



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101495083 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 200680020887. 4

(22) 申请日 2006. 02. 22

(30) 优先权数据

60/692, 644 2005. 06. 20 US

60/705, 807 2005. 08. 04 US

60/739, 304 2005. 11. 23 US

11/307, 758 2006. 02. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/006399 2006. 02. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/001504 EN 2007. 01. 04

(73) 专利权人 罗图巴挤压机公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 亚当·贝尔 穆罕默德·穆罕默德

罗伯特·兹维克

詹姆斯·布卢门菲尔德

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 韩克飞

(51) Int. Cl.

A61K 8/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2169055 , 1939. 08. 08, 全文 .

US 5202114 A, 1993. 04. 13, 全文 .

US 6057015 A, 2000. 05. 02, 全文 .

US 6296837 B1, 2001. 10. 02, 全文 .

审查员 师晓荣

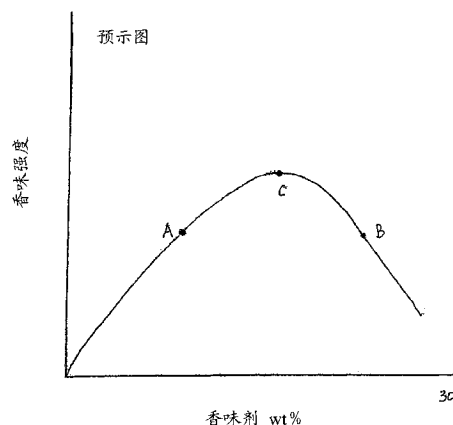
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

制备香味纤维素的方法和由此制备的产品

(57) 摘要

本发明提供了使香味纤维素的香味最优化的方法。



1. 制备具有最佳香味强度的香味纤维素的方法,其包括以下步骤:

(a) 确定待加入到预熔化纤维素组合物中的净增塑剂的量;

(b) 选择所述净增塑剂的香味剂和增塑剂的高初步重量比,其中所述香味剂和增塑剂的高初步重量比是 2 或者更大;

(c) 加入具有所述香味剂和增塑剂的高初步重量比的所述净增塑剂;

(d) 通过在重复试验中降低所述净增塑剂的香味剂和增塑剂比值确定在加工后的香味纤维素中获得最大香味强度的所述净增塑剂的香味剂和增塑剂的重量比,其中当香味剂的量增加时,增塑剂的量减少,并且当香味剂的量减少时,增塑剂的量增加,以获得类似的工艺特性;以及

(e) 基于所述香味纤维素的期望香味强度选择香味剂和增塑剂的最终比值,其中所述香味剂和增塑剂的最终比值小于或等于步骤 (d) 中获得所述最大香味强度的所述香味剂和增塑剂的比值。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述香味剂和增塑剂的高初步重量比是 4 或者更大。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述香味剂和增塑剂的最终比值等于步骤 (d) 中获得所述最大香味强度的香味剂和增塑剂的比值。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述预熔化组合物包含:

选自乙酸纤维素和乙酸纤维素酯的预熔化纤维素;

增塑剂;

香味组分;以及

包含既具有非极性特性又具有极性特性组分的溶剂系统,其中所述溶剂为二元醇或二元醇醚并且占所述组合物为 0.5% -20% 重量比。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述净增塑剂包含一定量的增塑剂及一定量的香味剂,且所述方法还包括以下步骤:

向作为预熔化组合物一部分的预熔化纤维素中加入一定量的液态增塑剂,以防止加热时降解,并形成混合物;以及

一旦所述液态增塑剂已被吸收到预熔化纤维素酯粉末颗粒的内部时,就使所述香味剂分散在所述混合物中,其中所述被吸收的液态增塑剂作为所述香味剂的受体并辅助其转移进入预熔化纤维素颗粒。

制备香味纤维素的方法和由此制备的产品

[0001] 本申请要求 2006 年 2 月 21 日递交的第 11/307,758 号美国正式申请,2005 年 11 月 23 日递交的第 60/739,304 号美国临时申请,2005 年 8 月 4 日递交的第 60/705,807 号美国临时申请,以及 2005 年 6 月 20 日递交的第 60/692,644 号美国临时申请的权益。将这些申请的全部内容通过参考逐个引入本申请中。

发明领域

[0002] 本申请提供了香味纤维素,能够将其用于包括个人用品、香味购买点用途以及香水促销产品在内的各种最终用途。

[0003] 发明背景

[0004] 如果塑料基于其最终用途能够散发出令人愉快的或适当的香味,则能够增加使用塑料(例如纤维素)的各种应用。

[0005] 第 5,460,787 号美国专利公开了包括带有香味的热塑性材料的香味卡。生产该香味卡的方法包括提供干燥颗粒热塑性材料,将化学助流剂(flowing agent)和至少一种香味剂混入热塑性材料中以形成混合物,以及在热塑性挤压机中加热该混合物。化学助流剂产生可将香味截流在其中的气窝。

[0006] 第 3,661,838 号美国专利公开了香味塑料组合物,该塑料组合物含有多孔的、细碎的二氧化硅粉末,在该二氧化硅粉末上吸收散发香味的包含在塑料材料内的液态物质。该专利声明,曾经尝试将散发香味的液态物质溶解于液态增塑剂中,随后将散发香味的物质与增塑剂的混合物加入到树脂中,然后加热并固化。根据该专利,由于在加热熔融过程中使用的过程热,通过公知方法溶于增塑剂的散发香味的液态物质蒸发或分解,因此无法提供足够的香味强度。

