率以及所述衍生物 (I) 和盐之间的摩尔比率。举例来说,加香化合物和组合物之间的摩尔比率越低,则所有加香化合物蒸发的时间就越长。通常用于最终消费品配方中的其他成分（例如表面活性剂、乳化剂、胶凝剂或其他成分）的存在也会影响上述特性。

[0082] 因此,通过改变混合物成分的化学结构和它们的比率,就可能微调本发明的动态混合物的释放特性,以致使其特性适合于目标消费品的特殊需要。

[0083] 根据最终应用,希望加香化合物的蒸发速度范围较宽。

[0084] 加香醇的总摩尔量与通式 (I) 的醛衍生物的总摩尔量的比率可为 1 : 2 ~

100 : 1, 优选 1 : 1 ~ 50 : 1, 甚至更优选 1 : 1 ~ 10 : 1。

[0085] 存在于平衡后动态混合物中的游离加香醇的量为 1 ~ 97%, 优选 5 ~ 95% 或甚至更优选 25 ~ 90%。

[0086] 本发明的另一个优点在于这样的事实, 即通过选择所述盐或醛 (I) 的特性, 有可能微调动态混合物的热力学性质。因此有可能设计这样的动态混合物, 其例如包含容许快速释放特定的加香醇 (其仅在消费使用之初能被察觉) 的通式 (I) 衍生物和稳定化盐, 和另一种容许释放相同的特定加香醇或非常缓慢释放另一种加香醇 (其甚至在直接消费使用的长久延迟之后才会被察觉) 的式 (I) 的衍生物和稳定化盐。

[0087] 此外, 本发明的另一个目的还涉及一种包含本发明的动态混合物的组合物。其也具体涉及一种加香组合物, 包含:

[0088] i) 如上定义的动态混合物作为加香成分;

[0089] ii) 选自香料载体和香料基料的至少一种成分; 和

[0090] iii) 非强制选择的至少一种香料佐剂。

[0091] 优选地, 在所述加香组合物中香料载体、香料基料和香料佐剂中的醇的总摩尔量等于或低于动态混合物的式 (I) 的衍生物的摩尔量。

[0092] “香料载体”我们在此指的是从香料观点看实际上是中性的材料, 即不会明显地改变加香成分的感官特性的材料。所述载体可以是液体。作为液体载体, 可以列举作为非限制性实例的乳化系统, 即溶剂和表面活性剂系统, 或如上定义的通常用于香料的溶剂。

[0093] “香料基料”我们在此指包含至少一种加香助成分的组合物。所述加香助成分不是前述为动态混合物所定义的醛或酮。而且, “加香助成分”其在此指这样一种化合物, 该化合物用于加香制品或组合物以给予一种快感。换句话说, 要被认为是加香助成分, 该助成分必须被本领域技术人员公认为能够以积极的或合意的方式给予或改变组合物的气味, 而不仅是具有气味。

[0094] 基料中存在的加香助成分的性质和类型在此不作更详细说明, 其在任何情况下都是非穷举的, 本领域技术人员能够在常识的基础上并根据预期的用途或应用及所希望的影响感官的效果来对它们进行选择。笼统来说, 这些加香助成分属于化学类, 可以是醇、醛、酮、酯、内酯、醚、醋酸酯、腈、萜烯、含氮的或含硫的杂环化合物和精油, 且所述加香助成分可为天然或合成来源。另一类加香助成分可以是不与动态混合物中稳定化的半缩醛起反应的醇。

[0095] 许多这类助成分被列于参考文献中, 例如 S. Arctander 的书, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或者其更新的版本, 或者在相似性质的其它作品中, 以及香料领域内大量的专利文献。还应当理解所述助成分也可是已知的以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。

[0096] “香料佐剂”我们在此指能给予额外附加的益处例如颜色、特定的耐光性、化学稳定性 (如抗氧化剂) 和其它益处的成分。通常用于加香基料的佐剂的性质和类型的详细描述是非穷举的, 但必须提到的是所述成分是本领域技术人员众所周知的。

[0097] 除了包含本发明的动态混合物、至少一种香料载体、至少一种香料基料和非强制选择的至少一种香料佐剂的加香组合物之外, 由本发明的动态混合物和至少一种香料载体组成的本发明的组合物代表了本发明的一个具体实施方案。

