



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101198629 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 200680021881. 9

C08F 220/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 06. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

PCT/IB2005/002006 2005. 07. 14 WO

CN 1602184 A, 2005. 03. 30, 说明书第 1 页第 1 段, 第 3 页第 2 段 - 第 6 页第 1 段, 第 7 页第 1 段, 第 17 页第 2 段 - 第 19 页第 5 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 12. 18

US 5227272 A, 1993. 07. 13, 说明书全文.

US 20040048754 A1, 2004. 03. 11, 说明书第

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/IB2006/052051 2006. 06. 23

[0002]、[0018]、[0042] 段.

审查员 张金毅

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/007216 EN 2007. 01. 18

(73) 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 达米安·贝尔捷 拉乌赛·瓦利

安德烈亚斯·赫尔曼

达尼埃尔·赖希林

(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

(51) Int. Cl.

C08F 220/26 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 19 页

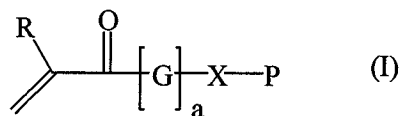
(54) 发明名称

用于活性分子的受控释放的两亲共聚物共轭物

(57) 摘要

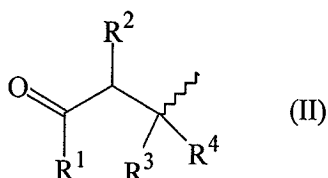
本发明涉及一种用于活性分子的受控释放的两亲共聚物共轭物,其属于香料业领域。更具体地涉及基于包含至少一种 β -氧部分或 β -硫代羰基部分的能够释放香料分子如 α , β -不饱和酮、醛或羧酸酯的聚乙烯类或聚丙烯类聚合物。本发明还涉及所述化合物在香料业中的应用以及包含本发明化合物的加香组合物或香味制品。

1. 一种共聚物,其通过包含至少一种化学式 (I) 的单体 (M) 与至少一种化学式 (III) 的单体 (H) 的共聚合的方法获得,



其中 a 是 0 或 1；

a)P 表示能够产生有气味的 α , β - 不饱和酮、醛或羧酸酯的基团并由化学式 (II) 表示,



其中波浪线表示所述 P 和 X 之间的键的位置；

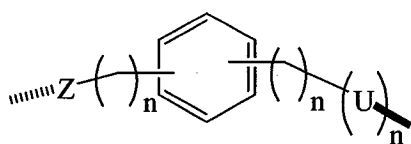
R¹ 表示氢原子、C₁ ~ C₆ 烷氧基基团或可能被 C₁ ~ C₄ 烷基取代的 C₁ ~ C₁₅ 直链、环状或分支的烷基、烯基或二烯基基团 ;和

R^2 、 R^3 和 R^4 表示氢原子、芳香环或可能被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的 $C_1 \sim C_{15}$ 直链、环状或分支的烷基、烯基或二烯基基团；或者， $R^1 \sim R^4$ 基团中的 2 个或 3 个连接在一起形成包括连接到 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 上的碳原子在内具有 6 $\sim$ 20 碳原子的饱和的或不饱和的环，所述环可能被 $C_1 \sim C_8$ 直链、分支或环状的烷基或烯基取代；

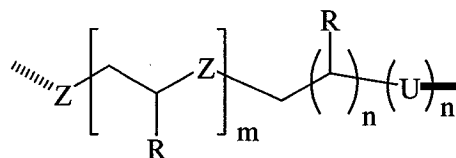
b) X 表示氧原子或硫原子；

c) R 表示氢原子或甲基或乙基：

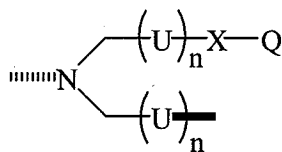
d) G 表示选自自由化学式 1) ~ 4) 组成的组中的基团：



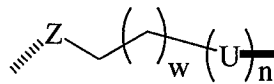
1)



2)



3)



4)

化学式中的阴影线表示所述 G 和 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CO}$ 部分之间的键的位置,粗实线表示所述 G 和 X 之间的键的位置;R 具有与以上相同的含义;

m 表示 1 ~ 5 的整数；

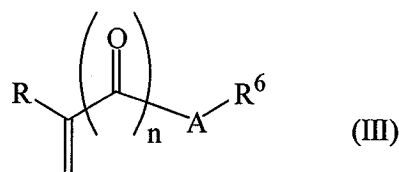
每个 n 为 0 或 1；

Z 表示氧原子或硫原子或 NH 或 NR^5 基团, R^5 表示氢原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 烷基或 $\text{CH}_2\text{-U-X-Q}$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-(U)}_n\text{-X-Q}$ 基团 ;

U 是化学式 $-(CO)-$ 或 $-O(CO)-$ 的基团,粗实线具有如上相同的含义;

Q 表示氢原子、碱金属或如上定义的 P 基团；

w 表示 1 ~ 20 的整数；



其中 R 具有与上述化学式 (I) 的 R 相同的含义；n 为 0 或 1；和

A 表示氧原子或硫原子或 NH 或 NR^9 基团， R^9 表示氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ 烷基；

- 在 n 为 1 时， R^6 表示氢原子或碱金属原子；

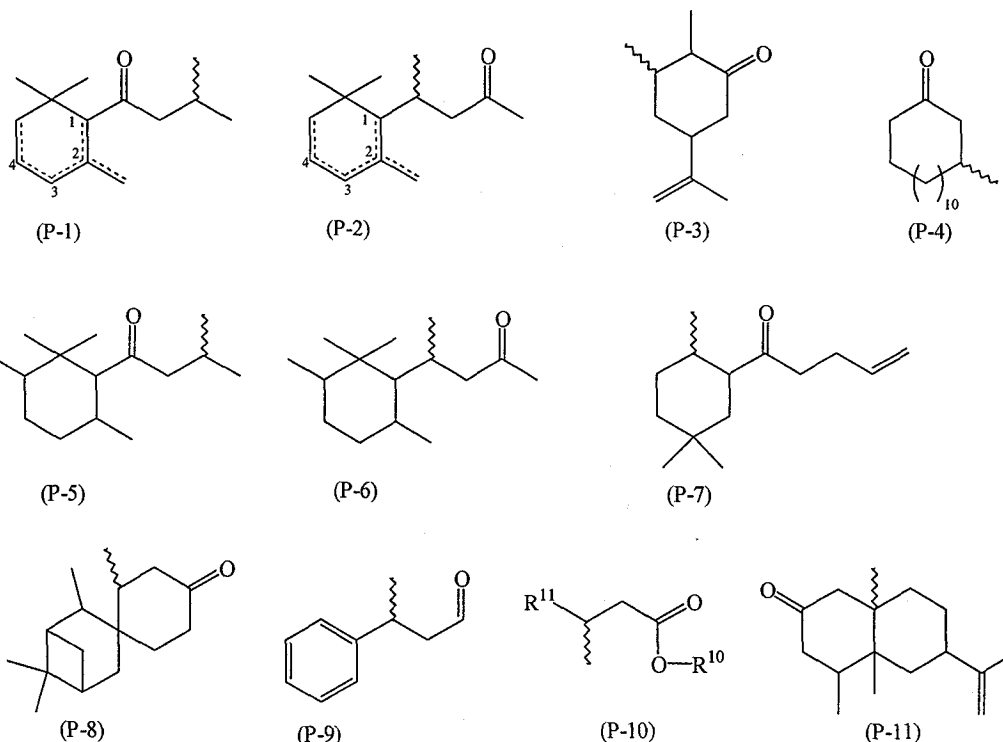
- 在 n 为 0 时， R^6 表示 COR^7 基， R^7 为氢原子或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 基；或

R^6 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烃，该烃含有至多 4 个选自由胺、季铵化的氮、 COOY 和 PO_3Y 组成的组中的官能团，其中 Y 为氢原子或碱金属原子，并非强制性选择地含有选自由酯和醚组成的组中的一个或两个官能团；

并且，单体 (M) 的总量与单体 (H) 的总量的摩尔比在 1/6 ~ 6/1 之间。

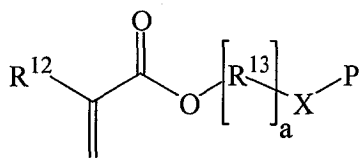
2. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于当化学式 (III) 的单体是 n 为 0 且 R^6 为 COR^7 基团的化合物时，获得共聚物的方法还包括水解的步骤从而将 AR^6 部分转化为 OH、SH、 NH_2 或 NHR^9 基团。

3. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于 P 表示化学式 (P-1) ~ (P-11) 的基团的任一异构体形式：

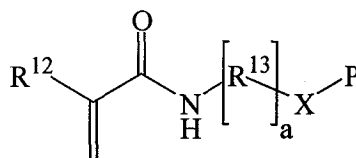


化学式中的波浪线具有与上述相同的含义和虚线表示单键或双键， R^{10} 表示甲基或乙基， R^{11} 表示 $\text{C}_6 \sim \text{C}_9$ 直链或支链烷基、烯基或二烯基；并且附带条件是，至少一个 P 基团是如上定义的化学式 (P-1) ~ (P-11) 的基团。

4. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于使用了化学式 (V) 和 (V') 的化合物作为单体 (M)，



(V)



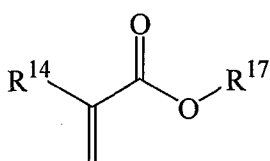
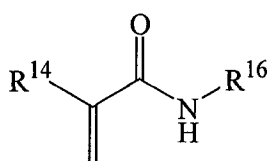
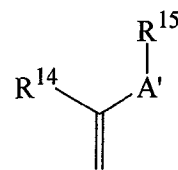
(V')

其中 X 和 P 如上所定义；

R^{12} 表示氢原子或甲基或乙基；和

R^{13} 表示化学式 $-(CH_2CH_2O)_kCH_2CH_2-$ 或 $-(CH_2)_j-$ 的基团，其中 k 为 0 ~ 10 的整数，和 j 为 2 ~ 12 的整数。

5. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于使用了化学式 (III¹)、(III²)、(III³) 的化合物作为单体 (H)，

(III¹)(III²)(III³)