[0007] 第 2003/0072733 号美国公开的专利申请公开了作为吸收物质的乙酸纤维素在吸收湿气和/或恶臭的过程中向周围环境供应香味。乙酸纤维素和丁酸纤维素既不具有可塑性,也无法加工成为香味塑料制品。

[0008] 第 6,703,012 号美国专利公开了加工成卫生间的包含香味剂和粉末状水溶性聚合物的组合物。使用聚乙酸乙烯酯,以及聚乙醇醇的部分水解的聚乙酸乙烯酯溶液的混合物。在聚合物挤出期间将香味剂加入挤压机中。

[0009] 第 4,492,644 号美国专利公开了与香料一起使用的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。将乙烯-乙酸乙烯酯共聚物预成型为直径约 1 毫米至 10 毫米的颗粒。将香料和颗粒状共聚物在约 10°C 的温度范围内混合。该专利声明,包含香料的颗粒状乙烯-乙酸乙烯酯共聚物根据渗入并吸收于其中的香料,体积可有所增加,但是其不曾显示出软化效应。第 4,492,644 号专利未涉及诸如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和乙酸丙酸纤维素等的乙酸酯纤维素上。

[0010] 第 4,598,006 号美国专利公开了将香味剂浸渍热塑性聚合物的方法,其包括将香味剂溶于维持在超临界条件或邻近超临界条件下的挥发性溶胀剂中;在挥发性溶胀剂的超临界条件或邻近超临界条件下接触热塑性聚合物以使其膨胀;然后减压以使得挥发性溶胀剂从被浸渍的热塑性聚合物中扩散出来。在超临界条件或接近超临界条件热塑性聚合物一

与香味剂接触就膨胀。该接触使得浸渍物质快速扩散到聚合物中。溶胀剂包括二氧化碳、乙烯和一氧化二氮。

[0011] 亟需将香味赋予包括乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和乙酸丙酸纤维素在内的纤维素,使得当使用最小量的香味剂时,该纤维素具有足够的香味强度,并且还避免了由于加入二氧化硅材料或加入外来组分而危及所述塑料,造成在该塑料内形成空隙。还亟需通过方法改进或添加使纤维素的香味最优化,以使得由香味纤维素制得的最终成品具有最佳香味含量并且对消费者具有吸引力。

[0012] 发明概述

[0013] 本申请提供了制备具有最佳香味强度的香味纤维素的方法,其包括以下步骤:确定待加入到预熔化纤维素组合物的净增塑剂 (netplasticizer) 的量;选择所述净增塑剂的香味剂和增塑剂的高初步重量比;加入具有高初步香味剂和增塑剂比值的所述净增塑剂;通过在重复试验中降低净增塑剂的香味剂和增塑剂比值来确定在加工的香味纤维素中获得最大香味强度的净增塑剂的香味剂和增塑剂的重量比;以及基于香味纤维素的期望香味强度来选择香味剂和增塑剂的最终比值,由此香味剂和增塑剂的最终比值小于或等于获得最大香味强度的香味剂和增塑剂比值。

[0014] 本发明还提供了包含纤维素、增塑剂、香味组分和溶剂系统的香味纤维素组合物,所述溶剂系统包含既具有非极性特性又具有极性特性的组分。在一实施方案中,溶剂系统包含或基本上由二元醇或二元醇醚组成,例如但不限于己二醇、丙二醇、丁基卡必醇、2-丁氧基乙醇(乙二醇一正丁醚)或戊基乙二醇。在优选实施方案中,溶剂系统包含己二醇。

[0015] 附图简要说明

[0016] 图 1 是具有不同香味剂和增塑剂重量比的香味纤维素的香味谱的概念图。

[0017] 详细说明

[0018] 定义

[0019] 正如本发明和所附权利要求中所使用的,除非上下文清楚地另有指明,单数形式的“a”、“an”和“the”包括复数的对象。因此,例如,对于“增塑剂”,其包括一种或多种这样的增塑剂,以及对于“所述方法”,其包括参考等同步骤以及本领域普通技术人员公知的、能够修改或者代替本文所述方法的方法。

[0020] 本文所使用的术语“纤维素”是指乙酸纤维素和乙酸酯纤维素,并且包括但不限于乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素和乙酸丁酸纤维素。乙酸酯纤维素包括但不限于二乙酸纤维素和三乙酸纤维素。术语“纤维素”还包括纤维素的全部水合物(例如无水乙酸纤维素、乙酸纤维素一水合物、乙酸纤维素二水合物、乙酸纤维素三水合物和乙酸纤维素四水合物)以及无水形式的纤维素。

[0021] 本文所使用的术语“最佳香味强度”是指为了指定的香味强度,使用最小量的香味剂获得的香味纤维素的香味强度。例如,图 1 所示的气味强度-香味剂负载曲线上,位于点 C 左边(包括点 C 本身)的每一点为最佳香味强度。相反,图 1 的点 B 不是最佳香味强度,即使其与点 A(其为最佳香味强度)的气味强度相同,这是由于点 B 不是由最小量的香味剂获得的。如果一旦选择较小的香味剂和增塑剂之比散发的香味就减弱,则香味纤维素具有最佳香味强度。在这种情况下,能够提高香味剂和增塑剂之比,直至获得的香味剂和增塑剂的重量比实现了香味纤维素的最高香味强度。出于本发明的目的,具有最佳香味强度的香