[0098] 如上所期望的,本发明的动态混合物或组合物能有利地用于为消费品带来益处,例如加香。实际上,所述混合物具有的几种其它特性使之特别适合该目的。因此,包含本发明的动态混合物的消费制品也是本发明的一个目的。

[0099] 所有上述特性,即改善的持久性、延长的蒸发时间(长效性)、改善的耐侵蚀剂的稳定性和改善的持久性,对于加香组合物是非常重要的。实际上,当所述组合物要用在精制香料时,本发明的混合物可允许新的加香效果的产生,该效果很难由别的方式获得,例如可存在几个小时的清新绿叶香调。在想要用在功能香料的加香组合物的例子中,上述特性也是非常重要的。例如,原样存在于洗涤组合物或空气清新剂中的加香成分,由于通常在表面上具有的很小持久力,因此通常很快就消失了。这一问题可以通过使用本发明的动态混合物来解决,该动态混合物具有改善的储存稳定性和持久性。

[0100] 因此,根据本发明的混合物,由于单位时间内更低且更均匀的蒸发,导致有气味分子的受控释放,能够将其掺入如上文所定义的任何需要有气味组分持久释放效果的应用中,此外还能改善香味并赋予清新气味。

[0101] 因而,本发明还涉及含以下成分的消费制品,其也是本发明的目的:

[0102] i) 如上定义的动态混合物作为加香成分;和

[0103] ii) 消费品基料。

[0104] 特别地,所述消费制品可以是已加香制品,其含有:

[0105] i) 如上定义的动态混合物作为加香成分;和

[0106] ii) 消费品基料。

[0107] 优选地,在已加香制品中,消费品基料所具有的醇的总摩尔量等于或高于动态混合物中式(I)的衍生物的摩尔量。

[0108] 为了清楚起见,必须提及的是,“消费品基料”我们在此指与香料或加香成分相容且为液体或固体的消费品,如悬浮液、乳液、凝胶或糊剂或乳膏。换句话说,本发明的已加香制品包含功能配方,以及相应于消费品(如调理剂、软化剂或空气清新剂)的非强制选择的额外有益试剂,以及嗅觉有效量的本发明的动态混合物。

[0109] 液体消费品基料成分的性质和类型在此不作更详细的说明,在任何情况下是非穷举的,本领域技术人员可在常识的基础上并根据所述制品的性质和期望效果来选择它们。

[0110] 合适的消费品包括液体或固体洗涤剂 and 织物软化剂,以及卫生用品,身体护理产品或化妆品。具体地,所述消费品可以是香水,古龙水或须后水,香皂,沐浴乳、浴油或沐浴露,护发产品如香波或发胶,除臭剂或止汗剂,空气清新剂或“即用型”粉末空气清新剂或洗涤剂。作为“洗涤剂”,其是消费品基料例如用于洗涤或清洁各种表面,如希望用于纺织品、盘子或硬表面处理的洗涤剂组合物或清洁产品,无论其用于家庭或是工业用途。其他香味制品是织物清新剂、熨烫水、纸张、擦拭物或漂白剂。

[0111] 本发明的化合物可掺入其中的织物洗涤剂或软化剂组合物的典型实例在以下中描述:Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第A8卷,第315-448页(1987)和第A25卷,第747-817页(1994);Flick, Advanced Cleaning Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, New Jersey(1989);Showell, Surfactant Science Series,第71卷:Powdered Detergents, Marcel Dekker, New York(1988);Proceedings of the World Conference on Detergents(4th, 1998, Montreux, Switzerland), AOCs 出版。

[0112] 优选的消费品是香水、空气清新剂、除臭剂或止汗剂、化妆品制剂、熨烫水、软化剂基料、液体或固体清洁剂、织物清新剂、香波或发胶。

[0113] 更优选的消费品是香水、软化剂基料或织物清新剂、液体或固体基除臭剂或止汗剂、液体或固体清洁剂、或空气清新剂。

[0114] 某些上述制品可能是对本发明的化合物具腐蚀性的介质，从而有必要例如通过封装保护后者免于过早分解。

[0115] 本发明的动态混合物可并入前述各种制品或组合物中的比例可在较宽范围值内变化。这些值取决于要被加香的制品或产品的性质和所期望的嗅觉效果，以及当本发明的动态混合物与本领域常用的加香助成分、溶剂或添加剂混合时给定组合物中助成分的性质。

