

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/50 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809418.2

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1324121C

[22] 申请日 2002.5.10 [21] 申请号 02809418.2

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 11 [33] US [31] 60/290,280

[86] 国际申请 PCT/US2002/014806 2002. 5. 10

[87] 国际公布 WO2002/092746 英 2002. 11. 21

[85] 进入国家阶段日期 2003. 11. 5

[73] 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 约翰·斯梅茨 拉斐尔·特鲁希略

阿卜德纳赛尔·弗雷吉

丹尼尔·J·伊尔·怀特

罗伯特·瓦尔特·伊尔·博斯韦尔

戈登·里德利

[56] 参考文献

EP0971025 A1 2000. 1. 12

EP0971024 A1 2000. 1. 12

审查员 赵小凌

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 程金山

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

香料前体组合物

[57] 摘要

本发明公开了香料前体组合物，该组合物包括伯胺和/或仲胺化合物与香料酮组分和高分子量、高沸点香料醛组分的组合物的反应产物。由这类精选的反应产物制成的香料前体给与其接触的表面提供多气味的有益效果。这种香料前体还尤其易于悬浮在液体洗涤剂产品中。

1. 香料前体组合物，所述组合物包括伯胺和/或仲胺化合物与香料酮组分和高沸点、高分子量香料醛组分的组合物的所述反应产物；所述组合物具有的酮与醛的重量比为约 95:5 至 25:75；并且所述胺化合物具有的气味强度指数小于 1% 的氨基甲酸酯的双丙甘醇溶液的气味强度指数，并且其中所述的醛组分选自柠檬醛、铃兰醛、反-2-壬烯醛，及其混合物。
2. 权利要求 1 所述的组合物，其为适于掺入清洁或织物处理产品的香料前体组合物。
3. 如权利要求1所述的组合物，其中所述胺化合物选自4-氨基苯甲酸乙酯、聚乙烯亚胺聚合物；二氨基丁烷树枝形聚合物Astramol<sup>®</sup>、聚赖氨酸、交联聚赖氨酸、直链或支链的N,N'-二-(3-氨丙基)-1,3-丙二胺；1,4-二-(3-氨丙基)哌嗪，及其混合物。
4. 如权利要求1所述的组合物，其中所述香料酮组分选自 $\alpha$ -二氢大马酮、 $\delta$ -二氢大马酮、异-二氢大马酮、香芹酮、 $\gamma$ -甲基-紫罗兰酮、异-E-过，2,4,4,7-四甲基-辛-6-烯-3-酮、苜蓿基丙酮、 $\beta$ -二氢大马酮、大马烯酮、二氢茉莉酮酸甲酯、甲基柏木酮、(2-戊基-3-氧代-1-环戊基)乙酸甲酯，及其混合物。
5. 如权利要求 1 所述的组合物，其中所述香料前体组合物还包括附加的香料组合物。
6. 清洁或织物处理产品，所述产品包含约0.005% 至5% 重量的如权利要求1所述的香料前体组合物。
7. 清洁组合物，所述组合物包括约1% 至50% 重量的去污表面活性剂和约0.005% 至2% 重量的如权利要求1所述的香料前体组合物。
8. 如权利要求7所述的清洁组合物，所述组合物呈液体洗涤剂组合物的形式。
9. 织物处理组合物，所述组合物包括约1% 至50% 重量的织物软化剂或处理剂和约0.005% 至5% 重量的如权利要求1所述的香料前体组合物。

## 香料前体组合物

### 技术领域

本发明涉及香料前体组合物，尤其是适用于清洁或织物处理产品的香料前体组合物。这种香料前体组合物在该产品处理过的表面如织物，尤其是干燥的织物上赋予了持续释放多气味的香料特征，即气味清新有益效果。

### 发明背景

香料产品在本领域中是众所周知的。然而，这种香料产品（如洗衣和清洁产品）被消费者认可不仅取决于这些产品达到的性能，还取决于与之相关的感官性能。因此香料组分是成功配制这种商品的一个重要方面。

消费者还期望在较长时间内，处理过的表面如织物仍保持令人愉悦的香味。的确，对于消费者来说，香料添加剂使得这种组合物在感官性能上是更令人愉悦的，并且在某些情况下，香料会赋予经其处理过的表面（如织物）令人愉悦的香味。然而，从含水洗衣液或清洁液中遗留到织物上的香料量经常是少量的，并且在表面上不能长久地维持。此外，香料常常是非常昂贵的，并且它们在洗衣和清洁组合物中的低效应用以及给表面（如织物）的低效递送给消费者和洗衣与清洁厂商造成非常高的成本。因此，工业界继续迫切地寻求在洗衣和清洁产品中更经济和有效的香料递送，尤其是寻求改善给表面（如织物）长期持久香味的供应。

最近，为了在洗涤过的织物上提供长期持久的香料释放，发现新型材料，即包含伯胺和/或仲胺官能团的化合物与包含组分的活性酮或醛的胺反应产物，越来越多地应用于织物的家务处理中。这种化合物的公开

内容可发现于，例如 PCT 专利申请号 WO 00/02991、WO 00/02981、WO 00/02987 和 WO 00/02982 中。

然而，尽管在本领域中有如上进展，但仍需确定能给底物和经其处理过的表面递送多气味特征有益效果的香料前体。还需提供这样的香料前体，其能稳定地掺入各种清洁和织物处理产品中，尤其是那些呈液态的洗涤剂组合物中。

因此，本发明的目标是提供这样的香料前体组合物，其能给与该香料前体接触过的表面（如织物）赋予多气味的有益效果特征。

本发明另一个目标是提供这样的香料前体组合物，其能有效地悬浮于液体洗涤剂组合物中，且能稳定地掺入液体洗涤剂组合物中。

### 发明概述

本发明提供这样的香料前体组合物，其能掺入清洁产品（如洗涤剂组合物）或织物处理产品中。这种香料前体组合物包括伯胺和/或仲胺化合物与香料酮和相对“大体积的”香料醛的组合物的反应产物。

该胺化合物的气味强度指数小于 1% 的氨茴酸甲酯双丙甘醇溶液。该香料醛具有相对高的沸点和相对高的分子量。该酮 / 醛组合物以 95:5 至 25:75 的重量比包含香料酮和香料醛。

包含这种香料前体组合物的清洁和织物处理产品给该产品处理过的表面赋予持续的和多气味的香料或气味清新有益效果。液体形态的这种产品也是尤其稳定的，并且容易制备。

### 发明详述

本发明香料前体反应产物组合物的基本组分是伯胺和/或仲胺化合物和与该胺化合物反应的香料酮和醛的组合物。每种组分以及组合物的制备和包含该香料前体组合物的清洁或织物处理产品均详细地描述如下：