味纤维素还含有产生任选香味持久性的量的香味剂,这是由于强度和持久性均为香味剂在纤维素中扩散的函数。

[0022] 本文所使用的术语“预熔化纤维素”是指未加工的纤维素起始原料,将其与增塑剂混合并通过一种或多种挤压或生产工艺进行加工。提供固体粉末形式的具有均匀颗粒分布的预熔化纤维素,而非液体或凝胶形式。在优选实施方案中,加工预熔化纤维素以提供用于最终用途的应用,尤其是具有结构形态的最终用途应用的香味纤维素。

[0023] 本文所使用的术语“最大香味强度”是指纤维素可能的最大气味强度。图 1 的最大香味强度是点 C。

[0024] 术语“净增塑剂 (net plasticizer)”是指对纤维素具有增塑效果的全部组分,并且通常指增塑剂 (正如该术语通常所使用的那样)、香味组分以及溶剂组合物的效果。

[0025] “香味剂和增塑剂的高初步重量比”是指提供了香味强度而未提供存在于纤维素中每单位香味剂最佳香味强度的香味剂与增塑剂的重量比。普通技术人员将知道,当一旦使用较低的香味剂和增塑剂的重量比 (例如具有减量香味剂的香味纤维素) 进行第二次试验,散发的香味强度就增加时,选择香味剂和增塑剂的高初步重量比。香味剂和增塑剂之比中的术语“增塑剂”是指预熔化纤维素中常规增塑剂的重量,而术语“香味剂”是指预熔化纤维素中香味剂的重量。

[0026] “香味剂和增塑剂的低初步重量比”是指在提供降到所给纤维素的最高可能香味强度之下的香味强度的同时,使存在于纤维素中每单位香味剂获得最大强度的香味剂和增塑剂的重量比。普通技术人员将知道,当一旦使用较高的香味剂和增塑剂的重量比 (例如,具有增量香味剂的香味纤维素) 进行第二次试验,散发的香味强度就增加时,选择香味剂和增塑剂的低初步重量比。香味剂和增塑剂之比中的术语“增塑剂”是指预熔化纤维素中常规增塑剂的重量,而术语“香味剂”是指预熔化纤维素中香味剂的重量。

[0027] 术语“溶剂系统”是指包含既有非极性部分,例如但不限于非极性亚烷基链,又有极性部分的成分,使得该成分既具有非极性特性又具有极性特性。在溶剂系统中的分子内的极性部分的实例包括乙醇、羟基、羧基 (包括有机酸中的羧基基团)、酯、卤素和伯、仲以及叔胺官能团。

[0028] 本文所使用的术语“可溶的”是指物质溶解或基本上溶解于给定溶剂的状态,即物质分解为小至于无法用肉眼看见的颗粒 (通常为单个原子或分子)。当液态物质与液态溶剂结合形成溶液时,认为液态物质溶解于液态溶剂,使得肉眼所观察到的两种组分完全混合或基本上混合 (例如包括液体溶质在其中形成微胶质的溶剂,使得肉眼所观察到的两种组分看起来完全混合或基本上混合)。

[0029] 对于包括本申请描述的全部二元醇和二元醇醚在内的本文所使用的化合物,包括所引用的化合物在其中形成亚单元的聚合物。例如,对于己二醇,其包括己二醇为聚合物链单体的聚合物。

[0030] 本文所使用的术语“约”意味着给定值的 10% 以内、优选为给定值的 5% 以内、以及更优选为给定值的 1% 以内。或者,术语“约”是指该值能够处于这类值的科学上可接受的误差范围内,其取决于通过可利用的工具所获得的测量的精确程度。

[0031] 除非另有指明,给定的全部比值和百分数均为重量百分数或重量比。

[0032] 获得最佳香味强度和持久性

[0033] 本发明部分基于这样的发现,通过仔细选择香味剂和增塑剂的比值,香味乙酸纤维素和乙酸酯纤维素能够散发增强的香味强度。令人惊讶地发现,与负载较多香味剂的相同纤维素相比,负载较低含量香味剂的纤维素通常散发出更强的香味。换句话说,与对应的具有较高香味剂和增塑剂比值的乙酸纤维素或乙酸酯纤维素相比,具有较低的香味剂和增塑剂比值的香味乙酸纤维素或乙酸酯纤维素在加工后通常散发出较强的香味。意想不到的是,所述纤维素的香味强度在到达最大气味强度后,随着向组合物加入香味剂的增加而减弱或不变。

[0034] 本发明的原理如图 1 所示,该图是在负载的香味剂增加时,预计香味强度曲线。当负载的香味剂增加时,香味强度增加至某点 C。此后,香味强度随着负载到纤维素中的香味剂的增多而下降。

[0035] 点 A 和点 B 证明了本发明的反说。点 A 对应的香味剂重量百分比提供的气味强度与点 B 对应的香味剂重量百分比提供的气味强度相同。相信在没有本发明的帮助下,大部分人会在点 C 右侧的曲线区域内进行操作,其中单位香味剂的“收益”- 香味纤维素最昂贵的组分 - 不是最大化的。在没有本发明的帮助下,本领域普通技术人员会假设,增加负载的香味剂必然为纤维素提供增加的香味强度。因此,在没有本发明的帮助下,本领域普通技术人员不会选择小于或等于实现最大香味强度的香味剂的量(其相当于图 1 中点 C 处的 wt%),因此无法使预熔化纤维素中的香味剂的量最优化。