[0116] 尽管含稳定化的半缩醛的所述动态混合物通常在溶液中制备，但是在除去溶剂后其也可作为固体产品配方（例如除臭剂或止汗剂以及清洁剂，如清洁剂粉末或肥皂）的成分使用。实际上，一旦所述固体产品与液体接触，各种化学平衡再一次产生。

[0117] 例如，本发明的动态混合物的常规浓度在 0.1wt%～50wt% 的范围内，或者更高，以加入该混合物的组合物的重量计。当这些动态混合物被直接应用到以上提及的各种消费品的加香时也可以使用低于该范围的浓度，例如为 0.01wt%～10wt%。

[0118] 特别地，所述消费制品可以是已调味制品，其含有：

[0119] i) 如上所定义的动态混合物作为调味组分；和

[0120] ii) 食品基料。

[0121] 为了清楚起见，必须提及，通过“食品基料”，在此我们指可食用产品，例如食物或饮料。因此，根据本发明的已调味制品包括功能配方，以及非强制性选择的附加的有益助剂（相当于期望的可食用产品，例如食品或饮料），和至少一种调味有效量的本发明的化合物。

[0122] 食品或饮料成分的性质和类型在此不保证更详细的说明，无论如何都是非穷举的，本领域技术人员基于公知常识并根据该产品的性质可以进行选择。

[0123] 适当食品基料的非限定性例子包括烘焙食品、乳制品、糖果、开胃菜、泡制品、软饮料、调味水和果蔬汁制品。特别是可以列举食品基料，例如口香糖、酸乳、奶、热或凉的茶饮料、碳酸或非碳酸软饮料、速溶饮品、汤或果汁。

[0124] 本发明的化合物可以加入到上述多种制品或组合物中的比例可以在很宽的数值范围内变化。这些值取决于待调味制品的性质和所需的感官效果，以及当本发明的化合物与本领域常用调味助成分、溶剂或添加剂混合时给定基料中的助成分性质。

[0125] 例如，当这些动态混合物被直接应用到以上提及的各种消费品的加香时，其常规浓度在 0.01wt%～1wt% 的范围内。

[0126] 本发明的另一目的涉及对表面加香的方法，其特征在于在如上定义的动态混合物的存在下对所述表面进行处理。合适的表面的例子具体为织物、硬表面，头发和皮肤。

[0127] 另外，本发明的另一方面是延长如上定义的加香醇的加香效果的方法，其特征在于将含如上定义的至少一种特定醛衍生物和非强制选择的稳定化盐的组合物添加到含至少一种所述醇的加香组合物或已加香制品中。换句话说，其涉及如上定义的受控组合物的衍生物作为添加剂延长含至少一种如上定义的加香化合物的加香组合物或已加香制品的

加香效果的应用。

具体实施方式

[0128] 实施例

[0129] 此处本发明将通过以下实施例进一步详细描述,其中的缩写具有本领域通常的意义,温度用摄氏度(°C)表示。除非另外说明,核磁共振(NMR)光谱数据在Bruker AMX 400分光计上在400MHz用¹H及在100.6MHz用¹³C记录,化学位移 δ 以TMS为标准,用ppm表示,耦合常数J用Hz表示。除非另外说明,商业可用的试剂和溶剂不需要进一步纯化即可使用。用于测量的香茅醇为(R)-香茅醇。

[0130] 活性醇的应用

[0131] 如下实施例解释说明使用加香或调味成分作为活性醇的动态混合物的形成。但是,它们同样代表了将活性醇用作诱虫剂和驱虫剂的本发明动态混合物的生成。如下实施例所述的一些化合物,如丁醇、香茅醇、香叶醇、(Z)-3-己烯醇或2-苯乙醇,都公知为诱虫剂或驱虫剂(参见例如A. M. El-Sayed, The Pherobase 2005, <http://www.pherobase.net>)和/或有抗菌活性(参见如:WO 01/24769或EP 1043968)。

[0132] 实施例1

[0133] 不存在稳定化盐时稳定化的半缩醛的动态混合物的形成

[0134] 以不同的化学计算比制备活性醇(丁醇)和醛(吡啶-2-甲醛(1)、吡啶-2,6-二甲醛(2)、2-苯基吡啶-4,6-二甲醛(3))于CDCl₃中的混合物,同时保持最终醛的浓度为0.15mol/L。然后用NMR光谱分析所述混合物。得到下述组合物:

[0135]