其中 R^{14} 表示氢原子或甲基或乙基；

A' 为氧原子或硫原子或 NH 基；和

R^{15} 表示乙酸酯基或丙酸酯基、化学式 $-(CH_2)_q-W$ 的基团或者化学式 $-(CH_2CH_2O)_x-CH_2CH_2W$ 的基团，q 表示 2 ~ 12 的整数，x 表示 0 ~ 9 的整数和 W 表示选自 OR^{18} 、 SR^{18} 、 $COOM$ 、 NR^{18}_2 和 NR^{18}_3D 组成的组中的官能团；

R^{18} 为氢原子或甲基或乙基并且 M 为氢原子或碱金属，D 为单阴离子；

R^{16} 表示氢原子或 R^{15} ；和

R^{17} 表示碱金属或 R^{16} 。

6. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于其分子量在 500Da ~ 1000000Da 之间。

7. 根据权利要求 1 的聚合物，其特征在于单体 (M) 的总量与单体 (H) 的总量的摩尔比在 1/6 ~ 1/1 之间。

8. 加香组合物，含有：

- i) 至少一种如权利要求 1 定义的共聚物作为加香成分；
- ii) 从由香料载体和香料基料组成的组中选出的至少一种成分；和
- iii) 非强制性选择的至少一种香料佐剂。

9. 香味制品，含有：

- i) 至少一种如权利要求 1 定义的共聚物作为加香成分；和
- ii) 消费品基料。

10. 根据权利要求 9 的香味制品，其特征在于消费品基料为液体或固体洗涤剂，织物柔软剂，香水、古龙水或须后水，香皂，淋浴或沐浴盐、摩丝、油或凝胶，卫生用品，头发护理产品，香波，身体护理产品，除臭剂或止汗剂，空气清新剂，化妆制剂，织物清新剂，熨烫用水，纸张，擦净剂或漂白剂。

用于活性分子的受控释放的两亲共聚物共轭物

技术领域

[0001] 本发明涉及香料业领域。更具体地涉及基于聚乙烯或聚丙烯骨架的两亲共聚物共轭物,该共轭物包含能够释放活性分子例如 α , β -不饱和酮、醛或羧酸酯的至少一种 β -氧部分或 β -硫代羰基部分。本发明还涉及所述共聚物共轭物在香料业中的应用以及含有本发明化合物的香料组合物或香味制品。

背景技术

[0002] 为了克服例如当使用太易挥发或具有较差直接性的香料成分时遇到的问题,香料工业特别关注能够在一定时间内延长活性成分的效果的衍生物。特别地,业内对能够表现出改进的嗅觉性能的衍生物非常感兴趣。所述改进可在时间上、在强度上或者在活性化合物释放的有效量上。

[0003] 具体的皮肤或织物的表面护理是特殊的领域,该领域中不断寻求能够具有这种效果的衍生物。

[0004] 专利申请 WO 03/049666 公开了一类能够延长活性成分的效果的化合物。在这些化合物中,提及了作为具体实例的几种苯乙烯共聚物的聚合物。但是,虽然在实施例中描述的几种单体衍生物的性能非常好,但所述的苯乙烯共聚物的性能相对较差(见该申请的实施例 6 和实施例 7)。因此,仍然需要改进基于能够延长活性成分的效果的聚合物的释放特性。

[0005] 本发明的共聚物被认为是在现有技术中从未被明确公开过或暗示过,在香料释放领域中它们的具体特性也未曾公开或暗示过。

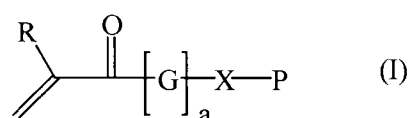
发明内容

[0006] 我们惊奇地发现特别的两亲共聚物共轭物的存在,该共轭物基于聚乙烯或聚丙烯骨架并且包含能够释放活性分子即烯酮的至少一种 β -氧部分或 β -硫代羰基部分,并且与现有技术中的物质相比具有优良性能。作为“活性分子”我们指的是能够给周围环境带来气味益处或效果的任何分子,特别是香味分子即,加香成分,例如 α , β -不饱和酮、醛或羧酸酯。

[0007] 所述共聚物共轭物可被用作加香成分。

[0008] 本发明的第一个目标涉及能够以受控方式释放活性分子的共聚物,该共聚物由包含至少一种化学式 (I) 的单体 (M) 与至少一种化学式 (III) 的单体 (H) 的共聚合的方法获得,

[0009]

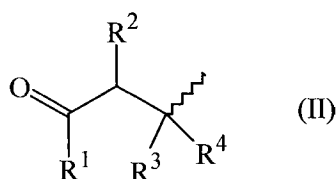


[0010] 其中 a 是 0 或 1;

[0011] a)P 表示能够产生有气味的 α , β -不饱和酮、醛或羧酸酯的基团并由化学式 (II)

表示,

[0012]



[0013] 其中波浪线表示所述 P 和 X 之间的键的位置;

[0014] R^1 表示氢原子、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基基团或可能被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的 $C_1 \sim C_{15}$ 直链、环状或分支的烷基、烯基或二烯基基团;和

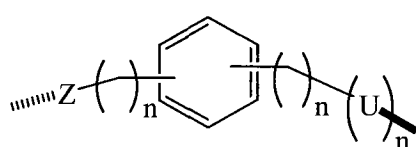
[0015] R^2 、 R^3 和 R^4 表示氢原子、芳香环或可能被 $C_1 \sim C_4$ 烷基取代的 $C_1 \sim C_{15}$ 直链、环状或分支的烷基、烯基或二烯基基团;或者, $R^1 \sim R^4$ 基团中的 2 个或 3 个连接在一起形成包括连接到 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 上的碳原子在内具有 6 ~ 20 碳原子的饱和的或不饱和的环,所述环可能被 $C_1 \sim C_8$ 直链、分支或环状的烷基或烯基取代;

[0016] b) X 表示氧原子或硫原子;

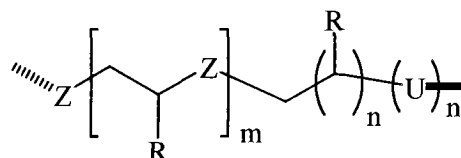
[0017] c) R 表示氢原子或甲基或乙基;

[0018] d) G 表示选自化学式 1) ~ 4) 组成的组中的基团:

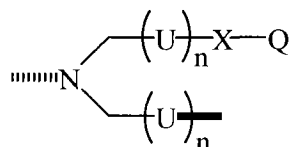
[0019]



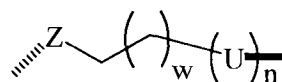
1)



2)



3)



4)

[0020] 化学式中的阴影线表示所述 G 和 $CH_2 = CRCO$ 部分之间的键的位置,粗实线表示所述 G 和 X 之间的键的位置;R 具有与上述相同的含义;

[0021] m 表示 1 ~ 5 的整数;

[0022] 每个 n 为 0 或 1;

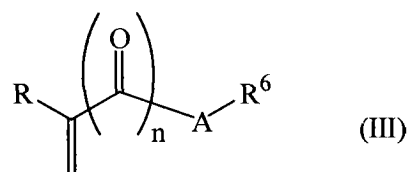
[0023] Z 表示氧原子或硫原子或 NH 或 NR^5 基团, R^5 表示氢原子、 $C_1 \sim C_5$ 烷基或 $CH_2-U-X-Q$ 或 $CH_2CH_2-(U)_n-X-Q$ 基团;

[0024] U 是化学式 $-(CO)-$ 或 $-O(CO)-$ 的基团,粗实线具有如上相同的含义;

[0025] Q 表示氢原子、碱金属原子或如上定义的 P 基团;

[0026] w 表示 1 ~ 20 的整数;

[0027]



[0028] 其中 R 具有与上述化学式 (I) 的 R 相同的含义 ; n 为 0 或 1 ; 和

[0029] A 表示氧原子或硫原子或 NH 或 NR⁹ 基团, R⁹ 表示氢原子或 C₁ ~ C₅ 烷基 ;

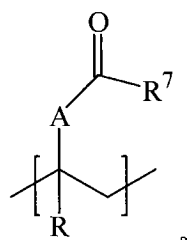
[0030] - 在 n 为 1 时, R⁶ 表示氢原子或碱金属原子 ;

[0031] - 在 n 为 0 时, R⁶ 表示 COR⁷ 基, R⁷ 为氢原子或 C₁-C₁₀ 基 ; 或

[0032] R⁶ 表示 C₁-C₂₀ 或 C₂-C₂₀ 的烃, 含有至多 4 个选自由胺、季铵化的氮、COOY 和 PO₃Y 组成的组中的官能团, 其中 Y 为氢原子或碱金属原子, 并非强制性选择地含有选自由酯和醚组成的组中的一个或两个官能团。

[0033] 在化学式 (III) 的单体是 n 为 0 且 R⁶ 为 COR⁷ 基团的化合物的情况下, 并且独立于本发明的实施方式, 获得本发明的聚合物的方法可进一步包含水解步骤从而将 AR⁶ 部分转化为 OH、SH、NH₂ 或 NHR⁹ 基团, 例如如下共聚物的片断被转化成为相应的 -[CR(AH)CH₂]- 部分的步骤,

[0034]