[0036] 溶剂“缔合参数”(参见 CR. Wilke, Chem. Eng. Prog., 45 :218-224(1949)) 和扩散颗粒的“迁移率”(参见 F. Daniels 和 R. A. Alberty, Physical Chemistry, Wiley, New York, p. 650 (1955) 中描述的 Nernst-Einstein equation(能斯特-爱因斯坦等式)) 中扩散系数因子的关联。在此引入 Transport Phenomena(传递现象), Bird, Stewart 和 Lightfoot(1960) 的第 16 章和上述的技术杂志作为参考。在不受任何特定理论的限制下,相信对于给定的增塑剂/香味剂组合,存在香味剂和增塑剂的最佳比值。当超过香味剂和增塑剂的最佳比值时,相信溶剂的缔合参数改变,以使得香味剂在纤维素中的扩散受到阻碍。

[0037] 在更物理的水平上,相信香味剂和增塑剂最优化的比值以及最优化水平的常规增塑剂更好地促进了加工后纤维素内的通道、连续空隙或空穴网络的形成,这有助于香味剂在纤维素中的扩散。纤维素中增加的扩散促进了香味强度的增加以及香味持久性的增加。换句话说,香味持久性和香味强度均为纤维素中香味扩散的函数。此外,在包括溶剂系统的本发明实施方案中,该溶剂系统包括具有极性特性或非极性特性的组分(如下文讨论的),纤维素中香味剂的扩散进一步增强,这是由于香味剂更好地分布于纤维素中,并且不积聚成小球。

[0038] 还发现包括本文具体提出的那些增塑剂在内的特定增塑剂更好地促使香味剂向环境大气扩散和传播。此外,颜料阻碍纤维素中香味剂的扩散,所述颜料例如不透明着色剂,如二氧化钛。

[0039] 增塑剂和“净增塑剂”效果

[0040] 本发明还部分基于这样的发现,部分香味剂,最多至包括该香味剂的全部质量,应当被认为是增塑剂的等效质量。类似地,本发明还部分基于这样的发现,包括以下所述的二元醇和二元醇醚在内的部分添加剂,最多至包括该添加剂的全部质量,应当被认为是增塑

剂的等效质量。这是因为香味剂和添加剂在纤维素中本身具有增塑效果。在本文中增塑剂和香味剂以及其它添加剂的效果称为净增塑剂效果。

[0041] 当普通技术人员已确定了实现无香味纤维素中必要工艺参数的增塑剂的量时,该技术人员不能仅仅向该量的增塑剂中加入香味剂而仍然获得相同的工艺参数。因此,当确定待加入增塑剂的量以实现必要工艺参数时,技术人员应当说明加入的香味剂和诸如烷撑二元醇和二元醇醚等的添加剂的增塑效果。虽然通常需要某一水平的常规增塑剂来阻止预熔化纤维素的降解,但是香味剂和诸如二元醇或二元醇醚添加剂的加入应被香味纤维素中使用的常规纤维素量的减少所抵消。相反地,常规增塑剂量的增加应被香味剂量的减少所抵消。本发明部分基于这样令人吃惊的发现,预熔化纤维素中香味剂量的减少和常规增塑剂量的增加通常产生具有较高香味强度和增加的香味持久度的加工纤维素。

[0042] 因此,当香味剂量的增加产生最佳香味强度时,增塑剂量应减少以获得类似的工艺特性。相反地,当香味剂量减少时,应当增加增塑剂的量。在本发明的某些实施方案中,1 单位香味剂的增加或减少分别被 1 单位的增塑剂减少或增加有效抵消(参见例如下文的实施例 1)。

[0043] 净增塑剂的量将依据所期望的具体物理性质以及所使用的具体纤维素而变化。香味乙酸丁酸纤维素的通常组成可含有例如约 4% 至 23% 重量比的净增塑剂。香味乙酸丙酸纤维素的通常组成可含有例如约 7% 至 18% 重量比的净增塑剂。香味乙酸纤维素的通常组成可含有例如约 13% 至 35% 重量比的净增塑剂。通常,净增塑剂的量为约 20wt% 至约 40wt% (例如约 30wt%)。

[0044] 例如,在纤维素为乙酸丙酸纤维素的实施方案中,增塑剂是己二酸二辛酯(DOA),并且包括己二醇添加剂,净增塑剂的量(DOA+ 香味剂+ 己二醇)为约 20wt% 至约 40wt%,例如约 30wt%。在本实施方案的另一例证中,常规增塑剂的量为约 2wt% 至约 35wt%,或约 4wt% 至约 35wt%。

[0045] 在另一实施方案中,纤维素是乙酸纤维素,增塑剂是邻苯二甲酸二乙酯(DEP),净增塑剂的量也可以为 20wt% 至约 40wt% (例如约 30wt%)。在本实施方案的另一方面,常规增塑剂的量为约 7wt% 至约 35wt%,或约 11wt% 至约 35wt%。

[0046] 可用于本发明的不同实施方案中的增塑剂的实例包括但不限于邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、三醋精、邻苯二甲酸二乙基己酯和邻苯二甲酸二辛酯。此外,能够使用环境敏感增塑剂,例如基于蓖麻油的增塑剂。可以使用这些环境敏感增塑剂,例如邻苯二甲酸酯增塑剂的替代物。本领域普通技术人员公知的其它增塑剂包括在 Kirk-Othmer, the Encyclopedia of Chemical Terminology (化学技术百科全书) (第 4 版) 的第 19 卷中的“Plasticizers (增塑剂)”所列出的那些,在此将其引入作为参考。