醛	醇的当量	剩余醛的量[%]	形成的单半缩醛的量[%]	形成的双半缩醛的量[%]
2		94	6	0
3		83	17	0
1	1.0 当量	97	3	---
2		87	13	0
3		68	32	0
1	3.0 当量	94	6	---
2		70	30	0
3		30	56	14
1	6.0 当量	89	11	---
2		56	43	1
3		17	56	27

[0136] 当使用香叶醇(A)或香茅醇(B)代替丁醇作为活性醇时,得到如下组合物:

[0137]

醛	醇的当量	剩余醇的量[%]	形成的单半缩醛的量[%]	形成的双半缩醛的量[%]
1	A: 1.0 当量	94	6	---
	B: 1.0 当量	97	3	---
2	A: 2.0 当量	74	26	0
	B: 2.0 当量	78	22	0

[0138] 实施例 2

[0139] 使用质子酸作为稳定化盐时稳定化的半缩醛的动态混合物的形成

[0140] 以不同的化学计算比制备活性醇（丁醇（A）、2-甲氧基乙醇（B）、异丙醇（C）、香茅醇（D）、香叶醇（E））和醛（吡啶-2-甲醛（1）、吡啶-2,6-二甲醛（2）或 2-苯基嘧啶-4,6-二甲醛（3））和 3 摩尔当量的氰化三氟乙酸（相对于醛）于 CDCl_3 中的混合物，同时保持最终醛的浓度为 0.15mol/L。然后用 NMR 光谱分析所述混合物。得到下述组合物：

[0141]

醛	醇的当量	剩余醛或醇的量[%]	形成的单半缩醛的量[%]	形成的双半缩醛的量[%]
1	A: 1.0 当量	32	68	---
	A: 3.0 当量	14	86	---
	B: 1.0 当量	41	59	---
	B: 3.0 当量	18	82	---
	C: 1.0 当量	55	45	---
	C: 3.0 当量	25	75	---
	D: 1.0 当量	75	25	---
	E: 1.0 当量	43	57	---
2	A: 2.0 当量	72	6	22
	A: 6.0 当量	48	5	47
	B: 2.0 当量	84	5	11
	B: 6.0 当量	69	9	22
3	A: 2.0 当量	70	30	0
	B: 2.0 当量	60	40	0

[0142] 在 CD_3CN 中获得如下组合物：

[0143]

醛	醇的当量	剩余醇的量[%]	形成的单半缩醛的量[%]	形成的双半缩醛的量[%]
1	D: 1.0 当量	44	56	---
	E: 1.0 当量	42	58	---

[0144] 实施例 3

[0145] 使用金属阳离子作为稳定化盐时稳定化的半缩醛的动态混合物的形成

[0146] 以不同的化学计算比制备活性醇(丁醇(A)、2-甲氧基乙醇(B)、异丙醇(C)、香茅醇(D)、香叶醇(E)、2-苯乙醇(F)、(Z)-3-己烯醇(G)或叔丁醇(H))和醛(吡啶-2-甲醛(1)、吡啶-2,6-二甲醛(2)或乙醛酸(4))和0.5摩尔当量的三氟甲烷磺酸锌(II)(相对于醛)于 CD_3CN 中的混合物,同时保持最终醛的浓度为0.15mol/L。然后用NMR光谱分析所述混合物。得到下述组合物:

[0147]

醛	醇的当量	剩余醛或醇的量 [%]	形成的单半 缩醛的量[%]	形成的双半 缩醛的量[%]
1	A: 1.0 当量	59	41	---
	B: 1.0 当量	67	33	---
	C: 1.0 当量	69	31	---
	D: 1.0 当量	61	39	---
	E: 1.0 当量	60	40	---
	F: 1.0 当量	49	51	---
	G: 1.0 当量	64	36	---
2	A: 2.0 当量	19	0	81
	A: 6.0 当量	5	0	95
	B: 2.0 当量	30	0	70
	B: 6.0 当量	19	0	81
	C: 2.0 当量	30	0	70
	D: 2.0 当量	23	77	0
	H: 2.0 当量	57	0	43
	D: 1.0 当量	34	66	---

[0148] 当使用0.5当量的氯化锌(相对于醛)代替三氟甲烷磺酸锌作为稳定化盐时,得到如下的组合物:

[0149]

醛	醇的当量	剩余醇的量 [%]	形成的单半 缩醛的量[%]	形成的双半 缩醛的量[%]
1	D: 1.0 当量	80	20	---
	E: 1.0 当量	79	21	---
	F: 1.0 当量	75	25	---
	G: 1.0 当量	82	18	---