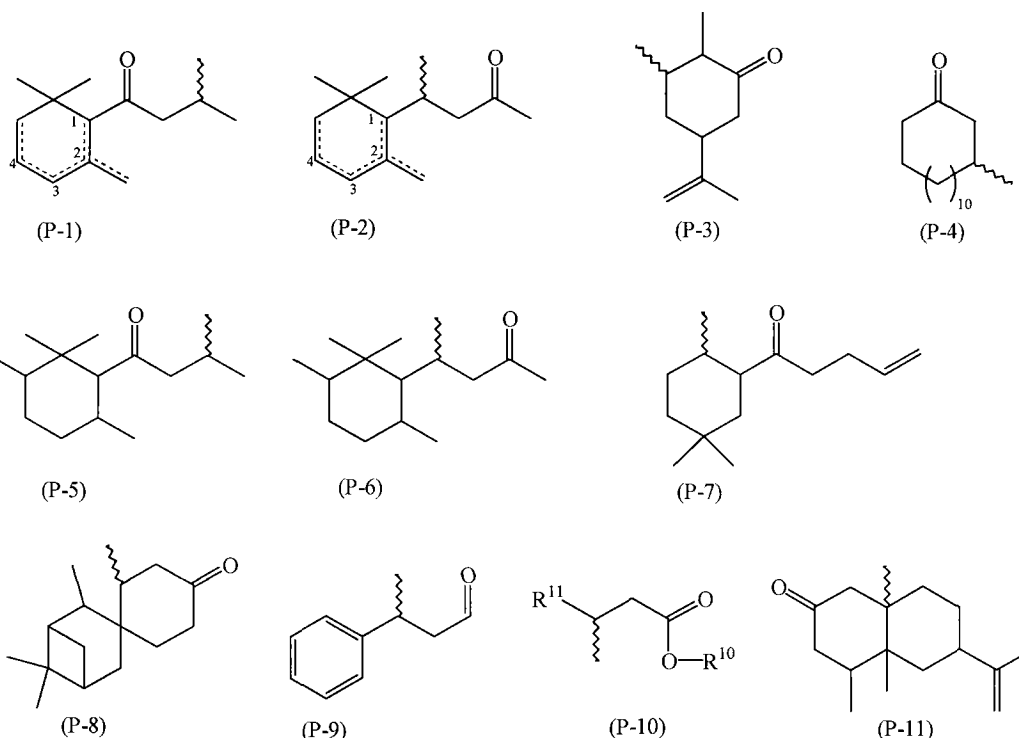


[0035] 此外, 化学式 (III) 的单体是含有酸或碱官能的化合物情况下, 独立于本发明的实施方式, 获得本发明的聚合物的方法可进一步包含所述官能的去质子化或质子化作用的步骤。

[0036] 作为在 P 的定义中使用的表述“有气味的 α, β - 不饱和酮、醛或羧酸酯”, 我们这里指的是为本领域技术人员认知的并被用作香料业中的加香成分的有气味的 α, β - 不饱和酮、醛或羧酸酯。通常来说, 所述有气味的 α, β - 不饱和酮、醛或羧酸酯为具有 8 ~ 20 个碳原子, 或者甚至更多, 优选 10 ~ 15 个碳原子的化合物。

[0037] 此外, 根据单体 (M) 的具体实施方式, P 表示化学式 (P-1) ~ (P-11) 的基团的任一异构体形式 :

[0038]



[0039] 化学式中的波浪线具有与上述相同的含义和虚线表示单键或双键, R^{10} 表示甲基或乙基, R^{11} 表示 $C_6 \sim C_9$ 直链或支链烷基、烯基或二烯基; 并且附带条件是, 至少一个 P 基团是如上定义的化学式 (P-1) ~ (P-11) 的基团。

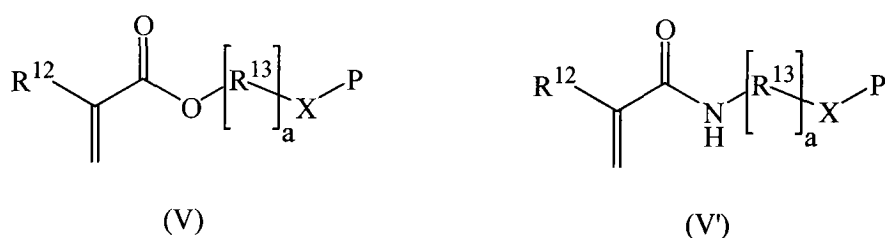
[0040] 具体地, P 还可表示如上定义的化学式 (P-1) 或 (P-7) 的基团。

[0041] 根据单体 (M) 的具体实施方式, G 表示如上定义的化学式 2) 或 4) 的官能团。

[0042] 具体地, G 还可表示化学式 2) 的基团, 其中 Z 为氧原子或 NH 基团, R 为氢原子和 n 为 0。或者, G 还可表示化学式 4) 的基团, 其中 w 是 1 ~ 15 的整数, 和 n 为 0。

[0043] 根据本发明的另一实施方式, 使用了如下化学式 (V) 和 (V') 的化合物作为单体 (M)

[0044]



[0045] 其中 X 和 P 如上所定义;

[0046] R^{12} 表示氢原子或甲基或乙基; 和

[0047] R^{13} 表示化学式 $-[CH_2CH_2O]_kCH_2CH_2-$ 或 $-[CH_2]_j-$ 的基团, 其中 k 为 0 ~ 10 的整数, 和 j 为 2 ~ 12 的整数。

[0048] 根据本发明的单体 (H) 的具体的实施方式, 所述单体是化学式 (III) 的化合物, 其中:

[0049] R 表示氢原子或甲基或乙基, n 为 0 或 1; 和

[0050] A 表示氧原子或硫原子或 NH 或 NR^9 基团, R^9 表示氢原子或 $C_1 \sim C_3$ 烃基;

[0051] - 当 n 为 1 时, R^6 表示氢原子或碱金属原子;

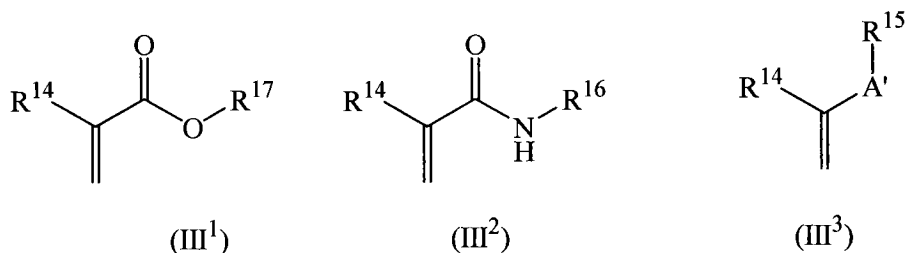
[0052] - 当 n 为 0 时, R^6 表示 R^7CO 基团, R^7 表示氢原子或 $C_1 \sim C_5$ 基团 ; 或

[0053] R^6 表示 C_2-C_{15} 烃, 该烃含有选自胺、季铵化的氮、 $COOY$ 和 PO_3Y 组成的组中的一种或两种官能团, 其中 Y 为氢原子或碱金属原子, 并非强制性选择地含有选自酯和醚组成的组中的一种或两种官能团。

[0054] 根据本发明的单体 (H) 的具体实施方式, A 表示氧或 NH 或 NR^9 基团, R^9 表示氢原子或 C_1-C_3 烷基。

[0055] 根据本发明另一实施方式, 使用以下化学式 (III¹)、(III²)、(III³) 的化合物作为单体 (H),

[0056]



[0057] 其中 R^{14} 表示氢原子或甲基或乙基 ;

[0058] A' 为氧原子或 NH 基 ; 和

[0059] R^{15} 表示乙酸酯基或丙酸酯基、化学式 $-(CH_2)_q-W$ 的基团或者化学式 $-(CH_2CH_2O)_x-CH_2(CH_2)_xW$ 的基团, q 表示 2 ~ 12 的整数, x 表示 0 ~ 2 的整数和 W 表示选自 $COOY$ 、 NR^{18}_2 和 NR^{18}_3D 组成的组中的官能团 ;

[0060] R^{18} 为氢原子或甲基或乙基并且 Y 为氢原子或碱金属原子, D 为单阴离子 ;

[0061] R^{16} 表示氢原子或 R^{15} ; 和

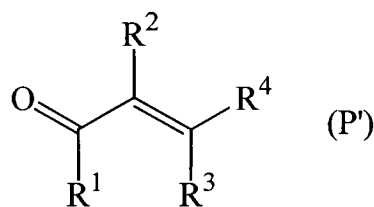
[0062] R^{17} 表示碱金属原子或 R^{16} 。

[0063] 具体地, A' 可为氧原子或 NH 基团。

[0064] 单阴离子的实例为 Cl^- 、 $(SO_4^{2-})_{1/2}$ 、 $(HPO_4^{2-})_{1/2}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、或乙酸盐离子。碱金属原子的实例为钠或钾。

[0065] 化学式 (I)、(V) 或 (V') 的化合物可通过传统的方法由来自商业可用的化合物合成。一般而言, 本发明的化合物可通过化学式 (P') 的有气味的 α , β -不饱和酮、醛或羧酸酯与化学式 $CH_2 = CRCO(G)_aXH$ 的化合物 (特别是 $CH_2 = CRCOXH$, 其中所有的符号具有化学式 (I) 中给出的含义) 之间的 [1,4]-加成反应获得,

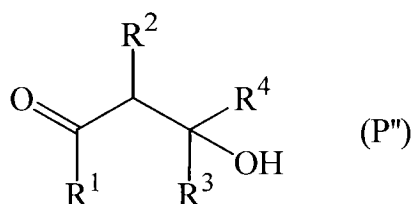
[0066]



[0067] 其中碳-碳双键的构型可以是 E 型或 Z 型并且 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的符号具有化学式 (I) 中给出的含义。由于实际的原因, 根据官能团 X 的特性和亲核性, 本发明的化合物可以有利地通过化学式 (P'') 的化合物 (其为化学式 (P') 的有香味化合物的羟醛衍生物) 与 $CH_2 = CRCO(G)_aXH$ 的合适的衍生物 (例如化学式 $CH_2 = CRCOCl$ 的酰基氯或化学式 $CH_2 =$

CRCOOCOCR = CH₂ 的酐等) 之间的反应获得,

[0068]

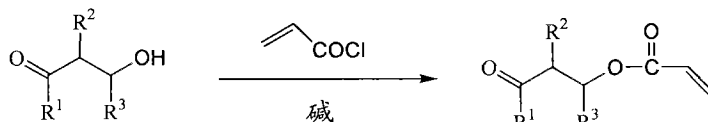


[0069] 其中符号 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 具有化学式 (I) 指出的含义。

[0070] 羟醛衍生物的应用对于 X 表示例如氧原子的化学式 (I) 的所有化合物的合成特别有利。另一方面, 香味分子作为起始材料的直接应用对于 X 表示例如硫原子的化学式 (I) 的所有化合物的合成特别有利。

[0071] 该方法的一般的实例在以下的合成路线中说明, 例如化学式 (I) 的化合物的例子:

[0072]