#### 胺化合物

用于形成本发明香料前体组合物的胺化合物是伯胺和/或仲胺。就本发明的目的而言，术语“伯胺和/或仲胺”是指携带至少一个伯胺和/

或仲胺和/或酰胺官能团的组分。当然，一种胺化合物分子既可以携带伯胺基团又可以携带仲胺基团，从而能与几个醛和/或酮分子反应。

用于本发明的伯胺和/或仲胺化合物通常是这样的化合物，其特征在于其气味强度指数小于 1% 的氨基甲酸酯双丙甘醇溶液。

#### 气味强度指数测定方法

气味强度指数是由专家评定者测定的数值，是在用于香料的无气味的溶剂双丙甘醇（DPG）中以 1% 稀释该纯化学物质的情况下评价测试化学物质的气味。这个百分比浓度代表典型的用量。嗅带或所谓的“吸墨纸”浸在测试溶液中，并展现给专家小组成员进行评价。专家小组成员均经过至少六个月的气味评估训练。为了准确性和再现性，持续将他们的评估相对于参照物进行核对。对于每种胺化合物来说，给小组成员呈现两个吸墨纸：一个参照物（不为小组成员所知的氨基甲酸酯）和测试样品。小组成员被要求把两个嗅带在 0 至 5 的气味强度等级上进行评级，0 是没有觉察到的气味，5 是存在的非常强烈的气味。

#### 结果：

下列代表适用于本发明和根据上述程序的某些胺化合物的气味强度指数。在每个实例中，数字是在 5 个专家小组成员中的算术平均数，并且结果是在有效统计上有意义的 95%置信水平的不同：

氨基甲酸酯 1% (参照物)	3.4
4-氨基苯甲酸乙酯 (EAB) 1%	0.9
1,4-二-(3-氨基丙基)-哌嗪 (BNPP) 1%	1.0

-----

具有必需气味强度指数特征的各种伯胺和/或仲胺化合物可用于制备本发明的香料前体组合物。本发明中 useful 伯胺化合物的通常结构如下：



其中 B 是载体材料，且 n 是至少为 1 的数值的下标。包含仲胺基团的化合物具有类似于上述的结构，但该化合物包括一种或多种代替 -NH<sub>2</sub> 的

-NH- 基团的除外。典型地，这种通常类型的胺化合物是相对粘稠的物质，香料前体反应产物由其制成。

适宜的 B 载体既包括无机载体部分又包括有机载体部分。“无机载体”是指由基于非碳的或基本非碳的主链组成的载体。

优选的利用无机载体的伯胺和/或仲胺是选自氨基衍生的有机硅烷、硅氧烷、硅氮烷、铝烷、铝硅氧烷或硅酸铝化合物的单或聚合物或有机-有机硅共聚物的那些。这些载体的典型的实施例是：有机硅氧烷，其具有至少一个伯胺部分如二氨基烷基硅氧烷 [H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub>O，或有机氨基硅烷 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>，其描述于：“聚硅氧烷化学与工艺” (Chemistry and Technology of Silicone)，W. Noll，Academic Press Inc.，1998，伦敦，第 209 页，106。

优选的利用有机载体的那些伯胺和/或仲胺选自氨基芳基衍生物、聚胺、氨基酸及其衍生物、取代的胺和酰胺、葡糖胺、树枝形聚合物、聚乙烯胺及其衍生物，和/或其共聚物、亚烷基多胺、聚氨基酸及其共聚物，交联聚氨基酸、氨基取代的聚乙烯醇、聚氧乙烯二胺或双氨基烷基、氨基烷基哌嗪及其衍生物、直链或支链的双(氨基烷基)烷基二胺，及其混合物。

优选的氨基芳基衍生物是包括 4-氨基苯甲酸酯化合物的烷基酯的氨基苯衍生物，且更优选地选自 4-氨基苯甲酸乙酯、4-氨基苯甲酸苯乙酯、4-氨基苯甲酸苯酯、4-氨基-N'-(3-氨基丙基)-苯甲酰胺，及其混合物。

适用于本发明的聚胺是聚乙烯亚胺聚合物、聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]、 $\alpha$ -(2-氨基甲基乙基)- $\omega$ -(2-氨基甲基-乙氧基)- (= C. A. S. No. 9046-10-0)；聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]、 $\alpha$ -氢-)- $\omega$ -(2-氨基甲基乙氧基)-、具有 2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇的醚 (= C. A. S. No. 39423-51-3)；以商品名 Jeffamines T-403、D-230、D-400、D-2000 市售；2,2',2''-三氨基三乙胺；2,2'-二氨基-二乙胺；3,3'-二氨基-二丙胺、由三菱公司市售的 1,3-二氨基乙基-环己烷和由 Clariant 公司市

售的 C12 Sternamines 如  $n=3/4$  的 C12 Sternamin (丙烯胺)<sub>n</sub>, 及其混合物。优选的聚胺是聚乙烯亚胺, 以商品名 Lupasol 如 Lupasol FG (MW 800)、G20wfv (MW 1300)、PR8515 (MW 2000)、WF (MW 25000)、FC (MW 800)、G20 (MW 1300)、G35 (MW 1200)、G100 (MW 2000)、HF (MW 25000)、P (MW 750000)、PS (MW 750000)、SK (MW 2000000)、SNA (MW 1000000) 市售。在这些当中, 最优选的包括 Lupasol HF 或 WF (MW 25000)、P (MW 750000)、PS (MW 750000)、SK (MW 2000000)、620wfv (MW 1300) 和 PR 1815 (MW 2000)。

用于本发明的优选的氨基酸选自酪氨酸、色氨酸、赖氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、天冬氨酸、精氨酸、天冬酰胺、苯丙氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丝氨酸、组氨酸、苏氨酸、甲硫氨酸, 及其混合物, 最优选地选自酪氨酸、色氨酸, 及其混合物。优选的氨基酸衍生物选自酪氨酸乙基化物、甘氨酸甲基化物、色氨酸乙基化物, 及其混合物。

用于本发明的优选的取代胺和酰胺选自 3-哌啶甲酰胺、N-椰油基-1,3-丙烯二胺; N-油基-1,3-丙烯二胺; N-(牛油烷基)-1,3-丙烯二胺; 1,4-二氨基环己烷; 1,2-二氨基环己烷; 1,12-二氨基十二烷, 及其混合物。