[0150] 当使用三氟甲烷磺酸锌作为稳定化盐并且使用 CD_3CN 和 D_2O (2:1)代替纯的 CD_3CN 作为溶剂时得到如下组合物:

	醛	醇的当量	剩余醇的量 [%]	形成的单半 缩醛的量[%]	形成的双半 缩醛的量[%]
[0151]	1	D: 1.0 当量	97	3	---
		E: 1.0 当量	95	5	---
	2	E: 2.0 当量	83	7	0

[0152] 当使用三氟甲烷磺酸锌作为稳定化盐并且使用丙酮-D₆代替CD₃CN作为溶剂时,获得如下组合物:

	醛	醇的当量	剩余醇的量 [%]	形成的单半 缩醛的量[%]	形成的双半 缩醛的量[%]
[0153]	1	D: 1.0 当量	72	28	---
		E: 1.0 当量	60	40	---
		F: 1.0 当量	63	37	---
		G: 1.0 当量	66	34	---

[0154] 使用三氟甲基磺酸铜(II)作为稳定化盐并且使用丙酮-D₆作为溶剂时,获得如下组合物:

	醛	醇的当量	剩余醇的量 [%]	形成的单半 缩醛的量[%]	形成的双半 缩醛的量[%]
[0155]	1	E: 1.0 当量	约 85	约 15	---

[0156] 实施例 4

[0157] 使用稳定化盐和几种活性醇时稳定化的半缩醛的动态混合物的形成

[0158] 分别用 0.5 或 1 摩尔当量的三氟甲烷磺酸锌(Zn²⁺)或 0.5 或 1 摩尔当量的氘化的三氟乙酸(D⁺)(相对于醛)处理吡啶-2-甲醛(1)与丁醇(A)、2-甲氧基乙醇(B)以及异丙醇(C)(相对于醛各自为 3 摩尔当量)于 CD₃CN 中的混合物,同时保持最终醛的浓度为 0.15mol/L。然后通过 NMR 光谱分析所述混合物。得到如下组合物:

[0159]

稳定化 盐的当量	剩余醛的量 [%]	由 A 形成的 半缩醛的量[%]	由 B 形成的 半缩醛的量[%]	由 C 形成的 半缩醛的量[%]
Zn ²⁺ : 0.5 当量	5	46	21	28
Zn ²⁺ : 1.0 当量	5	44	20	29
D ⁺ : 0.5 当量	79	16	3	2
D ⁺ : 1.0 当量	60	26	9	5

[0160] 实施例 5

[0161] 稳定化的半缩醛在织物软化应用中用于活性醇的受控释放的应用

[0162] 通过分别混合 0.6mL 的含 96.5mg 吡啶-2-甲醛的 2mL CH₃CN 溶液、0.6mL 的含 109.7mg 2-苯乙醇的 2mL CH₃CN 溶液以及 0.6mL 的含 327.5mg 作为稳定化盐的三氟甲烷磺

酸锌的 2mL CH_3CN 溶液制备稳定化的半缩醛。类似地,通过向 0.6mL 的 2-苯乙醇溶液中添加 1.2mL 的 CH_3CN 制备对照样本。每种样本制备双份。将溶液在室温下放置 3 天。然后准备一系列的 4 个烧杯,每个烧杯中含 1.8g 的由以下成分组成的织物软化剂配方:

[0163] **Stepantex**[®] VL 90A (来源:Stepan) 16.5% (w/w)

[0164] 氯化钙 (10%水溶液) 0.6% (w/w)

[0165] 去矿物质水 82.9% (w/w)