[0073] 不可能提供化学式 (P') 的化合物的详尽列表, 该化合物可被用于本发明的化合物的合成并且随后被释放。然而, 以下的物质可被指定作为优选的实例: α-突厥酮、β-突厥酮、γ-突厥酮、δ-突厥酮、α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮、γ-紫罗兰酮、δ-紫罗兰酮、β-大马烯酮、3-甲基-5-丙基-2-环己烯-1-酮、1(6), 8-P- 葑烯-2-酮、2,5-二甲基-5-苯基-1-己烯-3-酮、1-(5,5-二甲基-1-环己基)-4-戊烯-1-酮、8或10-甲基-α-紫罗兰酮、2-辛烯醛、1-(2,2,3,6-四甲基-1-环己基)-2-丁烯-1-酮、4-(2,2,3,6-四甲基-1-环己基)-3-丁烯-2-酮、2-环十五烯-1-酮、诺卡酮、肉桂醛、2,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚基-3-螺-2'-环己烯-4'-酮、2,4-癸-二烯酸乙酯、2-辛烯酸乙酯、2-壬烯酸甲酯、2,4-十一碳二烯酸乙酯和 5,9-二甲基-2,4,8-癸三烯酸甲酯。当然, 后面的化合物的化学式 (P'') 的羟醛衍生物同样可以用来合成本发明的化合物。

[0074] 在上文列举的有气味的化合物中, 优选以下的化合物: 突厥酮、紫罗兰酮、β-大马烯酮、1-(5,5-二甲基-1-环己基-1-基)-4-戊烯-1-酮、1(6), 8-P- 葑烯-2-酮、2-环十五烯-1-酮、1-(2,2,3,6-四甲基-1-环己基)-2-丁烯-1-酮、4-(2,2,3,6-四甲基-1-环己基)-3-丁烯-2-酮和 2-环十五烯-1-酮。

[0075] 化学式 (III)、(III¹)、(III²) 或 (III³) 的化合物或者是商业可用的或者可从商业可用化合物通过传统的方法合成。

[0076] 如上所述, 本发明的共聚物共轭物可由两种类型的单体共聚合获得。因此, 本发明的共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物的形式。根据本发明的具体实施方式, 所述共聚物优选无规型或无规嵌段型。

[0077] 根据对于丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯衍生物的共聚合已知的标准方法, 共聚合方法可通过加热、自由基、阳离子或阴离子来促进。但是, 根据本发明的具体实施方式, 优选使用自由基类型的共聚合, 其与单体/嵌段一起反应。具体地可以列举由金属茂促进的方法或使用 ATRP(原子转移自由基聚合)、RAFT(自由基原子断裂聚合)、MADIX(通过黄原酸交换

的大分子设计) 或者 NMP(氧化胺介导的聚合) 技术。

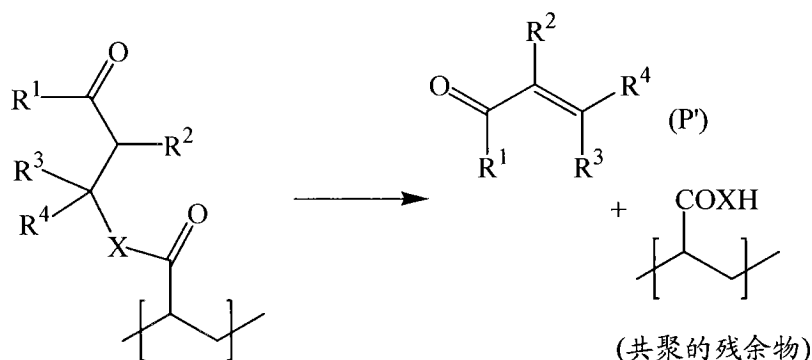
[0078] 此外, 根据本发明的另一实施方式, 本发明的共聚物的特点在于具有 500Da ~ 1000000Da 之间, 更具体地在 2000Da ~ 100000Da 之间的分子量。

[0079] 此外, 同样非常有利提及的是单体 (M) 总量与单体 (H) 总量的摩尔比 (下文称为 (M)/(H)) 可在 1/10 ~ 10/1 之间, 特别地在 1/6 ~ 6/1 之间, 或者甚至在 1/6 ~ 1/1 之间。

[0080] 由于它们的特殊的化学结构, 本发明的共聚物共轭物能够通过分解反应释放剩余物和香味分子例如化学式 (P') 的 α , β - 不饱和酮、醛或羧酸酯。

[0081] 所述分解反应的实例阐述于以下的合成路线中:

[0082]



[0083] 值得注意的是本发明的共聚物由至少两种类型的部分组成, 第一部分为化学式 $-\text{[CH}_2\text{-CR(CO[G]}_a\text{XP)]-}$, 通常是疏水性的, 第二部分为化学式 $-\text{[CH}_2\text{-CR(CO)}_n\text{AR}^6\text{)]-}$, 通常是亲水性的。

[0084] 根据我们的测试, 第一部分的特性被认为对于加香成分的释放非常重要并且特别是 X 在香味分子的释放动力学中起到了重要作用。因此, 通过对 X 的特性进行仔细地选择, 可能调节本发明共聚物的香料释放特性。

[0085] 此外, 根据我们的测试, 第二部分被认为通过在用于施覆的表面 (特别是在织物和头发) 上影响共聚物的有效沉积 / 直接性对前体香料 (pro-fragrance) 的稳定性和性能以及第一部分的释放特性起到重要的作用。第二部分可以为非离子性的, 阴离子性的或阳离子性的。例如, 在含有基本上为羧酸的第二部分的共聚物情况下, 观察到所述第二部分还可精细调节本发明的共聚物的释放特性, 并且与现有技术中报道的相反 (见 WO 03/049666 中的实施例 t 的表格)。此外, 还可以观察到丙烯酸 / 甲基丙烯酸骨架的应用还可获得施覆中的改良特性, 当与现有技术的聚合物比较时, 获得了该改良的释放特性同时维持了消费品中前体香料, 即共聚物共轭物的良好的稳定性。

[0086] 对于所有类型的共聚物, 认为所述第二部分还可通过由聚合物的环境决定的共聚物空间结构的改变来影响本发明的共聚物的释放特性。

[0087] 导致香味分子的释放的分解反应被认为受到 pH 的改变或加热的影响, 除此之外还可由其它类型的机制引发。

[0088] 如上所述, 本发明涉及上述共聚物作为加香成分的应用。换句话说, 其涉及一种赋予、增强、改进或改变加香组合物或香味制品的气味特性的方法, 该方法包含向所述组合物或制品中添加有效量的至少一种本发明的共聚物。通过“使用本发明的共聚物”在此还可理解为使用含有所述共聚物的任何组合物并且其可被有利地作为活性成分用于香料工业。

[0089] 实际上所述组合物可被有利地应用作为加香成分,这也是本发明的目的。

[0090] 因此,本发明的另一目的是包含以下物质的加香组合物:

[0091] i) 如上定义的至少一种本发明的共聚物作为加香成分;

[0092] ii) 从由香料载体和香料基料组成的组中选出的至少一种成分;和

[0093] iii) 非强制性选择的至少一种香料佐剂。

[0094] 通过“香料载体”,在此我们指从香料的观点来说实质上中性的材料,也就是说不明显地改变加香成分感官特性的材料。所述载体可以是液体。

[0095] 作为液体载体,可以引用作为非限制性例子的乳化系统,即溶剂和表面活性剂系统,或者通常用于香料的溶剂。香料常用的溶剂的特性和类型的详细描述是非穷举的。然而,可以引用作为非限制性例子的溶剂,例如最常用的二丙二醇、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。

[0096] 一般而言,通过“香料基料”,在此我们指包含至少一种加香助成分的组合物。

[0097] 所述的加香助成分不是本发明的共聚物。此外,通过“加香助成分”,其在此指这样一种化合物,该化合物在加香制品或者组合物中使用以给予快感作用。换句话说,这样的被认为是加香成分的助成分,必须被本领域的技术人员公认为是能够以积极或合意的方式给予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。

[0098] 存在于基料中的加香助成分的性质和类型在此并不保证更加详细的描述,其在任何情况下都是非穷举的,本领域的技术人员能够基于常识并且根据预期的用途或应用以及所希望的感官效果来选择它们。笼统来说,这些加香助成分属于化学类,其可以是醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、腈类、萜烯类、含氮或含硫杂环化合物和精油,并且所述的加香助成分可以具有天然或者合成的来源。在任何情况下,很多这些加香助成分被列在参考文献中,例如 S. Arctander 的书, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或其更新的版本,或者在相似性质的其它著作,以及在香料领域中的大量专利文献。还应该理解,所述的加香助成分还可以是已知以可控制的方式释放各种类型的加香化合物的化合物。

[0099] 一般而言,通过“香料佐剂”,在此我们指能够给予额外的附加好处,例如颜色、特定的抗光性、化学稳定性等的成分。对通常用于加香基料的佐剂的性质和种类的详细描述是非穷举的,但是必须提到的是所述成分对于本领域的技术人员是公知的。

[0100] 由至少一种共聚物和至少一种香料载体所组成的本发明的组合物,表示了本发明的一个具体实施方式以及包含至少一种共聚物、至少一种香料载体、至少一种香料基料和非强制性选择的至少一种香料佐剂的加香组合物。

[0101] 在此值得一提的是,在上述的组合物中,存在多于一种的本发明的共聚物或其它相似类型的释放系统的可能性是很重要的,因为这使得香料商能够制备具有本发明各种化合物气味香调的调和料、香料,从而创造了用于其工作的新手段。

[0102] 此外,本发明的共聚物,或包含它的加香组合物是有用的加香成分,其可被有利地应用于所有的现代的香料业,例如精细香料业或功能香料业。实际上,本发明的化合物可被有利地应用于精细或功能香料业来获得香味化合物的更加受控的沉积,和随后的释放。例如由于香味分子的良好直接性、低挥发性和良好的受控释放,本发明的共聚物可被掺入任何需要如上定义的香味成分的快速或延长释放的效果的应用之中,并且此外还可赋予处

理过的表面香味和清新的气味,并可很好地持续到清洗和 / 或干燥步骤。具体地,合适的表面为织物、坚硬表面、头发和皮肤。因此,含有下述成分的香味制品也是本发明的目的:

[0103] i) 如上定义的至少一种本发明的共聚物作为加香成分;和

[0104] ii) 消费品基料。

[0105] 为了清楚起见,必须提及,通过“消费品基料”,在此我们指可以与加香成分相容的消费品。换句话说,根据本发明的香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(相应于消费品,例如,洗涤剂或空气清新剂),和至少一种嗅觉有效量的本发明的共聚物。