适用于本发明的其它伯胺化合物是葡糖胺, 优选选自 2,3,4,5,6-五甲氧基-葡糖胺; 6-乙酰基葡糖胺、葡糖胺, 及其混合物。

还优选的化合物是聚氮丙啶和/或聚甲基吡丙啶树枝形聚合物和市售的 Starburst<sup>®</sup> 聚酰氨基胺 (PAMAM) 树枝形聚合物, 产自 Dendritech 的 G0-G10 和树枝形聚合物 Astromols<sup>®</sup>, 产自 DSM 的 1-5, 该 DSM 是  $x = 2^n \times 4$  的二氨基丁烷聚胺 DAB (PA)<sub>x</sub> 树枝形聚合物, 且  $n$  通常包括在 0 和 4 之间。

聚氨基酸是一类适宜和优选的氨基官能的聚合物。聚氨基酸是由氨基酸或化学改性的氨基酸组成的化合物。它们可包含丙氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、精氨酸、缬氨酸、苏氨酸、谷氨酸、亮氨酸、半胱氨酸、组氨酸、赖氨酸、异亮氨酸、酪氨酸、天冬酰胺、甲硫氨酸、脯氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、谷氨酰胺、甘氨酸, 或其混合物。在化学改性的氨基酸中, 氨基酸的胺或酸官能团已与化学试剂反应。经常这样做以在随后

的反应中保护氨基酸的这些化学的胺或酸官能团，或给予氨基酸特殊的性能，如改善的溶解度。这种化学改性的实施例有苄氧基羰基、氨基丁酸、丁基酯、焦谷氨酸。氨基酸和小氨基酸片段普通改性的更多实施例可发现于 1996 年 Bachem 的“肽和生化药剂目录” (Peptides and Biochemicals Catalog)。

优选的聚氨基酸是聚赖氨酸、聚精氨酸、聚谷氨酰胺、聚天冬酰胺、聚组氨酸、聚色氨酸，或其混合物。最优选的是聚赖氨酸或这样的聚氨基酸，其中超过 50% 的氨基酸是赖氨酸，因为赖氨酸侧链的伯胺官能团是所有氨基酸中最活泼的胺。

优选的聚氨基酸具有的分子量为 500 至 10,000,000、更优选为 2,000 至 25,000。

聚氨基酸可以是交联的。例如通过氨基酸如赖氨酸侧链中的胺基团与氨基酸的羧基或与蛋白质交联剂如 PEG 衍生物的缩合可获得交联。为了与活性成分反应，交联聚氨基酸仍需要具有剩下的自由伯氨基和/或仲氨基。

优选的交联聚氨基酸具有的分子量为 20,000 至 10,000,000、更优选为 200,000 至 2,000,000。

聚氨基酸或氨基酸可与其它试剂例如与酸、酰胺、酰氯共聚合。更具体地讲，可与氨基己酸、己二酸、乙基己酸、己内酰胺，或其混合物共聚合。用于这些共聚物中的摩尔比 范围为 1:1 (试剂/氨基酸 (赖氨酸)) 至 1:20、更优选为 1:1 至 1:10。

聚氨基酸如聚赖氨酸还可以是乙氧基化的。

包含赖氨酸、精氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺的聚氨基酸的实施例和供给见 1996 年 Bachem 的“肽和生化药剂目录” (Peptides and Biochemicals catalog)。

聚氨基酸可以在其与活性成分反应前以盐的形式获得。例如，聚赖氨酸可以聚赖氨酸氢溴酸盐供给。聚赖氨酸氢溴酸盐由 Sigma、Applichem、Bachem 和 Fluka 市售。

就本发明的目的而言，包含至少一个伯胺和/或仲胺基团的适宜的氨基官能的聚合物的实施例是：

- 聚乙烯胺，其平均分子量为约 300 至 2.10E6；
- 烷氧基化的聚乙烯胺，其平均分子量为约 600、1200 或 3000，且其乙氧基化度为 0.5；
- 聚乙烯胺-乙醇 - 摩尔比为 2:1，聚乙烯胺-乙基甲酰胺 - 摩尔比为 1:2，和聚乙烯胺-乙基甲酰胺 - 摩尔比为 2:1；
- 三亚乙基四胺、二亚乙基三胺、四亚乙基五胺；
- 双-氨丙基哌嗪；
- 聚氨基酸（摩尔比为 10/1 的 L-赖氨酸 / 月桂酸）、聚氨基酸（摩尔比为 5 / 5 / 1 的 L-赖氨酸 / 氨基己酸 / 己二酸）、聚氨基酸（摩尔比为 5 / 3 / 1 的 L-赖氨酸 / 氨基己酸 / 乙基己酸）、聚氨基酸（聚赖氨酸-共己内酰胺）；聚赖氨酸；聚赖氨酸氢溴酸盐；交联聚赖氨酸；
- 氨基取代的聚乙烯醇，平均分子量的范围为 400 至 300,000；
- 聚氧乙烯双[胺]，可得自如 Sigma；
- 聚氧乙烯双[6-氨基己基]，可得自如 Sigma；
- 直链或支链的 N,N'-双-(3-氨丙基)-1,3-丙二胺 (TPTA)；和
- 1,4-双-(3-氨丙基)哌嗪 (BNPP)。

更优选的化合物选自 4-氨基苯甲酸乙酯，聚乙烯亚胺聚合物、以商品名 Lupasol 如 Lupasol HF、P、PS、SK、SNA、WF、G20wfv 和 PR8515 市售；二氨基丁烷树枝形聚合物 Astramol<sup>®</sup>、聚赖氨酸、交联聚赖氨酸、直链或支链的 N,N'-双-(3-氨丙基)-1,3-丙二胺；1,4-双-(3-氨丙基)哌嗪，及其混合物。甚至最优选的化合物是这样的一些化合物，其选自 4-氨基苯甲酸乙酯，分子量超过 200 道尔顿 (3.3E 至 22 g) 的聚乙烯亚胺聚合物，其包括以商品名 Lupasol 如 Lupasol HF、P、PS、SK、SNA、WF、G20wfv 和 PR8515 市售的那些；聚赖氨酸、交联聚赖氨酸、直链或支链的 N,N'-双-(3-氨丙基)-1,3-丙二胺、1,4-双-(3-氨丙基)哌嗪，及其混合物。

有利地是，这种最优选的伯胺和/或仲胺化合物还提供了织物外观有益效果，尤其是颜色外观有益效果，从而提供了得到的具有织物外观有益效果，沉积到被处理的表面和延迟释放活性物质，以及释放香料组合物性能的胺反应产物。此外，当伯胺和/或仲胺化合物具有超过一个自