[0166] 随后在头两个烧杯中分别用移液管移取 1mL 的稳定化的半缩醛溶液,然后在其余的两个烧杯中每个移取 1mL 的 2-苯乙醇对照溶液。然后在每个烧杯中加入 600mL 自来水和一块棉毛巾 (EMPA 纯棉检测用布 Nr. 221, 来源 **Eidgenössische Materialprüfanstalt** (EMPA), 用未加香的洗涤剂粉末预先洗涤并切割成约 12x12cm 的块)。然后将布块手动搅拌 3 分钟,静置 2 分钟,然后用手拧干,称量以获得恒定量的剩余水并且挂干过夜。第二天分析两个布块 (一块含有动态混合物一块没有动态混合物),另外两块在 3 天后分析。对于上述分析,将每个布块分别放在 25℃ 恒温的顶空样品室 (160mL) 中并暴露在约 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 (以保证大约 75% 的恒定的空气湿度)。在 15 分钟期间让顶空系统保持平衡,然后挥发物在 15 分钟内吸附在干净的 **Tenax**[®] 吸附管上。每 45 分钟采样,重复 7 次。该吸附管在连接到装有 J&W Scientific DB1 毛细管柱 (30m, 内径 0.45mm, 膜 0.42 μm) 和 FID 检测仪的 Carlo Erba MFC 500 气相色谱的 Perkin Elmer TurboMatrix ATD 解吸塔上解吸附。使用两段温度梯度:以 3℃ / 分钟由 70℃ 起始到 130℃,随后以 25℃ / 分钟到 260℃ 分析挥发物。注射温度是 240℃,检测仪温度 260℃。顶空浓度 (以 ng/L 表示) 通过使用五种不同浓度的乙醇溶液的相应香味醇的外标校准而获得。将 0.1 μL 的校准液注射在 **Tenax**[®] 吸附管上,在与由顶空采样所得到的相同的条件下立即将其解吸附。

[0167] 与对照样相比,从含稳定化的半缩醛的动态混合物的样本中检测到如下含量的 2-苯乙醇:

		干燥 1 天并在 210 分钟后分 析[ng/L]	干燥 1 天并在 450 分钟后分 析[ng/L]	干燥 3 天并在 210 分钟后分 析[ng/L]	干燥 3 天并在 450 分钟后分 析[ng/L]
[0168]	来自稳定化的半缩 醛的 2-苯乙醇	106.4	120.8	115.0	122.7
	2-苯乙醇(对照)	103.5	124.3	37.3	69.3

[0169] 在 1 天后测量,从稳定化的半缩醛和对照中释放出的 2-苯乙醇得到类似的顶空浓度,而 3 天后由半缩醛释放出更高的顶空浓度,这一事实清楚地表明从含稳定化的半缩醛的样本中得到了期望的持续的效果 (延长的蒸发时间)。

[0170] 使用 145.8mg 的 FeCl_3 代替 327.5mg 的三氟甲烷磺酸锌在如上所述的相同条件下进行实验时,3 天后测量 (使用实施例 6 所述的热解吸附和 GC 仪器) 干燥织物得到如下顶空浓度 (两次测量的平均值)。

[0171]

	干燥3天并在210分钟后 分析[ng/L]	干燥3天并在450分钟后 分析[ng/L]
来自稳定化的半缩醛的 2-苯乙醇	40.9	33.8
2-苯乙醇(对照)	18.4	17.0

[0172] 使用 FeCl_3 作为稳定化盐同样观察到期望的延长。

[0173] 实施例 6

[0174] 在粉末洗涤剂应用中稳定化的半缩醛对于活性醇受控释放的应用

[0175] 通过分别将 1.2mL 的含 96.3mg 吡啶-2-甲醛的 2mL CH_3CN 溶液、1.2mL 的含 109.8mg 的 2-苯乙醇的 2mL CH_3CN 溶液以及 1.2mL 的 327.4mg 作为稳定化盐的三氟甲烷磺酸锌的 2mL CH_3CN 溶液混合制备稳定化的半缩醛。类似地,通过向 1.2mL 的 2-苯乙醇溶液中添加 2.4mL CH_3CN 制备对照样本。将溶液在室温下静置 3 天。

[0176] 然后将 1.8g 的未加香市售的粉末洗涤剂 (Via Professional Sensitive, 来自: Unilever)、2mL 的稳定化的半缩醛溶液 (或相应的对照样)、400mL 的自来水和两块棉布 (参见实施例 5) 分别加入到 **Linitest**[®] 洗衣机 (来源: Heraeus) 的两个不锈钢筒中。所述筒安装在 **Linitest**[®] 机器内部并且在 45°C 旋转 20 分钟。该棉布块在 600mL 的自来水中通过手动搅拌漂洗 2 分钟, 并且挂干过夜。第二天将两块棉布 (一块含有动态混合物一块没有) 如实施例 5 所述进行分析。挥发物在 30 分钟内吸附在干净的 **Tenax**[®] 吸附管上。每 30 分钟采样, 重复 7 次。该吸附管在连接到装有 J&W Scientific DB1 毛细管柱 (30m, 内径 0.45mm, 膜 0.42 μm) 和 Perkin Elmer TurboMass Upgrade MS 检测仪的 Perkin Elmer AutoSystem XL 气相色谱的 Perkin Elmer TurboMatrix 350 的解吸塔上解吸附。在 SIM 模式下使用两段温度梯度: 以 2°C / 分钟由 60°C 起始到 110°C, 随后以 45°C / 分钟到 260°C 分析挥发物。顶空浓度 (以 ng/L 表示) 通过实施例 5 所述的外标校准而获得。