[0106] 该消费品的组分的性质和类型在此并不保证更加详细的描述,无论如何其也是非穷举的,技术人员能够根据常识并且根据所述制品的性质和希望的效果来选择它们。

[0107] 合适的消费品基料的例子包括固体和液体洗涤剂和织物柔软剂以及香料业中的所有其它常规制品,即香水,古龙水或须后水,香皂,淋浴或沐浴盐、摩丝、油或凝胶,卫生用品或头发护理产品,例如香波,身体护理产品,除臭剂或止汗剂,空气清新剂以及化妆制剂。作为洗涤剂,不管它们是为家庭还是为工业应用而设计的,预定的应用如,用于清洗或用于清洁各种表面,例如为织物、盘子或坚硬表面处理而设计的洗涤剂组合物或清洁产品。其它的香味制品是织物清新剂,熨烫用水、纸张、擦净剂或漂白剂。

[0108] 一些上述的消费品基料对于本发明的化合物来说是侵蚀性介质,因此保护后者防止过早的分解是非常必要的,例如通过包封方法。

[0109] 优选的加香成分或香味制品为香水、织物清新剂或柔软剂基料。

[0110] 可掺入本发明的化合物的织物清新剂或柔软剂组合物的典型实例被公开于 WO 97/34986 或 US 专利 4,137,180 和 5,236,615 或 EP 799 885 中。其它的可被使用的典型清新剂和柔软剂组合物被描述于 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A8, pages 315-448 (1987) 和 vol. A25, pages 747-817 (1994); Flick, Advanced Cleaning Product Formulations, Noye Publication, Park Ridge, New Jersey (1989); Showell, in Surfactant Science Series, vol. 71: Powdered Detergents, Marcel Dekker, New York (1988); Proceedings of the World Conference on Detergents (4th, 1998, Montreux, Switzerland), AOCS print 中。

[0111] 上述所有消费品基料的特征在于实际上是中性的(例如身体护理产品或香水),酸性的(例如织物柔软剂)或碱性的(例如洗涤剂、肥皂),而本发明的两亲共聚物可为非离子性的或离子(阳离子或阴离子)性的。

[0112] 我们发现根据本发明的具体实施方式,当消费品基料具有高于 8 的 pH 值时(例如清洁剂或肥皂),那么优选将这些基料与相对于碱性 pH 在酸性或中性 pH 时具有增强的正电荷的本发明的共聚物,即包含氨基的共聚物结合。

[0113] 同样地,我们发现根据本发明的具体实施方式,当消费品基料具有低于 6 的 pH 值时(例如柔软剂),那么优选将这种基料与相对于酸性 pH 在碱性或中性 pH 下具有增强的负电荷的本发明的共聚物,即含有 COOY 基团的共聚物结合。

[0114] 此外,仍然根据本发明的具体实施方式,具有与 pH(在 3 ~ 12 范围之内)无关的电荷的聚合物,即含有 PO₃Y 基团或季铵化氮原子的聚合物可被应用于在不同消费产品中出现的 pH 值的整个范围。

[0115] 本发明共聚物可被掺入各种前述制品或组合物的比例可在很大的范围内变动。当本发明的化合物与本领域常用的加香助成分、溶剂或添加剂混合时,这些值取决于待加香的制品或产品的特性和预期香味效果以及给定组合物中助剂的特性。

[0116] 例如,以掺入其中的组合物的重量计,本发明的共聚物的典型浓度为 0.001wt%~10wt%,或者更多。当这些共聚物被直接应用在上文中提到的各种消费品的加香上时,也可使用低于这些的浓度,例如 0.01wt%~5wt%。

[0117] 本发明的另一目的涉及对表面的加香方法或增强或延长表面上的有香味成分的特有香味的扩散效果的方法,其特征在于在本发明的共聚物的存在下处理所述表面。合适的表面具体为织物、坚硬表面、头发和皮肤。

[0118] 现在将通过以下的实施例进一步详细地描述本发明,其中缩写具有本领域常规含义,温度是以摄氏度(°C)来表示的;NMR 光谱数据是在 CDCl₃ 中(如果不另外说明)用 360 或 400MHz 的仪器分别对 ¹H 和 ¹³C 进行记录的,化学移位 δ 是以 TMS 为标准,用 ppm 表示的,耦合常数 J 是用 Hz 表示的。

[0119] 如不另外说明,使用商业可用的试剂和溶剂无需进一步纯化。反应在标准的玻璃容器中在 N₂ 或 Ar 环境下进行,产率并未被优化。软化水从 Millipore Synergy 185 滤水器中获得。柱色谱法(CC):硅胶 60 Å (来自 SDS,35-70 微米)。IR 光谱:Perkin Elmer 1600 或 Spectrum One FTIR 分光计,ν 为 cm⁻¹。GC-MS(EI):在 70° 在装有 Supelco SPB-1 毛细柱(30m,0.25mm i.d.)的 HP 5890 或 6890 GCSystem 上进行 10min 然后升至 260° (10° /min),氦气流约 1ml/min,与 HP MSD 5972 或 5973 四极质谱仪联用,电子能量约 70eV,碎片离子 m/z (基峰的相对强度用%表示)。

[0120] 分析体积排阻色谱法(SEC)。在室温下(约 22°C)由 ThermoFinnigan Surveyor 真空联机脱气装置、四元 LC 泵、自动取样机和与 ThermoSeparationProducts(tsp)的光谱系统 IR-150 折射计和 Viscotek 270 Dual Detector 黏度计结合的 UV/Vis 检测器组成的系统中进行 SEC 分析。从 Macherey-Nagel Nucleogel GPC 104-5 柱(300×7.7mm i.d.,径粒 5 μm)中以流速 1.0ml/min 应用来自于 SDS 的 HPLC 级 THF 将样本洗脱。以来自于 Fluka 的聚苯乙烯(PS)或聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)聚合物标准用黏度计和 RI 检测器实现通用的标准。将大约 40mg 的标准聚合物准确称重并溶于 10ml 的溶剂中,然后将 50 μl 的这些溶液注入作为标准。

具体实施方式

[0121] 实施例 1

[0122] 根据本发明的带有羧基的聚合物的制备

[0123] 单体的制备:

[0124] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯(1):

[0125] 将刚蒸馏得到的甲基丙烯酸(2.87g,33.3mmol)、4-二甲基氨基吡啶(DMAP,3.25g,26.6mmol)和(±)-反式-3-羟基-1-(2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)-1-丁酮(7.00g,33.3mmol)于 CH₂Cl₂(35ml)中的溶液冷却到 0°C,之后持续 20 分钟滴加于 CH₂Cl₂(15ml)中的 N,N'-双环己基碳二亚胺(DCC,7.54g,36.6mmol)溶液。在室温下搅拌

反应混合物 5 天。反应形成的沉淀被过滤出来并且将过滤物置于 CH_2Cl_2 中,并用 HCl (10%, 2x)、饱和的 Na_2CO_3 溶液 (2x) 和饱和的 NaCl 溶液 (2x, $\text{pH} \approx 7$) 洗涤。将有机层干燥 (Na_2SO_4) 和浓缩。重复进行柱色谱法 (SiO_2 , 庚烷 / 乙醚 9 : 1) 获得 4.67g (63%) 的略带黄色的油。

[0126] IR(纯 的): 3017w, 2956m, 2929m, 2872m, 2829w, 1709s, 1652w, 1636m, 1451m, 1399m, 1375s, 1352m, 1317s, 1296s, 1266w, 1250w, 1225w, 1211w, 1164s, 1136s, 1115m, 1077m, 1062m, 1030s, 1008m, 998m, 987w, 937s, 911m, 900w, 885w, 862m, 848m, 813m, 787m, 752m, 699s, 682s。

[0127] ^1H -NMR : 6.06-6.02 (m, 1H) ; 5.58-5.49 (m, 2H) ; 5.48-5.35 (m, 2H) ; 3.05 和 2.89 (dd, $J = 17.9, 6.7, 1\text{H}$) ; 2.71 和 2.54 (dd, $J = 17.9, 6.1, 1\text{H}$) ; 2.58-2.46 (m, 1H) ; 2.29-2.21 (m, 1H) ; 2.02-1.93 (m, 1H) ; 1.92 (m, 3H) ; 1.75-1.66 (m, 1H) ; 1.32 (d (2x), $J = 6.1, 3\text{H}$) ; 1.02 和 0.99 (s, 3H) ; 0.95 和 0.93 (s, 3H) ; 0.89 和 0.88 (d, $J = 7.2$ 和 $6.7, 3\text{H}$)。

[0128] ^{13}C -NMR : 211.50 (s) ; 211.20 (s) ; 166.55 (s) ; 136.63 (s) ; 136.60 (s) ; 131.80 (d) ; 131.73 (d) ; 125.15 (t) ; 125.10 (t) ; 124.19 (d) ; 124.13 (d) ; 67.03 (d) ; 66.79 (d) ; 63.04 (d) ; 62.87 (d) ; 53.21 (t) ; 41.75 (t) ; 41.71 (t) ; 33.12 (s) ; 33.09 (s) ; 31.63 (d) ; 31.53 (d) ; 29.75 (q) ; 20.69 (q) ; 19.96 (q) ; 19.93 (q) ; 19.84 (q) ; 18.34 (q) ; 18.31 (q)。

[0129] MS (EI) : 193 (6) , 192 (40) , 177 (7) , 155 (5) , 149 (3) , 135 (5) , 124 (5) , 123 (34) , 122 (24) , 121 (5) , 109 (4) , 108 (8) , 107 (31) , 95 (5) , 93 (5) , 91 (7) , 87 (3) , 83 (5) , 82 (3) , 81 (17) , 79 (6) , 77 (4) , 70 (5) , 69 (100) , 67 (6) , 55 (5) , 53 (3) , 43 (7) , 42 (3) , 41 (21) , 39 (6)。

[0130] 保护的共聚物的制备

[0131] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸叔丁酯(约 1 : 5)的无规共聚物 (2a) :

[0132] 将甲基丙烯酸叔丁酯 (0.90g, 6.3mmol) 和 1 (0.35g, 1.3mmol) 溶解于干燥的苯甲醚 (4ml) 中,之后在 N_2 下添加 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 12.4mg, 0.08mmol)。用两次冰冻-泵吸-解冻循环使介质排出气体并且加热到 90℃ 持续 6 小时。然后将聚合物溶解于 THF 中,在冷的甲醇(两次)中沉淀得到 0.95g (76%) 的白色固体。