由的伯胺和/或仲胺基团时，则几种不同的活性成分（醛和 / 或酮）能连接到胺化合物上。

当然，过量的伯胺和/或仲胺化合物还可用于本发明现状的香料前体组合物中，即不与醛和 / 或酮香料成分反应，而与下文所述的有益剂反应，该有益剂例如被诱获或嵌入在伯胺和/或仲胺化合物中的香料组合物。而且，伯胺和/或仲胺化合物还可与除香料酮或醛之外的化合物反应，如酰卤如乙酰氯、棕榈酰氯或肉豆蔻酰氯，酸酐如乙酸酐，烷基卤或芳基卤以烷基化或芳基化，不用作香料成分的醛或酮如甲醛、戊二醛、不饱和的酮、醛或羧酸如 2-癸基丙烯酸、丙烯醛、丙烯酮，以形成具有所期望的物理性能的反应产物。

#### 香料酮 / 香料醛组合物

为了形成本发明的香料前体组合物，上文所述的伯胺和/或仲胺化合物与香料化合物的组合物反应，其中该香料化合物主要包括香料酮组分和香料醛组分。在该组合物中，酮与醛的重量比范围通常为约 95:1 至 25:75、更优选为约 95:1 至 60:40。换句话讲，酮 / 醛组合物通常包括约 25% 至 95% 重量的香料酮组分、更优选约 40% 至 95% 的香料酮组分。本组合物的香料酮组分和香料醛组分更详细地描述如下：

#### A) 香料酮组分

用于本发明香料前体组合物的香料酮可包括任何物质，该物质是化学上的酮，能与胺化合物的胺部分反应，且能给该香料前体组合物处理过的表面赋予所期望的气味或气味清新有益效果。当然，香料酮组分可包括不止一种酮，即酮的混合物。优选地，香料酮选自布枯脞（buccoxime）；异茉莉酮；甲基 β 萘基酮；麝香 2,3-二氢-1-茛酮；吐纳麝香 / 麝香加合物；α-二氢大马酮、β-二氢大马酮、δ-二氢大马酮、异-二氢大马酮、大马烯酮、大马糖、二氢茉莉酮酸甲酯、薄荷酮、香芹酮、樟脑、葑酮、α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮、γ-甲基所谓的紫罗兰酮、庚基环戊酮、二氢茉莉酮、顺-茉莉酮、异-E-过, 甲基-雪松烯基-酮或甲基-雪松酮、苯乙酮、甲基-苯乙酮、对甲氧基-苯乙酮、甲基-β-萘基-酮、苄基-丙酮、二苯酮、对羟基苯基-丁酮、芹菜酮或利物斯酮（Livescone）、6-异丙基十氢-2-萘酮、二甲基-辛烯酮、鲜薄荷酮、4-

(1-乙氧基乙烯基)-3,3,5,5,-四甲基-环己酮、甲基-庚烯酮、2-(2-(4-甲基-3-环己烯-1-基)丙基)-环戊酮、1-(对薄荷烯-6(2)-基)-1-丙酮、4-(4-羟基-3-甲氧苯基)-2-丁酮、2-乙酰基-3,3-二甲基-降冰片烷、6,7-二氢-1,1,2,3,3-五甲基-4(5H)-茛酮、4-大马醇、胡椒基丙酮或卡斯酮 (Cassione)、德尔斯酮 (Gelsone)、新罗酮、异环琥珀酮 E、甲基环柠檬酮、甲基-熏衣草-酮、对叔戊基环己酮、对叔丁基-环己酮、邻叔丁基环己酮、德尔菲酮 (Delphone)、麝香酮、新丁烯酮、药草酮、凡路酮 (Veloutone)、2,4,4,7-四甲基-辛-6-烯-3-酮、3,4,5,6-四氢假性紫罗兰酮、(2-戊基-3-氧代-1-环戊基)乙酸甲酯,及其混合物。

更优选地,从上述化合物中,优选的香料酮选自  $\alpha$  二氢大马酮、 $\delta$  二氢大马酮、异-二氢大马酮、香芹酮、 $\gamma$ -甲基-紫罗兰酮、异-E-过,2,4,4,7-四甲基-辛-6-烯-3-酮、苜基丙酮、 $\beta$  二氢大马酮、大马烯酮、二氢茉莉酮酸甲酯、甲基雪松酮、(2-戊基-3-氧代-1-环戊基)乙酸甲酯,及其混合物。

#### B) 香料醛组分

本发明香料前体组合物的香料醛组分可包括任何香料物质,该物质是化学上的醛,能像香料酮组分一样与胺化合物的胺部分反应,且也能给该香料前体组合物处理过的表面赋予所期望的气味或气味清新有益效果。像香料酮组分一样,香料醛组分可包括单一个别的醛或两种或多种香料醛的混合物。另外,香料醛组分必须包括相对“大体积的”醛。大体积的是指具有相对高分子量和具有相对高沸点的香料醛。就本发明的目的而言,高分子量的香料醛是沸点大于约 225°C 的那些。此外,就本发明的目的而言,高分子量的香料醛是分子量大于约 150 的那些。

更优选地,本发明所用的香料醛包括这样的物质,该物质具有高于 250°C 的沸点和大于 3 的 Clog P。Clog P 是通常已知计算出的量度标准,其定义于下列参考文献中:“Calculating log  $P_{oct}$ ”; Albert Leo, Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA USA. Chemical Reviews, Vol. 93, 4, 1993 年 6 月; 以及 Comprehensive Medicinal Chemistry, Albert Leo, C. Hansch,

Ed. Pergamon Press: Oxford, 1990, Vol.4, 第 315 页; 和  
 “ Calculation Procedures for molecular lipophilicity :  
 comparative Study, Quant. Struct. Act. Realt. ” 15, 403-409  
 (1996), Raymund Mannhold and Karl Dross.