[0047] 用于增塑剂/香味剂组分的溶剂系统

[0048] 在溶剂中使用既含有非极性部分又含有极性部分的组分,以改善香味剂在预熔化纤维素中的分散能力。在这样的实施方案中,将香味剂和增塑剂与非极性/极性溶剂系统组合有助于香味剂在加工后的纤维素中迁移。由于增塑剂填充在多股聚合物之间,所以增塑剂在塑料中及其表面形成微观液体充填的通道网络,使香味随时间在塑料中穿行并溢出。如果香味剂能更好地分散在纤维素基质中,即不聚集成为被包封在纤维素中的小球,则当用本发明的溶剂系统对其进行加工时可促使香味剂在基质中随时间流逝而迁移。

[0049] 通常,在本发明实施方案的溶剂系统包括既可溶于 a) 醇(极性)、例如乙醇,又可溶于 b) 苯(非极性)的溶剂系统。溶剂系统的某些实例是包含丙二醇、己二醇、丁基卡必醇和丁基乙二醇的溶剂系统。优选地,溶剂系统基本上由具有非极性部分和极性部分的组分组成,包括通常基本上由二元醇或二元醇醚组成的溶剂系统,或如下文更述的溶剂系统。因此,溶剂系统具有允许其在非极性组分(本实例中为增塑剂)中具有可混合性的非离子特性并且具有允许于更多极性物质(香味物质)氢键结合的可利用官能团(例如羟基)。

[0050] 虽然不受任何特定理论限制,但是通过香味剂与增塑剂连接(例如氢键结合)的机理,相信加入具有非极性特性和可利用官能团(例如羟基)的这类溶剂可使得香味物质能更长时间的迁移。在不加入这类溶剂的情况下,增塑剂和香味剂正如油和水一样相互排斥,使得大部分香味剂被截留/包封在聚合物中。在加入这类溶剂的情况下,增塑剂和香味剂有效地成为一种比单独的香味剂所占全部塑料的百分比大得多的物质。

[0051] 二元醇

[0052] 在本发明的一实施方案中,用于香味纤维素的熔化之前的组合物中包含二元醇以及增塑剂和香味组分。在本实施方案的一应用中,预熔化组合物包含烷撑二元醇。二元醇可以是 C_3 - C_{12} 取代的或未取代的烷撑二元醇、 C_4 - C_{10} 取代的或未取代的烷撑二元醇、 C_5 - C_7 取代的或未取代的烷撑二元醇。本发明实施方案中的烷撑二醇的其它实例包括甲二醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷基二醇和十二烷基二醇。

[0053] 在优选的实施方案中,溶剂系统包含己二醇,或更优选地基本上由己二醇组成。CAS 报道,己二醇是具有轻度吸湿性的水白色粘性液体。其可与芳香烃共存并且与水、脂肪酸和低分子量的醇混溶。

[0054] 二元醇的醚

[0055] 在本发明的另一实施方案中,在香味纤维素的预熔化组合物中包含二元醇醚以及增塑剂和香味组分。在本实施方案的一应用中,二元醇醚是烷撑二元醇的烷基醚(烷撑二元醇的醚)。例如,在本发明的实施方案中,二元醇醚是烷撑二元醇的 C_1 - C_{10} 、或 C_2 - C_8 、或 C_3 - C_5 的单或多烷基醚。在优选实施方案中,溶剂系统包括或基本上由二甘醇的一乙基醚和一丁基醚(例如丁基卡必醇)组成。

[0056] 在一实施方案中,烷基二元醇醚是烷撑二元醇的正乙基醚,例如正乙醚。在一实施方案中,二元醇醚是烷撑二元醇的戊醚,例如戊基乙二醇。在另一实施方案中,二元醇醚是烷撑二元醇(例如乙二醇)的正丁基醚,例如正丁醚。在优选实施方案中,烷撑二元醇是乙二醇,并且所述醚为正丁醚。

[0057] 在另一实施方案中,烷基二元醇醚选自丙二醇一甲醚、双丙二醇一甲醚和三丙二醇一甲醚。这些烷基二元醇醚可从 DowChemicals(陶氏化学)获得,商品名分别为 Dowanol[®] PM、Dowanol[®] DPM 和 Dowanol[®] TPM。在优选实施方案中,溶剂系统包括或基本上由双丙二醇一甲醚组成。

[0058] 预熔化纤维素中二元醇或二元醇醚、常规增塑剂、香味剂以及纤维素的有效量

[0059] 用于本发明实施方案的二元醇或二元醇醚的量是有效促进香味剂在纤维素中迁移的量。在本发明的一实施方案中,预熔化组合物中二元醇或二元醇醚的量是约 0.1% 至约 33%。在另一实施方案中,预熔化组合物中二元醇或二元醇醚的量是约 0.5% 至约 20%。

在另一实施方案中,预熔化组合物中二元醇或二元醇醚的量是约 1%至约 11%。在另一实施方案中,预熔化纤维素中二元醇或二元醇醚的量是约 8%。二元醇或二元醇醚的这些量是基于预熔化纤维素总重的重量百分比。