[0133] IR(纯 的): 2975w, 2933w, 2873w, 2830w, 1717m, 1474w, 1457w, 1391w, 1366m, 1248m, 1133s, 1029w, 967w, 874w, 846m, 751m, 699w, 682w, 667w。

[0134] ^1H -NMR : 5.53 (m, 1H) ; 5.45 (m, 1H) ; 5.10 (m, 1H) ; 3.06 (m, 1H) ; 2.86 (m, 1H) ; 2.72 (m, 1H) ; 2.50 (m, 3H) ; 2.36 (m, 1H) ; 2.30-1.65 (m, 16H) ; 1.42 (m, 45H) ; 1.31 (m, 6H) ; 1.20-0.74 (m, 25H)。

[0135] ^{13}C -NMR : 211.32 (s, br.) ; 177.47 (s, br.) ; 176.66 (s, br.) ; 131.73 (d, br.) ; 124.28 (d, br.) ; 80.91 (s, br.) ; 80.82 (s, br.) ; 67.84 (d, br.) ; 63.05 (d, br.) ; 52.89 (t, br.) ; 46.23 (s, br.) ; 45.34 (s, br.) ; 41.72 (t) ; 33.05 (s, br.) ; 31.65 (d, br.) ; 29.76 (q, br.) ; 27.81 (d) ; 20.73 (q, br.) ; 19.89 (q, br.) ; 19.62 (q, br.) ; 17.82 (q, br.) ; 17.63 (q, br.)。

[0136] 平均分子量 (SEC, PMMA) : $M_w = 47000 \text{ Da}$, $M_n = 18000 \text{ Da}$ 。

[0137] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸叔丁酯(约 1 : 3)的无规共聚物 (2b) :

[0138] 用与制备 2a 相同的方法用 0.33ml 的甲基丙烯酸叔丁酯 (2.0mmol), 0.19g 的于干

燥的苯甲醚 (3.1ml) 中的 1 (0.7mmol) 和 4.4mg 的 AIBN (0.03mmol) 反应获得 0.32g (63%) 的白色固体。

[0139] IR (纯的): 2972m, 2931m, 2876m, 2830w, 1718s, 1474m, 1458m, 1390m, 1365s, 1247m, 1133s, 1063m, 1030m, 998w, 968w, 941w, 875w, 846s, 784w, 750m, 699m, 682m。

[0140] $^1\text{H-NMR}$: 5.53 (m, 1H); 5.46 (m, 1H); 5.10 (m, 1H); 3.05 (m, 1H); 2.86 (m, 1H); 2.72 (m, 1H); 2.50 (m, 2H); 2.21 (m, 2H); 2.12-1.63 (m, 8H); 1.43 (m, 27H); 1.28 (m, 4H); 1.20-0.69 (m, 20H)。

[0141] $^{13}\text{C-NMR}$: 211.62 (s, br.); 176.65 (s, br.); 131.79 (d, br.); 124.33 (d, br.); 80.96 (s, br.); 80.61 (s, br.); 67.87 (d, br.); 62.73 (d, br.); 52.88 (t, br.); 46.24 (s, br.); 45.35 (s, br.); 41.70 (t); 33.10 (s, br.); 31.68 (d, br.); 29.79 (q, br.); 27.81 (d); 20.71 (q, br.); 19.88 (q, br.); 19.64 (q, br.); 17.91 (q, br.)。

[0142] 平均分子量 (SEC, PMMA): $M_w = 35800\text{Da}$, $M_n = 16100\text{Da}$ 。

[0143] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸叔丁酯 (约 1 : 2) 的无规共聚物 (2c) :

[0144] 用与制备 2a 相同的方法用 0.41ml 的甲基丙烯酸叔丁酯 (2.5mmol)、0.35g 的于干燥的苯甲醚 (6ml) 中的 1 (1.3mmol) 和 6.2mg 的 AIBN (0.04mmol) 反应获得 0.36g (52%) 的白色固体。

[0145] IR (纯的): 2972m, 2930m, 2874m, 2828w, 1716s, 1653 w, 1637w, 1456m, 1390m, 1366s, 1247s, 1133s, 1063m, 1030m, 998w, 969w, 939w, 847s, 751m, 700m, 682m。

[0146] $^1\text{H-NMR}$: 5.53 (m, 1H); 5.46 (m, 1H); 5.10 (m, 1H); 3.05 (m, 1H); 2.84 (m, 1H); 2.72 (m, 1H); 2.50 (m, 2H); 2.21 (m, 2H); 2.12-1.63 (m, 6H); 1.43 (m, 18H); 1.28 (m, 6H); 1.20-0.75 (m, 18H)。

[0147] $^{13}\text{C-NMR}$: 211.23 (s, br.); 177.18 (s, br.); 131.70 (d, br.); 124.31 (d, br.); 81.02 (s, br.); 80.58 (s, br.); 67.88 (d, br.); 62.73 (d, br.); 52.89 (t, br.); 46.23 (s, br.); 45.35 (s, br.); 41.70 (t); 33.10 (s, br.); 31.71 (d, br.); 29.77 (q, br.); 27.81 (d); 20.72 (q, br.); 19.89 (q, br.); 19.66 (q, br.); 17.62 (q, br.)。

[0148] 平均分子量 (SEC, PMMA): $M_w = 54100\text{Da}$, $M_n = 26100\text{Da}$ 。

[0149] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸叔丁酯 (约 1 : 1) 的无规共聚物 (2d) :

[0150] 用与制备 2a 相同的方法用 0.88ml 的甲基丙烯酸叔丁酯 (5.40mmol)、于干燥的苯甲醚 (20ml) 中的 1.50g 的 1 (5.4mmol) 和 17.8mg 的 AIBN (0.11mmol) 反应获得 1.60g (71%) 的白色固体。

[0151] IR (纯的): 3013w, 2957m, 2932m, 2876w, 2830w, 1714s, 1654w, 1601w, 1456m, 1391m, 1366s, 1248s, 1133s, 1062w, 1029w, 966w, 941w, 847m, 784w, 751m, 699m, 682m。

[0152] $^1\text{H-NMR}$: 5.56 (m, 1H); 5.45 (m, 1H); 5.10 (m, 1H); 3.06 (m, 1H); 2.86 (m, 1H); 2.72 (m, 1H); 2.50 (m, 3H); 2.21 (m, 2H); 2.10-1.60 (m, 6H); 1.42 (m, 9H); 1.26 (m, 6H); 1.20-0.80 (m, 12H)。

[0153] $^{13}\text{C-NMR}$: 211.29 (s, br.); 176.98 (s, br.); 131.69 (d, br.); 124.30 (d, br.); 81.05 (s, br.); 67.91 (d, br.); 62.72 (d, br.); 52.89 (t, br.); 46.10 (s, br.); 45.36 (s,

br.) ;41.70(t) ;33.10(s, br.) ;31.63(d, br.) ;29.77(q, br.) ;27.83(d) ;20.76(q, br.) ;19.89(q, br.) ;19.62(q, br.)。

[0154] 平均分子量 (SEC, PMMA) : $M_w = 56900\text{Da}$, $M_n = 24600\text{Da}$ 。

[0155] 本发明的共聚物的制备

[0156] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸(约1:5)的无规共聚物(3a):

[0157] 将三氟乙酸(TFA, 15ml)加入到2a(0.90g, 0.91mmol)于 CH_2Cl_2 (15ml)中的溶液中并且反应混合物在室温下搅拌1小时。介质成为桔红色。沉淀入冷的二乙醚中得到0.55g(86%)的白色固体。

[0158] IR(纯的):3700-2400w(br.), 2982m, 2969m, 2956m, 2935m, 2900m, 2838m, 1697s, 1474m, 1449m, 1387m, 1369m, 1252m, 1151s, 1065m, 1029w, 999w, 961m, 933m, 832w, 793w, 750w, 700w, 683w, 668w, 632w, 625w, 617w, 605w。

[0159] $^1\text{H-NMR}$ (MeOD):5.58(m, 1H);5.49(m, 1H);5.11(m, 1H);3.14(m, 1H);2.90(m, 1H);2.67(m, 1H);2.50(m, 1H);12.32(m, 1H);2.20-1.78(m, 19H);1.75(m, 2H);1.52(m, 2H);1.45(m, 4H);1.30(m, 7H);1.11-0.73(m, 32H)。

[0160] $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD):213.50(s, br.);183.69(s, br.);182.53(s, br.);182.24(s, br.);181.34(s, br.);179.15(s, br.);132.81(d, br.);125.50(d, br.);69.33(d, br.);64.03(d, br.);55.69(t, br.);54.18(t, br.);53.20(t, br.);52.90(t, br.);47.53(s, br.);46.32(s, br.);45.94(s, br.);42.81(t);34.19(s, br.);32.92(d, br.);30.51(q, br.);28.24(q, br.);21.50(q, br.);20.33(q, br.);19.93(q, br.);19.28(q, br.);30.51(q, br.);17.36(q, br.);17.02(q, br.)。

[0161] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸(约1:3)的无规共聚物(3b):

[0162] 用与制备3a相同的方法用0.25g的2b(0.4mmol)、 CH_2Cl_2 (5ml)和TFA(5ml)反应获得0.12g(63%)的白色固体。

[0163] IR(纯的):3696-2182m, 3205m, 3013m, 2977m, 2953m, 2932m, 2881m, 2587m, 1719s, 1694s, 1654m, 1469m, 1449m, 1385m, 1368m, 1249m, 1153s, 1030m, 998w, 932m, 832m, 789m, 755m, 700m, 682m。

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (MeOD):5.58(m, 1H);5.49(m, 1H);5.11(m, 1H);3.14(m, 1H);2.90(m, 1H);2.67(m, 1H);2.50(m, 1H);2.32(m, 1H);2.20-1.78(m, 10H);1.75(m, 1H);1.52(m, 1H);1.30(m, 5H);1.11-0.73(m, 18H)。

[0165] $^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD):213.70(s, br.);182.52(s, br.);182.24(s, br.);181.34(s, br.);132.76(d, br.);125.51(d, br.);69.33(d, br.);64.02(d, br.);55.74(t, br.);54.12(t, br.);46.96(q, br.);46.74(q, br.);46.33(q, br.);45.94(q, br.);42.84(t, br.);34.16(s, br.);33.05(d, br.);32.92(d, br.);30.53(q, br.);30.23(q, br.);21.37(q, br.);20.36(q, br.);19.94(q, br.);19.25(q, br.);17.99(q, br.);17.39(q, br.);17.02(q, br.)。