用于本发明香料前体的适宜的香料醛, 无论是它们本身还是作为香料醛混合物的一部分, 包括 2,6,10-三甲基-9-十一烯-1-醛; 茴香醛; 西马醛 (cymal); 乙基香草醛; 花青醛; 新洋茉莉醛; 胡椒醛; 羟基香茅醛; 寇夫醛; 月桂醛; 新铃兰醛; 甲基壬基乙醛; P.T. 布西醛 (P.T. Bucinal); 苯乙醛; 十一烯醛; 香草醛; 2,6,10-三甲基-9-十一烯醛、3-十二烯-1-醛、 $\alpha$ -正戊基肉桂醛、4-甲氧基苯甲醛、苯甲醛、3-(4-叔丁基苯基)-丙醛、2-甲基-3-(对甲氧苯基)-丙醛、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-2(1)-环己烯-1-基)丁醛、3-苯基-2-丙烯醛、顺-/反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醛、[(3,7-二甲基-6-辛烯基)氧]乙醛、4-异丙基苯甲醛、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-8,8-二甲基-2-萘醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、2-甲基-3-(异丙基苯基)丙醛、1-癸醛; 癸醛、2,6-二甲基-5-庚烯醛、4-(三环[5.2.1.0(2,6)]-癸亚基-8)-丁醛、八氢-4,7-亚甲基-1H-茛并甲醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、对乙基- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基氢化肉桂醛、 $\alpha$ -甲基-3,4-(亚甲二氧基)-氢化肉桂醛、3,4-亚甲二氧基苯甲醛、 $\alpha$ -正己基肉桂醛、间伞花烃-7-甲醛、 $\alpha$ -甲基苯乙醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛、十一烯醛、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛、4-(3)-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-甲醛、1-十二烷醛、2,4-二甲基环己烯-3-甲醛、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛-1-醛、2-甲基十一烷醛、2-甲基癸醛、1-壬醛、1-辛醛、2,6,10-三甲基-5,9-十一碳二烯醛、2-甲基-3-(4-叔丁基)丙醛、二氢肉桂醛、1-甲基-4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、5 或 6 甲氧基 0 六氢-4,7-亚甲基茛满-1 或 2-甲醛、3,7-二甲基辛-1-醛、1-十一烷醛、10-十一烯-1-醛、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛、1-甲基-3-(4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、7-羟基-3,7-二甲基-辛醛、反-4-癸烯醛、2,6-壬二烯醛、对甲基苯乙醛; 4-甲基苯乙醛、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2-丁烯醛、邻甲

氧基肉桂醛、3,5,6-三甲基-3-环己烯甲醛、3,7-二甲基-2-亚甲基-6-辛烯醛、苯氧基乙醛、5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛、牡丹醛(6,10-二甲基-3-氧杂-5,9-十一碳二烯-1-醛)、六氢-4,7-亚甲基茛满-1-甲醛、2-甲基辛醛、 $\alpha$ -甲基-4-(1-甲基乙基)苯乙醛、6,6-二甲基-2-降蒎烯-2-丙醛、对甲基苯氧基乙醛、2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醛、3,5,5-三甲基己醛、六氢-8,8-二甲基-2-萘醛、3-丙基-二环[2.2.1]-5-庚烯-2-甲醛、9-癸烯醛、3-甲基-5-苯基-1-戊醛、甲基壬基乙醛、1-p-薄荷烯-q-甲醛、柠檬醛、铃兰醛，及其混合物。

更优选的香料醛选自柠檬醛、1-癸醛、苯甲醛、花青醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛；顺/反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛；胡椒醛；2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛；2,6-壬二烯醛； $\alpha$ -正戊基肉桂醛、 $\alpha$ -正己基肉桂醛、P.T.布西醛、新铃兰醛、西马醛、甲基壬基乙醛、反-2-壬烯醛、铃兰醛、反-2-壬烯醛，及其混合物。

### C) 任选成分/有益剂

除了与胺化合物反应以形成本发明香料前体的香料酮和香料醛的主要组合物之外，这些香料前体组合物还可包含各种任选成分。该任选成分或者能与是主要香料成分的胺化合物反应，或者只是能与主要香料前体组分物理混合且被诱获于其中。本发明涉及作为有益剂的这些任选成分，因为在随后的处理过的表面与水或湿气接触后，这些任选成分能在处理过的表面如织物上提供有益效果。因此，该有益剂可选自香味成分、药物成分、生物控制成分、附加的香料组合物（可以或不包括是醛或酮的香料）、清新凉爽成分，及其混合物。

典型地，该有益剂可占香料前体组分重量的 10% 至 90%、优选 30% 至 85%、更优选 45% 至 80%。

香味成分包括香料和有助于全面香味感知的香味增强剂。

药物成分包括药物。

生物控制成分包括生物杀灭剂、抗菌剂、杀菌剂、杀真菌剂、除藻剂、防霉剂、消毒剂、防腐剂、杀虫剂、驱虫剂和植物生长激素。

香料前体组合物能携带的典型的抗菌剂包括氧化胺表面活性剂、光活化漂白剂、二乙酸洗必泰、戊二醛、肉桂油和肉桂醛、柠檬酸、癸

酸、乳酸、马来酸、壬酸、聚缩二胍、丙二醇、枯烯磺酸盐、丁子香酚、百里酚、烷基苄基二甲基铵氯化铵、香叶醇，及其混合物。优选的是能与胺化合物或其载体材料反应的化合物。

典型的昆虫和 / 或蛀虫驱虫剂是香料成分，例如香茅醛、柠檬醛、N,N-二乙基间甲苯甲酰胺、Rotundial、8-乙酰基香芹鞣酮，及其混合物。用于本发明的昆虫和 / 或蛀虫驱虫剂的其它实施例公开于美国专利 4,449,987、4,693,890、4,696,676、4,933,371、5,030,660、5,196,200、和“Semio Activity of Flavor and Fragrance molecules on various Insect Species”，B.D.Mookherjee 等人，公布于 Bioactive Volatile Compounds from Plants, ASC Symposium Series 525, R.Teranishi, R.G. Buttery 和 H.Sugisawa, 1993 年，第 35 至 48 页。

如所指出，该有益剂还可包括由香料成分的混合物制成的香料组合物，该香料成分包括或不包括上述醛或酮香料。然后该组合物通过混合而诱获在香料前体组分中。通过这种方法，更充分完整的香料制剂然后能沉积到接触的表面。

这些成分典型地包括芳香物质或物质的混合物，该物质包括天然的（即，通过提取花、草、叶、根、树皮、木、花或植物获得的）、人工的（即，不同的天然油或油组分的混合物）和合成的（即，合成生产的）气味散发性物质。这种物质经常伴随辅助物质，例如固定剂、填充剂、稳定剂和溶剂。这些辅助物质也包括在本发明所用的“香料”含义内。通常，香料是多种有机化合物的复杂混合物。

适宜的香料公开于美国专利 5,500,138 中，所述专利引入本文以供参考。

香料组合物中 useful 香料成分的实施例包括但不限于水杨酸戊酯、水杨酸己酯、萜品醇、3,7-二甲基-顺-2,6-辛二烯-1-醇、2,6-二甲基-2-辛醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、3,7-二甲基-3-辛醇、3,7-二甲基-反-2,6-辛二烯-1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇、3,7-二甲基-1-辛醇、2-甲基-3-(对叔丁基苯基)-丙醛、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、丙酸三环癸烯酯、乙酸三环癸烯酯、茴香醛、2-甲基-2-(对异