[0060] 在本发明的一实施方案中,纤维素的量是约 48wt%至 93wt%,二元醇或二元醇醚的量是约 0wt%至约 12wt%,香味剂的量是约 1%至约 30%,以及常规增塑剂的量是约 2wt%至约 35wt%。在另一实施方案中,纤维素的量是约 60wt%至约 80wt%,二元醇或二元醇醚的量是约 3%至约 10wt%,香味剂的量是约 10wt%至约 25wt%,以及常规增塑剂的量是约 10wt%至约 25wt%。预熔化组合物必须包含足量的纤维素,以使得预熔化组合物以粉末形式存在,而非凝胶或液体形式。因此,包含在预熔化组合物中的纤维素的最小量通常为预熔化纤维素总重的至少约 40wt%,或在另一实施方案中,包含在预熔化组合物中的纤维素的最小量通常大于预熔化纤维素总重的约 48wt%。

[0061] 净增塑剂量的变化

[0062] 一旦加工纤维素就应当为需要较软熔体流动的方案选择较高的净增塑剂量。例如,对于诸如用于包装的薄膜等的最终用途应用,净增塑剂的量能够为约 25%;而对于期望更软的装饰罩最终用途,净增塑剂的量能够为约 40%。根据最终成品的期望香味强度来选择相应的香味剂量,以提供具有本发明方法所述的最佳香味强度的香味纤维素。对香味剂、二元醇和 / 或增塑剂的量进行逐一选择来说明一旦本发明方法所述的香味剂量最优化时,净增塑剂的剩余量。

[0063] 生产工艺

[0064] 在使用任何生产工艺前,向预熔化纤维素中加入一定量的增塑剂以阻止受热降解。香味剂以及诸如烷撑二元醇或二元醇醚的其它添加剂可与增塑剂一起加入,或更优选地,在向预熔化纤维素中加入起始量的增塑剂以后再将其加入。在优选的两步法中,首先将增塑剂加入到预熔化纤维素中,一旦混合物明显干燥时(意味着液态增塑剂已被吸收到纤维素酯粉末颗粒的内部),就使香味剂分散在该粉末中。已被吸收到粉末中的增塑剂作为香味剂的受体,并且有助于该香味剂迁移至预熔化纤维素颗粒中。

[0065] 如上所述,增塑剂和香味剂 - 其也作为增塑剂 - 一起形成“净增塑剂”。向纤维素中引入香味剂需要混合步骤,以使得香味剂充分地分散在预熔化纤维素中。然后通过本领域普通技术人员所公知的技术可将预熔化纤维素加工到固体粒料中,下文描述其非限制性的实例:

[0066] (a) 单螺杆混料 (SSC)

[0067] SSC 需要分开加热、搅拌和混合步骤来使相容的预加热液态增塑剂以适当的比例可能与着色剂、稳定剂和添加剂以及预熔化纤维素中结合。粉末和增塑剂均需要进行加热以促使热在每一粉末颗粒内部的吸收。需要对粉末进行持续搅拌以确保引入的热量和添加剂均匀分布。液体添加剂被吸收到粉末状聚合物中,任意干粉添加剂应当被均匀地分散在混合物中。然后通过塑料挤出熔融混炼对最终混合物进行加工,该方法给予物质充足的热量和压力以塑炼该聚合物。然后通过模将挤出物从挤压机中成多股推出。然后将多股挤出物切成粒料,随后可通过其它二次熔融混炼将该粒料加工成为各种最终成品。

[0068] (b) 双螺杆混料 (TSC)

[0069] TSC 挤压机具有能够省略 SSC 所必需的干混合步骤的能力。虽然在向双螺杆挤压

机中引入全部混合物进行塑炼,然后将所述物质进行造粒前,能够使用相同的混合步骤,但是可以在没有预先混合的情况下,向双螺杆混料挤压机的不同阶段引入全部组分。与 SSC 相同,香味剂能够与增塑剂组合加入,或者在第二步引入香味剂。

[0070] (c) 溶剂铸塑

[0071] 使用包括二乙酸纤维素和三乙酸纤维素在内的纤维素酯作为本发明不同实施方案的纤维素。使用本领域普通技术人员公知的溶剂铸塑技术可将纤维素酯加工成薄膜。例如,可将纤维素酯溶于诸如丙酮或二氯甲烷的溶剂中以制备粘性浓液。可将标准增塑剂加入到粘性浓液中并加工到诸如抛光的不锈钢或铬等的基质上。当溶剂蒸发时,得到剩余的、优选均匀的塑性纤维素酯薄膜。

[0072] 一旦控制浓度、压力、温度、进料速率、蒸发速率等,就能够使用溶剂铸塑技术来提供用于最终用途应用的香味纤维素。该技术有助于香味纤维素的应用,这是由于与诸如熔体挤出等的其它技术相比,该技术的操作温度相对较低。例如,在本发明的实施方案中可以使用溶剂铸塑技术来制备具有最佳香味强度的香味纤维素,和 / 或含有本发明的烷撑二元醇或烷撑二醇醚的香味纤维素。

[0073] (d) 二次熔融混炼

[0074] 一旦将香味纤维素加工成固体粒料形式,则通过二次熔融混炼步骤将其加工成为最终用途的应用。二次熔融混炼步骤的非限制性实例包括压模、注塑、铸塑和挤压。二次熔融混炼技术在“Methods of Processing and Fabrication (加工和制造方法)”的第 XV 章, Handbook of Plastics (塑料手册), Ninth Printing (1943) 中有所描述,再次将其全部内容引入作为参考。