[0166] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸(约1:2)的无规共聚物(3c):

[0167] 用与制备 3a 相同的方法用 0.30g 的 2c (0.5mmol)、CH₂Cl₂ (5ml) 和 TFA (5ml) 反应获得 0.17g (71%) 的白色固体。

[0168] IR (纯的): 3701-2324s(br.), 2954s, 2932s, 2872s, 2830m, 1717s, 1696s, 1452s, 1368s, 1248s, 1136s, 1065s, 1031s, 998m, 963s, 935s, 834s, 792s, 755s, 700s, 682s。

[0169] ¹H-NMR (MeOD): 5.58 (m, 1H); 5.49 (m, 1H); 5.11 (m, 1H); 3.16 (m, 1H); 2.90 (m, 1H); 2.66 (m, 1H); 2.50 (m, 1H); 2.33 (m, 1H); 2.26-1.80 (m, 7H); 1.74 (m, 1H); 1.46 (m, 1H); 1.30 (m, 4H); 1.12-0.86 (m, 15H)。

[0170] ¹³C-NMR (MeOD): 182.20 (s, br.); 181.27 (s, br.); 169.39 (s, br.); 132.76 (d, br.); 125.51 (d, br.); 69.28 (d, br.); 64.03 (d, br.); 63.89 (d, br.); 55.68 (t, br.); 54.08 (t, br.); 46.72 (s, br.); 46.31 (s, br.); 45.92 (s, br.); 42.83 (t, br.); 34.17 (s, br.); 33.08 (d, br.); 32.91 (d, br.); 30.53 (q, br.); 21.49 (q, br.); 20.56 (q, br.); 20.40 (q, br.); 19.97 (q, br.)。

[0171] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧合-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸(约 1:1)的无规共聚物(3d):

[0172] 用与制备 3a 相同的方法用 0.15g 的 2d (0.4mmol)、CH₂Cl₂ (5ml) 和 TFA (5ml) 反应获得 0.10g (77%) 的白色固体。

[0173] IR (纯的): 3666-2385m(br.), 3013m, 2956s, 2932s, 2876s, 2830m, 1722s, 1700s, 1654m, 1459m, 1448m, 1374s, 1248s, 1135s, 1062s, 1029s, 936s, 840m, 789m, 749m, 700m, 682m。

[0174] ¹H-NMR (MeOD): 5.60 (m, 1H); 5.51 (m, 1H); 5.11 (m, 1H); 3.15 (m, 1H); 2.90 (m, 1H); 2.77 (m, 1H); 2.51 (m, 2H); 2.34 (m, 2H); 2.26-1.63 (m, 8H); 1.31 (m, 4H); 1.23-0.77 (m, 9H)。

[0175] ¹³C-NMR (MeOD): 213.42 (s, br.); 185.10 (s, br.); 181.69 (s, br.); 174.45 (s, br.); 132.78 (d, br.); 125.55 (d, br.); 69.40 (d, br.); 64.00 (d, br.); 54.06 (t, br.); 46.49 (s, br.); 46.34 (s, br.); 45.91 (s, br.); 42.81 (t, br.); 34.21 (s, br.); 32.98 (t, br.); 30.54 (q, br.); 21.57 (q, br.); 20.44 (q, br.); 20.06 (q, br.); 17.33 (q, br.); 17.09 (q, br.)。

[0176] 作为替代,可使用一步法制备共聚物 3b-d,即在 N₂ 气下向 1 (2.00g, 7.2mmol) 和相应的化学计量当量的甲基丙烯酸于二氧杂环己烷 (30-40ml) 中的溶液中添加 AIBN (47.4mg, 0.29mmol)。该介质用两次冷冻-泵吸-解冻循环除去气体并且加热至 90℃ 持续 4 小时。然后将聚合物沉淀入冷的庚烷 (两次) 得到白色固体。进行以上对应的光谱分析。

[0177] 实施例 2

[0178] 根据本发明的含有胺基的聚合物的制备

[0179] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧合-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙和甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯 (约 1:1) 的无规共聚物 (4a):

[0180] 在 N₂ 下将 AIBN (35.54mg, 0.216mmol) 添加到甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲基氨基)乙酯 (1.80ml, 10.82mmol) 和于蒸馏后的苯甲醚 (50ml) 中 1 (3.53g, 10.82mmol) 的溶液中。混合物通过两次冷冻-泵吸-解冻循环除去气体并加热到 90℃ 持续 6 小时。该聚合物被溶解于 THF 并沉淀到冷的庚烷中 (两次) 获得白色固体。

[0181] IR(纯 的):2955m,2888m,2823w,2770w,1805w,1724s,1653w,1601w,1456m,1376m,1248m,1143s,1100m,1063m,1017w,964m,898w,883w,851w,752m,700m,683m。

[0182] ^1H -NMR :5.54(m,1H) ;5.46(m,1H) ;5.11(m,1H) ;4.07(m,2H) ;3.04(m,1H) ;2.58(m,2H) ;2.50(m,3H) ;2.29(m,6H) ;2.10-1.60(m,6H) ;1.27(m,6H) ;1.25-0.60(m,16H)。

[0183] ^{13}C -NMR :211.37(s) ;176.50(s) ;131.65(d) ;124.30(d) ;67.89(d) ;62.98(d) ;57.06(t) ;52.99(t) ;45.74(q) ;45.10(q) ;41.70(t) ;33.06(s) ;31.62(d) ;29.76(q) ;21.49(q) ;20.76(q) ;19.88(q) ;16.79(q)。

[0184] 平均分子量 (SEC, PMMA) : $M_w = 87000\text{Da}$, $M_n = 7300\text{Da}$ 。

[0185] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和2-(N,N,N-三甲基氨基)乙基甲基丙烯酸硫酸酯(约1:1)的无规共聚物(4b):

[0186] 在 N_2 下将硫酸二甲酯(0.66ml,6.90mmol)于THF(10ml)中的溶液添加到溶解于蒸馏后的THF(25ml)中的4a(2.50g,5.74mmol)中。混合物在室温下搅拌2小时。季铵化的共聚物沉淀出来并且将其过滤,并在真空中干燥获得2.90g(90%)的白色固体。

[0187] IR(纯 的):3013w,2957m,2932m,2887w,2831w,1803w,1722s,1653w,1625w,1478m,1377m,1225s,1143s,1043s,1010s,952m,842m,748mv700w,683w。

[0188] ^1H -NMR :5.58(m,1H) ;5.49(m,1H) ;5.15(m,1H) ;4.48(m,2H) ;3.85(m,2H) ;3.71(s,1H) ;3.34(m,12H) ;2.92(m,1H) ;2.48(m,1H) ;2.35(m,1H) ;2.24-1.55(m,5H) ;1.71(m,2H) ;1.50-0.70(m,32H)。

[0189] ^{13}C -NMR :213.32(s) ;177.78(s) ;132.73(d) ;125.52(d) ;69.29(d) ;65.62(t) ;63.71(d) ;59.95(t) ;54.77(q) ;54.09(q) ;46.66(t) ;44.61(s) ;42.83(t) ;34.22(s) ;32.97(d) ;30.57(q) ;23.76(q) ;21.68(q) ;20.39(q)。

[0190] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯(约1:3)的无规共聚物(4c):

[0191] 用与制备4a相同的方法用3.60ml的甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯(21.65mmol)、2.35g的1(7.22mmol)和47.4mg的AIBN(0.288mmol)于干燥的苯甲醚(40ml)中的溶液反应7h获得5.50g(96%)的白色固体。

[0192] IR(纯 的):3013w,2948m,2892w,2870w,2820m,2769m,1805w,1723s,1659w,1625w,1455m,1385m,1376m,1367m,1332w,1263m,1250m,1237m,1143s,1099m,1061m,1041m,1015m,963m,881w,850m,778wv749m,700m,683m。

[0193] ^1H -NMR :5.54(m,1H) ;5.46(m,1H) ;5.11(m,1H) ;4.06(m,6H) ;2.57(m,6H) ;2.28(m,18H) ;2.10-1.60(m,11H) ;1.27(m,6H) ;1.20-0.75(m,24H)。

[0194] ^{13}C -NMR :211.43(s) ;177.36(s) ;176.68(s) ;131.66(d) ;124.29(d) ;67.92(d) ;63.03(t) ;57.10(t) ;54.26(t) ;52.91(t) ;45.81(q) ;44.81(q) ;41.71(t) ;33.07(s) ;31.66(d) ;29.77(q) ;20.75(q) ;19.88(q) ;19.67(q) ;18.91(q) ;16.92(q)。

[0195] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和2-(N,N,N-三甲基氨基)乙基甲基丙烯酸硫酸酯(约1:3)的无规共聚物(4d):

[0196] 用与制备4b相同的方法用在干燥的THF(40ml)中的2.00g的4c(2.67mmol)和于干燥的THF(10ml)中的0.91ml的硫酸二甲酯(9.61mmol)反应获得2.50g(83%)的白色固

体。

[0197] IR(纯 的):3476w,3036w,2950m,2834w,1802w,1724s,1651w,1480m,1384m,1217s,1142s,1058s,1004s,951s,894m,869m,736s,683w,609m。

[0198] $^1\text{H-NMR}$:5.58(m,1H);5.50(m,1H);5.14(m,1H);4.47(m,6H);3.85(m,6H);3.71(s,9H);3.33(m,27H);2.92(m,1H);2.70(m,1H);2.46(m,1H);2.36(m,1H);2.24-1.55(m,14H);1.50-0.70(m,32H)。

[0199] $^{13}\text{C-NMR}$:205.14(s);178.30(s);132.79(d);125.55(d);68.90(d);65.52(t);63.84(d);60.44(t);54.72(q);46.62(d);42.62(t);34.23(s);32.92(d);30.49(q);20.91(q);20.37(q)。

[0200] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯(约1:5)的无规共聚物(4e):

[0201] 用与制备4a相同的方法用6.00ml的甲基丙烯酸2-(N,N-二甲基氨基)乙酯(36.05mmol)、于干燥的苯甲醚(80ml)中的2.35g的1(7.22mmol)和71.04mg的AIBN(0.43mmol)反应7h获得5.24g(68%)的白色固体。