丙基苯基)-丙醛、3-甲基-3-苯基缩水甘油酸乙酯、4-(对羟基苯基)-2-丁酮、1-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮、对甲氧基苯乙酮、对甲氧基- $\alpha$ -苯基丙烯、2-正己基-3-氧-环戊烷-1-甲酸甲酯、 $\gamma$ -十一烷酸内酯。

另外的香料实施例包括但不限于桔油、柠檬油、圆柚油、香柠檬油、丁香油、 $\gamma$ -十二内酯、2-(2-戊基-3-氧-环戊基)乙酸甲酯、 $\beta$ -萘酚甲基醚、甲基- $\beta$ -萘基酮、香豆素、乙酸 4-叔丁基环己酯、乙酸  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯乙酯、乙酸甲基苯基原酯、十三烷二酸的环状乙二醇二酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-腈、 $\gamma$ -甲基紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、苦橙叶、甲基柏木酮、7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基-萘、甲基紫罗兰酮、甲基-1,6,10-三甲基-2,5,9-环十二碳三烯-1-基酮、7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基萘满、4-乙酰基-6-叔丁基-1,1-二甲基-1,2-二氢化茛、二苯酮、6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基-1,2-二氢化茛、5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基-1,2-二氢化茛、1-十二醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛、10-十一碳烯-1-醛、异-己烯基环己基甲醛、甲酰三环戊烷、环十五烷交酯、16-羟基-9-十六碳烯酸内酯、1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环戊二烯并- $\gamma$ -2-苯并吡喃、ambroxane、十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并-[2,1b]呋喃、雪松醇、5-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯基)-3-甲基-2-戊醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、石竹烯醇、乙酸柏木酯、乙酸对叔丁基环己酯、广藿香油、乳香树脂、岩蔷薇、香根草油、苦配巴香脂、加拿大香脂、羟基香茅醛和吲哚、苯乙醛和吲哚。

更多的香料组分实施例是香叶醇；乙酸香叶酯；里哪醇；乙酸里哪酯；四氢里哪醇；香茅醇；乙酸香茅酯；二氢月桂烯醇；乙酸二氢月桂烯酯；四氢月桂烯醇；乙酸萜品酯；诺卜醇；乙酸诺卜酯；2-苯基乙醇；乙酸 2-苯乙酯；苜醇；乙酸苜酯；水杨酸苜酯；苯甲酸苜酯；乙酸苏合香酯；二甲基苜基原醇；乙酸三氯甲基苯基甲基苯基原酯；乙酸异壬酯；乙酸岩兰草酯；岩兰草醇；2-甲基-3-(对叔丁基苯基)-丙醛；2-甲基-3-(对异丙基苯基)-丙醛；3-(对叔丁基苯基)-丙醛；4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯醛；4-乙酰氧基-3-戊基四氢吡喃；二氢茉莉

酮酸甲酯；2-正庚基环戊酮；3-甲基-2-戊基-环戊酮；正癸醛；正十二醛；9-癸烯-1-醇；异丁酸苯氧基乙酯；苯乙醛二甲缩醛；苯乙醛二乙缩醛；香叶腈；香茅腈；柏木乙缩醛；3-异茨基环己醇；柏木甲基醚；异长叶烷酮；茴香腈；茴香醛；天芥菜精；丁子香酚；香草醛；二苯基氧；羟基香茅醛紫罗兰酮；甲基紫罗兰酮；异甲基紫罗兰酮；鸢尾酮；顺-3-己烯醇及其酯；1,2-二氢化茛麝香芳香剂；萘满麝香芳香剂；异色满麝香芳香剂；大环酮；大环内酯麝香芳香剂；乙烯巴西酸酯。作为香料前体组合物的香料成分也适于本发明的是所谓的席夫碱。席夫碱是醛香料成分与氨茴酸酯的缩合。典型的描述可发现于美国专利 4853369 中。典型的席夫碱选自 4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛与氨茴酸甲酯的席夫碱、羟基香茅醛与氨茴酸甲酯的缩合产物、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛与氨茴酸甲酯的缩合产物、氨茴酸甲酯与以商品名 Aurantiol 市售的羟基香茅醛的缩合产物、氨茴酸甲酯与以商品名 Agrumea 市售的甲基壬基乙醛的缩合产物、氨茴酸甲酯与以商品名 Verdantiol 市售的 P.T. 布西醛的缩合产物、氨茴酸甲酯与以商品名 Lyrame 市售的新铃兰醛的缩合产物、氨茴酸甲酯与以商品名里 Ligantral 市售的女贞醛的缩合产物，及其混合物。

优选地，本发明组合物中有用的香料成分和 / 或组合物基本上不含卤代物质和硝基麝香。

更优选地，该香料化合物的特征在于其具有低的气味检测阈值。该气味检测阈值 (ODT) 应该低于 1ppm、优选低于 10ppb - 在受控气相色谱法 (GC) 条件下如本发明下文所描述的条件测量。该参数是指通常用于香料品的数值，并且其是以明显觉察发生存在某些有气味物质的最低浓度。请参考例如 “Compilation of Odor and Taste Threshold Value Data (ASTM DS 48 A)”，由 F. A. Fazzalari 编辑，IBM, Hopwell Junction, NY 和 Calkin 等人的 *Perfumery, Practice and Principles*, John Willey & Sons Inc., 第 243 页以及下列等等 (1994 年)。就本发明的目的而言，根据下列方法测量气味检测阈值：

气相色谱的特征在于测定通过注射器注射的物质的精确体积、精确的分流比和使用已知浓度和链长分布的烃标准测定烃反应。假定人的吸

入时间持续 0.02 分钟，计算精确测定的气流速率和加样体积。由于已知任何时间点的检测器中的精确浓度，已知吸入的每体积的质量，因此可以知道物质的浓度。为了测定香料物质的 ODT，将后面计算的浓度的溶液递送到吸气舱门。当注意到气味时，专门小组成员以鼻嗅闻 GC 流出物并确定保留时间。由所有专门小组成员的平均值确定可察觉的阈值。将所需量的分析物注射到柱中，以在检测器中达到一定的浓度如 10 ppb。下面列出用于测定气味检测阈值的典型的气相色谱仪参数。

GC: 具有 FID 检测器的 5890 系列 II

7673 自动取样机

柱: J&W Scientific DB-1

长 30 米，内部直径 0.25 毫米，膜厚 1 微米

方法:

分流注射: 17/1 分流比

自动取样机: 每注射 1.13 微升

柱流速: 1.10 mL/分钟

气体流速: 345 mL/分钟

入口温度: 245°C

检测器温度: 285°C

温度信息

起始温度: 50°C

速率: 5C/分钟

最终温度: 280°C

最终时间: 6 分钟

假定指示: 每次嗅闻 0.02 分钟

GC 气添加到样品稀释物中

该优选香料组分的实施例是选自 2-甲基-2-(对异丙基苯基)-丙醛、1-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮和 / 或对甲氧基-苯乙酮的那些。甚至更优选的是 ODT 小于 10ppb (用上述方法测量) 的下列

化合物：十一烯醛、 $\gamma$ -十一烷酸内酯、胡椒醛、 $\gamma$ -十二内酯、p-茴香醛、对羟基苯基-丁酮、西马醛、苄基丙酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、p. t. 布西醛、大马烯酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、甲基-壬基酮、2-辛炔酸甲酯、里哪醇、吲哚、水杨酸顺-3-己烯酯、香草醛、甲基异丁烯基四氢吡喃、乙基香草醛、香豆素、甲基苯基缩水甘油酸乙酯、丁子香酚、氨基酸甲酯、异丁子香酚、 $\beta$ -萘酚甲酯、herbavert、新铃兰醛、甘醇酸烯丙基戊酯、二氢异茉莉酮酸酯、2-甲基丁酸乙酯、橙花醇和苯乙醛。更优选地是，任选香料成分占本发明组合物的至少 5%、更优选至少 10%。

最优选地是，香料成分是描述于 WO 96/12785 中 12-14 页上的那些。甚至最优选的是那些包括至少 10%、优选 25% 重量的香料成分的香料组合物，其中该香料成分的 ClogP 为至少 2.0、优选至少 3.0，且其沸点为至少 250°C。仍另外优选的香料组合物是包括至少 20%、优选 35% 重量的香料成分的组合物，其中该香料成分的 ClogP 为至少 2.0、更优选至少 3.0，且其沸点小于或等于 250°C。

#### 香料前体组合物的制备

在足以使下述这些组分发生反应的情况下，通过简单地混合胺化合物和香料酮 / 香料醛组合物就能制备本发明的香料前体组合物。常常使用高剪切搅拌来实现这种混合。可利用约 40°C 至 65°C 的温度。附加的有益剂也可加入到反应混合物中。包括胺化合物与酮 / 醛香料组合物反应的反应机理更详细地描述于 PCT 申请号 WO 00/02982 中，该出版物引入本文以供参考。

典型地，可使用克分子数相等的反应物量。以重量基位计，就两种基本组分（胺化合物和酮 / 醛组合物）而言，反应物量可在 5:1 到 1:5 之间广泛地改变。这两种组分不必同时加入到反应混合物中。可替换地按顺序加入酮和醛组分。为了形成适宜的反应介质，反应物还可与清洁或织物处理产品的一种或多种组分混合以最终配制本发明的香料前体组合物。

如所指出，得到的香料前体反应产物是相对粘稠的物质。胺化合物反应产物的粘度常常大于约 1000 cPs、更优选大于约 500,000 cPs、甚至更优选大于约 1,000,000 cPs。

## 清洁和织物处理产品

本发明的香料前体组合物可掺入到各种清洁产品和织物处理产品中。该产品既包括洗衣组合物也包括清洁组合物，该组合物典型地用于洗涤织物和清洁硬表面如餐具、地板、浴室、卫生间、厨房和其它需要延迟释放香料酮和醛的表面。因此，应该理解，洗衣和清洁组合物不仅包括提供织物清洁有益效果的洗涤剂组合物，而且还包括提供硬表面清洁有益效果的组合物如硬表面清洁剂。

能掺入本发明的香料前体的产品还包括织物处理产品如织物软化剂或调节剂。该产品不必给其处理过的织物赋予清洁有益效果。

可掺入本发明的香料前体的产品优选是那些洗衣和织物处理组合物如软化剂致使香料前体与织物接触。

给本发明香料前体处理过的表面递送的效力可通过称为干燥表面气味指数的参数来量化。该参数充分地描述于 PCT 申请号 WO 00/02982 中，该出版物引入本文以供参考。优选地，掺入到清洁和织物处理产品中的本发明的香料前体组合物提供了大于约 5 且优选至少约 10 的干燥表面气味指数。

通常，本发明的香料前体组合物可以按重量计约 0.005% 至 5%、按重量计更优选约 0.02% 至 0.5% 的含量掺入到清洁或织物处理产品中。对清洁产品而言，通常掺入按重量计约 0.005% 至 2% 浓度的香料前体和约 1% 至 50% 重量的去污表面活性剂。对织物处理产品来说，通常掺入按重量计约 0.005% 至 5% 浓度的香料前体和约 1% 至 50% 重量的织物软化剂或处理剂。包含本发明香料前体的清洁和织物处理产品可包括各种常规用于这类产品的附加的辅剂。该常规辅剂的详尽公开内容可发现于 PCT 专利申请号 WO 00/02982 和 WO 00/02987 中，该出版物引入本文以供参考。

包含本发明香料前体的清洁和处理产品可采用多种物理形态，该形态包括液体、水或非水形态中的凝胶或泡沫、粒状形态或片剂形态。适于这类产品的尤其优选的形态是液体洗涤剂组合物，例如适于织物洗涤的重型液体(HDL)洗涤剂。通过使用悬浮剂如聚硅氧烷乳化剂，则包括较高分子量、较高粘度的胺与醛或酮的反应产物的香料前体典型地掺入到

液体洗涤剂组合物中，以在该液体产品中维持该香料前体的化学和物理稳定性。然而曾发现，当香料前体包括胺与香料酮和本发明使用类型的“大体积的”香料醛的组合物的反应产物时，则不需要悬浮剂。因此，本发明的香料前体可掺入到基本上不含基于聚硅氧烷的悬浮剂的液体洗涤剂产品中。

通过下列实施例举例说明本发明香料前体的制备和它们到某些类型清洁产品的掺入：

#### 实施例 I

制备香料前体组合物，该组合物包括聚乙烯亚胺 Lupasol WF (MW=25,000) 与  $\delta$ -二氢大马酮和  $\alpha$ -正己基肉桂醛的组合物的反应产物。为了制备该香料前体，称取 1368 克的  $\delta$ -二氢大马酮和 72 克的肉桂醛，置于容器中并混合。单独制备 Luposol (960 克) 和乙氧基化的非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚 23-5 (3600 克) 的混合物。通过将脂肪醇聚氧乙烯醚加热到 50°C，并然后将 Lupasol 加入到热的脂肪醇聚氧乙烯醚中来实现上述混合物的制备。然后将 Lupasol / 脂肪醇聚氧乙烯醚混合物加入到二氢大马酮 / 肉桂醛混合物中，然后搅拌大约一个小时。得到的反应产物作为香料前体组合物可加入到各种清洁和织物处理产品类型中。