[0177] 与对照样相比, 从含稳定化的半缩醛的动态混合物的样本中检测到如下含量的 2-苯乙醇:

[0178]

	干燥1天并在 105 分钟后分 析[ng/L]	干燥1天并在 225 分钟后分 析[ng/L]	干燥1天并在 345 分钟后分 析[ng/L]	干燥1天并在 465 分钟后分 析[ng/L]
来自稳定化的半 缩醛的 2-苯乙醇	13.8	13.5	12.6	12.9
2-苯乙醇(对照)	13.6	10.9	9.6	8.1

[0179] 尽管在试样起始测量到相似的顶空浓度, 但是从稳定化的半缩醛释放出的 2-苯乙醇的量与由对照样获得的量相比减少得更加缓慢, 从而表明含稳定化的半缩醛的样本具有期望的持续效果 (延长的蒸发时间)。

[0180] 实施例 7

[0181] 在除臭剂应用中稳定化的半缩醛用于活性醇受控释放的应用

[0182] 分别混合 0.6mL 的含 96.5mg 吡啶-2-甲醛的 2mL CH₃CN 溶液、0.6mL 的含 109.8mg 的 2-苯乙醇的 2mL CH₃CN 溶液和 0.6mL 的含 327.4mg 作为稳定化盐的三氟甲烷磺酸锌的 2mL CH₃CN 溶液制备稳定化的半缩醛。相似地,通过向 0.6mL 的 2-苯乙醇溶液中添加 1.2mL CH₃CN 制备对照样。在室温下将该溶液放置 1 天。

[0183] 然后在玻璃试管中称量 5.0g 具有如下组成的未加香的香体棒配方:

[0184]	硬脂酸	5.05% (w/w)
[0185]	1,2-丙二醇	57.02% (w/w)
[0186]	氢氧化钠 (20%的水溶液)	4.24% (w/w)
[0187]	水	30.30% (w/w)
[0188]	乙二胺四乙酸四钠	0.10% (w/w)
[0189]	Ceteareth-25	1.52% (w/w)
[0190]	PPG-3 肉豆蔻基醚	1.52% (w/w)
[0191]	三氯生	0.25% (w/w)

[0192] 并且在水浴上将其加热到 80°C,然后添加 1mL 的稳定化的半缩醛(或 1mL 的对照样)。将该试管封闭并且将混合物冷却至室温以形成糊。24 小时后,打开该试管进行第一项测量,再静置一天后进行第二项测量。

[0193] 对于上述分析,每个试管(一个为稳定化的半缩醛另一个为对照)分别放在顶空样品室(625mL)中并暴露在约 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(以保证大约 75%的恒定的空气湿度)。在 15 分钟期间让顶空系统保持平衡,然后挥发物在 15 分钟内吸附在干净的**Tenax**[®]吸附管上。该吸附管在连接到装有 J&W Scientific DB1 毛细管柱(30m, 内径 0.45mm, 膜 0.42 μm) 和 Perkin Elmer TurboMass Upgrade MS 检测仪的 Perkin Elmer AutoSystem XL 气相色谱的 Perkin Elmer TurboMatrix 350 解吸塔上解吸附。在 SIM 模式下使用两段温度梯度:以 2°C / 分钟由 60°C 起始到 110°C, 随后以 45°C / 分钟到 260°C 分析挥发物。顶空浓度(以 ng/L 表示)通过实施例 5 所述的外标校准而获得。

[0194] 与对照样相比,从含稳定化的半缩醛的动态混合物的样本中检测到如下含量的 2-苯乙醇:

[0195]

	24 小时后 [ng/L]	48 小时后 [ng/L]
来自稳定化的半缩醛的 2-苯乙醇	1739.1	201.9
2-苯乙醇(对照)	950.9	131.5

[0196] 该数据显示,与对照样本相比,含稳定化的半缩醛的样本产生了更高的顶空浓度。因此稳定化的半缩醛是除臭剂或止汗剂应用中用于挥发性醇的受控释放的合适的递送系统。