[0075] 确定初始香味强度和香味持久性

[0076] 本领域普通技术人员能够确定香味强度和香味持久性。例如,产物样品的香味强度能够由技术人员组成的小组按等级进行评定,以确定由小组成员主观感觉的香味强度。该测试优选在没有能够影响结果的味道的受控环境中实施,并且该小组未被告知所述样品的内容以避免偏见。关于测定香味强度的进一步信息可在例如 ASTM 标准 E544-99, “Standard Practices for Referencing Suprathreshold Odor Intensity (涉及阈上气味强度的标准实践)”中找到;在此将其全部引入作为参考。

[0077] 类似地,本领域的普通技术人员能够确定香味持久性。出于本申请的目的,能够将香味持久性定义为组合物保持至少 50% 其起始香味的时间段。或者,能够基于所述组合物保持可感知的香味所用的时间段测定持久性。此外,香味的感知优选由本领域技术人员(例如他们的“鼻子”)并且在香味受控环境下来完成。

[0078] 最终用途

[0079] 可能存在多种最终用途的应用并且在本申请的范围以内。虽然优选用于香味纤维素的这类最终用途的应用,该香味纤维素具有最佳香味强度,其包括最大香味强度,和 / 或用上文所描述的溶剂系统对其进行加工,从而包含该溶剂系统,但是下文讨论的最终用途的应用可以使用任意制备香味纤维素制品的方法来制备。

[0080] 在本发明的实施方案中,由本发明的固体粒料制备的最终用途具有结构形式,例如软片材、容器和诸如手机套或手机自身的外壳等的固体实物。

[0081] 最终用途的应用的非限制性实例包括珠宝和个人用品,其包括但不限于镯子,手

镯,项链,耳环,挂件,脚镯,诸如鼻、唇以及眉部的环和钉等面部珠宝,头巾,带扣,装饰扣,条状发夹,发带,发夹,扁平发夹,拉链,口袋护套,顶针,包括用于扎头发的橡皮圈在内的橡皮圈,紧身胸衣和衣扣,鞋带帽,手表的表带以及女用肩包的背包带,手机套,钱夹,零钱包,钱包,皮夹,太阳镜和眼睛链,诸如镜框等的眼睛削,剃刀手柄,发饰,发刷手柄,牙刷手柄,牙刷座,容器,鼠标,机箱,电话听筒,包装带和缎带。

[0082] 最终用途的应用的其它实例包括钥匙链,香水公司代替例如香味带,洗手液和香味产品用的包装和 / 或容器的促销品,所述香味产品包括香水、古龙水和须后水,玻璃包装纸,信用卡,礼品卡,人造花和植物,瓶盖,文件夹,汽车空气清新剂,浴帘挂钩,浴帘,浴室垃圾桶,牙刷,电话听筒,剃刀手柄,用于急救箱内的夹板,皂盒,香袋,发饰,包括衣架在内的挂钩,鞋拔,鞋楦,太阳镜,儿童学习工具,儿童玩具(例如带有匹萨香味、玉米香味的仿真厨房餐具)和刮开后具有气味的书(scratch-and-sniff books)、打火机以及贺年卡的插入物的代替物。

[0083] 作为室内和居家主题的非限制性实例,本发明的方法能够用于制备笔座,笔盒,皂盒,餐桌装饰物,花瓶,书桌装饰物,烛台,装饰用不燃烧的蜡烛,晒衣用衣夹,餐巾纸,卫生纸,以及抽取擦纸器,电视遥控器外套,表罩,画框,诸如漂浮的鸭子等浴缸玩具,化妆盒以及粉盒,饭盒,切板,灯罩,电话,冰箱贴,烘碗机,邮件箱,工艺品,诸如提醒药盒、牙线和牙架等个人用品的容器,空气清新剂,汽车饰品,抽屉用香袋,盘子,杯子,餐勺,餐叉,食物准备涉及的其它器具,室内植物的花盆,软百叶窗的材料,盐罐和胡椒粉瓶,调味盒,食物贮存装置以及垃圾桶和桶盖。这些产品也可以通过制备香味纤维素的其它方法来制备。

[0084] 通过本发明方法可制备的购买点用途包括但不限于包装元件例如代替喷射装置、管子、玻璃包装纸、帽状物、橱窗布置的香味展品,诸如栏杆和橱窗布置的展示元件,其包括涉及个人护理产品的促销展品广告,例如除臭剂、漱口水和具有香味的药品,其包括止咳药、咽喉片或咽喉喷雾剂、镇痛药、退烧药、维生素、抗生素以及感冒和流感药物。其它最终用途的产品包括,装有与所包含产品相同香味的容器、用于贮存和运输衣物的邮寄产品以及用于贮存的安全标签。另一方面用途包括用于将香味传递至衣物的装置和元件,例如衣架、鞋拔、鞋楦、香袋、衣物嵌板和产品的包布。

[0085] 本发明的方法还可用于制备,例如动物诱饵、动物玩具和杀虫剂,例如捕鼠器、啮齿动物捕捉器、蟑螂屋、包括猎人用配件在内的动物引诱剂、包括具有驱除鹿和野生动植物的香味的装饰用室外家具或番茄或庭院栏杆在内的兽用驱虫剂、鱼饵、诸如啮齿类动物的人造食品或玩具的宠物玩具、诸如假鼠的仿制啮齿类动物玩具、项圈、球、飞盘、以及其它“可取回”物体、吸引和捕获昆虫的香味杆以及人造樟脑球。