制备多种具有醚组合物的洗涤剂组合物，该组合物显示在下列实施例 II 到 VI 中。在这些实施例中，缩写的组分识别具有下列含义：

LAS:	直链 C <sub>12</sub> 烷基苯磺酸钠
CFAA:	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 烷基 N-甲基葡糖酰胺
HEDP:	羟乙烷二亚甲基磷酸
DETPMP:	二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)，以商品名 Dequest 2060 由 Monsanto 市售
TEPAE	四亚乙基五胺乙氧基化物
PVP	聚乙烯吡咯烷酮聚合物
PVNO	聚乙烯吡啶-N-氧化物，平均分子量为 50,000。

增白剂	4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠和 / 或 4,4'-双(4-苯氨基-6-吗啉基-1.3.5-三嗪-2-基)二苯乙烯-2:2'-二磺酸二钠
抑泡剂-	25% 石蜡 Mpt 50°C、17% 疏水二氧化硅、58% 石蜡油颗粒状的抑泡剂 12% 聚硅氧烷 / 二氧化硅、18% 硬脂醇、70% 粒状形态的淀粉
酶:	蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶和 / 或脂肪酶
SRP	阴离子化封端的聚酯。
MEA	一乙醇胺
SCS	异丙基苯磺酸钠

## 实施例 II

### 液体洗涤剂组合物

制备包含实施例 I 香料前体组合物的重型液体(HDL)洗涤剂组合物。该液体洗涤剂组合物具有下式:

组分	重量百分比 (%)
C <sub>12-15</sub> 烷基醚 (2.5) 硫酸盐	19.0
C <sub>12-13</sub> 烷基乙氧基化物 (9.0)	2.00
C <sub>12-14</sub> 葡萄糖酰胺	3.50
柠檬酸	3.00
C <sub>12-14</sub> 脂肪酸	2.00
MEA	至 pH 8
乙醇	3.41
丙二醇	6.51
硼砂	2.5
分散剂	1.18
甲苯磺酸钠	2.50
实施例 I 的香料前体组合物*	0.3%
染料、增白剂、酶、防腐剂、抑泡剂、其它微量组分、水	余量
	100%

\*包括脂肪醇聚氧乙烯醚

### 实施例 III

根据本发明，制备下列液体洗涤剂制剂：

	A	B	C	D	E
LAS	11.5	9.0	-	4.0	-
C25E2.5S	-	3.0	18.0	-	16.0
C45E2.25S	11.5	3.0	-	16.0	-
C23E9	-	3.0	2.0	2.0	1.0
C23E7	3.2	-	-	-	-
CFAA	-	-	5.0	-	3.0
TopPalmKernel 脂肪酸	2.0	-	2.0	0.5	2.0
柠檬酸盐(50%)	6.5	1.0	2.5	4.0	2.5
钙和 / 或甲酸钙	0.6	0.7	0.2	0.05	0.05
SCS	4.0	1.0	3.0	1.2	-
硼酸盐	0.6	-	3.0	2.0	3.0
氢氧化钠	6.0	2.0	3.5	4.0	3.0
乙醇	2.0	1.0	4.0	4.0	3.0
1,2-丙二醇	3.0	2.0	8.0	8.0	5.0
一乙醇胺	3.0	1.5	1.0	2.5	1.0
TEPAE	2.0	-	1.0	1.0	1.0
实施例 I 的香料前体	0.1	0.02	0.1	0.01	0.05
酶	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02
SRP	0.2	-	0.1	-	-
DTPA	-	-	0.3	-	-
PVNO	-	-	0.3	-	0.2
增白剂	0.2	0.07	0.1	-	-
抑泡剂	0.04	0.02	0.1	0.1	0.1

混杂物质和水

----- 余量至 100% -----

实施例 IX

根据本发明，重型液体织物清洁组合物制备如下：

	A	B
LAS 酸形式	-	25.0
柠檬酸	5.0	2.0
25AS 酸形式	8.0	-
25AE2S 酸形式	3.0	-
25AE7	8.0	-
CFAA	5	-
DETPMP	1.0	1.0
脂肪酸	8	-
油酸	-	1.0
乙醇	4.0	6.0
丙二醇	2.0	6.0
香料前体 (实施例 I)	0.10	0.05
椰油-烷基二甲基	-	3.0
羟基乙基氯化铵		
绿土	-	5.0
PVP2.0 -		
水 / 微量组分		至 100%

实施例 V

根据本发明，重型液体织物清洁组合物制备如下：

	A	B	C
C25AES	18.0	15.0	14.0
LAS	5.8	5.0	4.0
C <sub>8-10</sub> 胺	1.4	2.0	-
非离子 24-7	2.8	2.0	3.0
柠檬酸	2.5	3.0	3.0
脂肪酸	8.5	3.0	3.0

酶	0.02	0.02	0.006
硼酸	2.0	2.0	2.0
乙氧基化四亚乙基五胺	0.9	1.0	1.0
乙氧基化聚乙烯亚胺	0.7	-	1.0
DETPMP	0.3	-	-
HEDP	0.35	-	-
乙醇	1.0	3.0	3.0
1,2-丙二醇	8.0	4.0	5.0
MEA	9.8	2.0	2.0
异丙基苯磺酸钠	2.0	-	-
抑泡剂	0.25	0.01	0.01
实施例 I 的香料前体	0.07	0.03	0.01
微量组分 (香料、增白剂、...) 和水	至 100%		

### 实施例 VI

#### 粒状洗涤剂组合物

制备包含实施例 I 香料前体组合物的重型粒状 (HDG) 洗涤剂组合物。该粒状洗涤剂组合物具有下式：

组分	重量百分比 (%)
C <sub>12</sub> 直链烷基苯磺酸盐	9.31
C <sub>14-15</sub> 烷基磺酸盐	12.74
沸石增洁剂	27.79
碳酸钠	27.31
PEG 4000	1.60
分散剂	2.26
C <sub>12-13</sub> 烷基乙氧基化物 (E9)	1.5
过硼酸钠	1.03
去污聚合物	0.41
酶	0.59
实施例 I 的香料前体	0.1
增白剂、抑泡剂、其它微量组分、水分、硫酸盐	余量
	100%