[0202] IR(纯 的):2946m,2870w,2821m,2769m,1806w,1722s,1655w,1626w,1455m,1386m,1367m,1332w,1264m,1237m,1143s,1099m,1060m,1041m,1015m,959m,849m,778m,749m,701m,683m,608w。

[0203] $^1\text{H-NMR}$:5.53(m,1H);5.47(m,1H);5.12(m,1H);4.06(m,11H);2.57(m,12H);2.28(m,36H);2.10-1.60(m,16H);1.27(m,6H);1.17-0.60(m,32H)。

[0204] $^{13}\text{C-NMR}$:195.53(s);177.68(s);177.28(s);176.41(s);131.70(d);124.27(d);63.04(t);57.11(t);54.30(t);52.25(t);45.81(q);45.08(q);44.76(q);41.72(t);33.07(s);31.66(d);29.78(q);20.74(q);19.87(q);18.56(q);16.84(q)。

[0205] 平均分子量(SEC, PMMA): $M_w = 73000\text{Da}$, $M_n = 15600\text{Da}$ 。

[0206] 2-甲基丙烯酸(±)-1-甲基-3-氧-3-(反式-2,6,6-三甲基-3-环己烯-1-基)丙酯和2-(N,N,N-三甲基氨基)乙基甲基丙烯酸硫酸酯(约1:5)的无规共聚物(4f):

[0207] 用与制备4b相同的方法用在干燥的THF(60ml)中的3.32g的4e(3.12mmol)和1.78ml的硫酸二甲酯(18.73mmol)反应获得4.92g(93%)的白色固体。

[0208] IR(纯 的):3460w,3035m,2953w,2834w,1803w,1724s,1655w,1479m,1385m,1216s,1146s,1057m,1045m,1004s,951m,894w,838m,740s,683w,609m。

[0209] $^1\text{H-NMR}$:5.58(m,1H);5.49(m,1H);5.14(m,1H);4.48(m,9H);3.89(m,10H);3.71(s,14H);3.34(m,69H);2.46(m,1H);2.36(m,1H);2.22-1.55(m,10H);1.73(m,1H);1.50-0.70(m,51H)。

[0210] $^{13}\text{C-NMR}$:178.31(s);132.67(d);121.28(d);65.44(t);60.52(t);55.28(q);54.72(q);46.61(s);42.67(t);34.24(s);33.06(d);30.51(q);23.75(q);19.27(q)。

[0211] 实施例3

[0212] 加香成分从掺入到消费品(柔软剂)中的本发明共聚物中的释放

[0213] 将公开于WO 03/049666的聚合物(基于苯乙烯骨架的两亲无规共聚物)与在相同条件下获得的本发明的聚合物(两亲的聚甲基丙烯酸酯)进行比较。被比聚合物的单体(M)和单体(H)的比例相同,形式上导致了在软化剂基料中相同量的加香成分P'。测试使

用通常用于处理毛巾织物的标准的织物柔软剂基料进行。

[0214] 制备具有如下最终组成的织物柔软剂基料：

[0215]	成分	重量份
[0216]	Stepantex [®] VK 90 (来自 :Stepan)	16.7%
[0217]	氯化钙溶液 (10%)	0.2%
[0218]	染料	0.3%
[0219]	去离子水	82.8%

[0220] 毛巾织物的洗涤用 85g 的未加香的洗涤剂基料进行,接下来用 35g 的标准未加香的柔软剂进行漂清循环。之前向上述的柔软剂基料中添加 0.5mmol 的纯 δ -突厥酮或者另外相应摩尔量的含有聚合物的 δ -突厥酮。

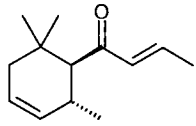
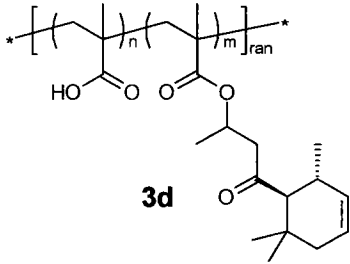
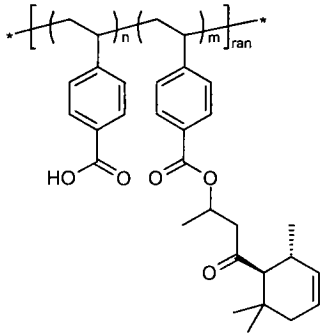
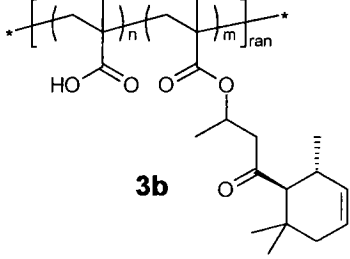
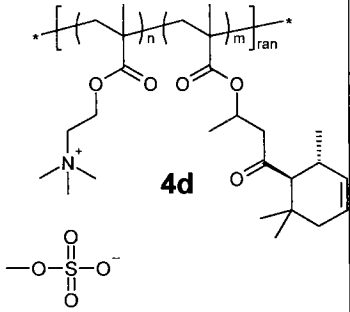
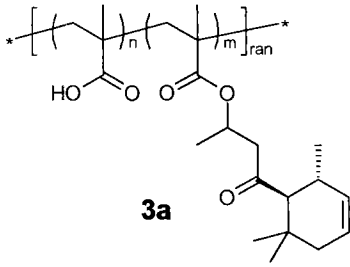
[0221] 向洗衣机 (Miele novotronic W300-33 CH) 中装入 17 块小的毛巾织物 (18cm*18cm, 每块约 30g) 和 2.3kg 的大的棉毛巾 (10 块 50*100cm)。在 40°C 使用短循环程序对承载物进行洗涤并且以 900rpm 进行漂清。

[0222] 在洗涤的末尾,评估其强度之前,将 17 块小的毛巾织物排成排干燥 24 小时,并且评估使用从“1”(没有香味)到“7”(非常强)的标准由 20 位评估人员在 1、3 和 7 天后进行。

[0223] 获得的不同的聚合物的结果总结于表 1 中：

[0224] 表 1 :含游离加香成分、本发明的聚合物或根据 WO 03/049666 的聚合物的柔软剂的特性

[0225]

检测分子	平均强度 ¹⁾	检测分子	平均强度 ¹⁾
 δ-突厥酮 (参考)	2.66	 3d	3.27
 现有技术化合物 WO 03/049666: 实施例 6: 化合物 b) 或 d)	2.72	 3b	3.68
 4d	4.35	 3a	3.55

[0226] ¹⁾ 洗涤三天后干织物的气味强度的平均值。

[0227] 从表 1 中注意到, 本发明的共聚物总是具有较游离加香成分或现有技术共聚物好的表现。

[0228] 实施例 4

[0229] 加香成分从掺入到消费品(香波)中的本发明聚合物中的释放

[0230] 将聚合物溶解于水中, 然后以相应于 0.3% (w/w) δ-突厥酮的浓度添加到标准的无香味的香波基料中。

[0231] 制备具有如下最终组成的香波基料:

成分	重量份
[0233] Texapon [®] NS0 IS, 月桂基(聚氧乙烯)醚硫酸钠(来源:Henkel)	40.00%
[0234] Dehyton [®] AB-30, 椰油基甜菜碱(来源:Henkel)	4.00%

- [0235] Amphotensid GB 2009, 椰油酰两性基二乙酸二钠
- [0236] (来源 :Zschimmer&Schwarz) 3.00%
- [0237] Dow Corning 2-1691 乳液 (来源 :Dow Corning) 1.00%
- [0238] Rewomid IPP 240, 椰油酰胺 MIPA (来源 :Witco Surfactants) 1.00%
- [0239] 鲸蜡醇 1.00%
- [0240] 柠檬酸溶液 (20%) 0.70%
- [0241] Arlypon[®] F, 月桂基 (聚氧乙烯) 醚-2 (来源 :Henkel) 0.50%
- [0242] Cithrol EGDS 3432, 乙二醇二硬脂酸酯 (来源 :Croda) 0.50%
- [0243] Opacifier 631 (来源 :Morton) 0.50%
- [0244] Lanette[®] E, 鲸蜡硬脂醇硫酸钠 (来源 :Henkel) 0.40%
- [0245] Jaguar Excel, 瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵
- [0246] (guar hydroxypropyltrimmonium chloride) 来源 :Rhodia) 0.20%
- [0247] Tylose H10, 羟乙基纤维素 (来源 :Clariant) 0.20%
- [0248] Glydant[®] DMDM 乙内酰脲 (来源 :Lonza) 0.15%
- [0249] Phenonip[®] (来源 :Nipa) 0.05%
- [0250] 去离子水 46.80%

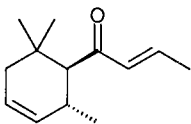
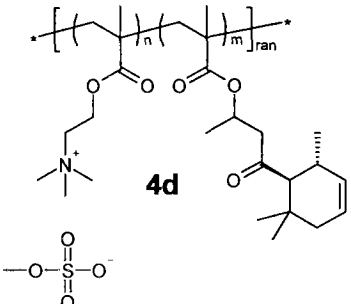
[0251] 将该香波基料缓慢搅拌得到均匀的介质。检测需要 20g 的净化过的头发样本。将其用温水 (约 37℃) 用手漂洗 30 秒。将该样本用 5g 的香料基料洗涤 30 秒并轻柔地摩擦, 然后用温水漂洗 30 秒。相同的样本用 5g 的香波基料洗涤第二次。

[0252] 然后 9 名评估员评估该泡沫。样本用冷水漂洗 30 秒。在 24 小时后评估该样本。使用从“1”(无气味)到“7”(非常强)的标准评估样本中 δ -突厥酮的强度。强度“3”指的是较弱的气味而“4”为中等水平。

[0253] 在该试验中, 一个样本为已知的空白, 第二个样本为未知。其它的样本 (前体香料和游离 δ -突厥酮) 通过盲测进行评估。

[0254] 不同聚合物得到的结果总结于表 2 中:

[0255] 表 2: 含游离加香成分或本发明聚合物的香波的性能

检测的分子	平均强度 ¹⁾	检测的分子	平均强度 ¹⁾
 δ -突厥酮 (参考)	3.19	 4d	3.97

[0257] ¹⁾ 洗涤一天后干燥头发的气味强度的平均值。