[0086] 下述实施例非限制性地说明本发明。

[0087] 实施例 1

[0088] 按照如下所示来制备具有不同香味剂和增塑剂比值的、具有特有的椰奶菠萝香味和己二酸二辛酯(DOA)的一系列香味乙酸丙酸纤维素制品:

[0089]

样品	Wt % 香味剂	Wt % 增塑剂	净增塑剂 -wt %	香味剂和增 塑剂的比值
1	5	5	10	1
2	6	4	10	1.5
3	7	3	10	2.33
4	8	2	10	4

[0090] 要求十个人根据香味水平强度对样品进行排列。未向小组明确所述样品的特性。

[0091] 10 位组员均认为包含香味剂和增塑剂比值为 1 的样品 1 具有最强的香味。10 位组员均认为包含香味剂和增塑剂比值为 4 的样品 4 具有最弱的香味。由于增塑剂的量不足，四个样品均未显示出工艺问题。

[0092] 实施例 2

[0093] 制备下述预熔化纤维素组合物：

[0094]

净增塑剂 的量 (wt %)	常规 增塑剂 的量 (wt %)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt %)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt %)	香味剂 的量 (wt %)	己二醇 的量
33%	8.10%	DEP	CA	67.00%	19.30%	5.60%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%
33%	8%	DEP	CA	67.00%	19%	6%
33%	13%	DEP	CA	67.00%	20%	0%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	17%	6%
33%	15%	DEP	CA	67.00%	18%	0%
27%	14.2%	DEP	CA	73.30%	10%	2.4%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%
33.70%	9%	DEP	CA	66.30%	18%	6%
29.40%	8%	DEP	CA	70.60%	15%	6%

35%	11%	DEP	CA	65.00%	18%	6%
33%	15%	DEP	CA	67.00%	18%	0%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%

[0095] DEP = 邻苯二甲酸二乙酯

[0096] TRI = 三醋精

[0097] DOA = 己二酸二辛酯

[0098] CA = 乙酸纤维素

[0099] CAP = 乙酸丙酸纤维素

[0100]

净增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt%)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt%)	香味剂 的量 (wt%)	己二醇 的量
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%
33%	10%	DEP	CA	67.00%	15%	8%
35.50%	12%	TRI	CA	64.50%	18%	6%
35.50%	18%	TRI	CA	64.50%	18%	0%
33.70%	9%	DOA	CAP	66.30%	18%	6%
29.40%	8%	DOA	CAP	70.60%	15%	6%
32.50%	16.50%	DEP	CA	67.50%	10%	6%
41%	13%	TRI	CA	59.00%	22%	6%
36%	11.30%	DEP	CA	64.00%	19%	6%
33.30%	11.40%	DEP	CA	66.70%	18.90%	3%
38%	13.20%	DEP	CA	62.00%	19%	5.80%
36%	14.50%	TRI	CA	64.00%	15%	6.80%
35.30%	13.20%	DEP	CA	64.70%	16.70%	5.40%
36%	14.70%	DEP	CA	64.50%	15%	5.90%
14%	3.90%	DOA	CAP	86.00%	10%	0.00%
33.50%	16.40%	DEP	CA	66.50%	10%	7.10%

[0101]

净增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt%)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt%)	香味剂 的量 (wt%)	己二醇 的量
39.50%	16.60%	DEP	CA	60.50%	18.10%	6.40%
33.60%	16.60%	DEP	CA	66.40%	10%	7%
38.60%	14.90%	DEP	CA	61.40%	23.70%	0%
38.60%	14.90%	DEP	CA	61.40%	19.10%	4.70%
38.60%	14.90%	DEP	CA	61.40%	23.70%	0%
38.60%	14.90%	DEP	CA	61.40%	19.10%	4.70%
38%	16%	DEP	CA	62.00%	17%	5%
37.70%	17.90%	DEP	CA	62.30%	19.80%	0%
38.00%	15.00%	DEP	CA	62.00%	17%	6%
35.30%	13.20%	DEP	CA	64.70%	16.70%	5.40%
39.50%	14.90%	DEP	CA	60.50%	18.10%	6.40%
29.50%	8.5%	DEP	CA	70.50%	15%	6%
37%	15.5%	DEP	CA	62.60%	17%	5%
37%	15.5%	DEP	CA	62.60%	17%	5%
37%	15.5%	DEP	CA	62.60%	17%	5%
33.50%	16.40%	DEP	CA	66.50%	10%	7.10%

[0102]

净增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt%)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt%)	香味剂 的量 (wt%)	己二醇 的量
--------------------------	-------------------------------	---	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-----------

37.40%	15.50%	DEP	CA	62.60%	17%	5%
14%	9.5%	DOA	CAP	86.00%	4.4%	0%
34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%
34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%
33.50%	16.40%	DEP	CA	66.50%	10%	7.10%
39.50%	16.8g%	DEP	CA	60.50%	18.10%	6.40%
33.30%	18.20%	DEP	CA	66.70%	10%	5.10%
14%	9.50%	DOA	CAP	86.00%	4.40%	0%
34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%
34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
35.50%	17.50%	DEP	CA	64.50%	12.50%	5.50%
35.50%	17.50%	DEP	CA	64.50%	12.50%	5.50%
35.50%	17.50%	DEP	CA	64.50%	12.50%	5.50%

[0103]

净增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt%)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt%)	香味剂 的量 (wt%)	己二醇 的量
35.50%	17.50%	DEP	CA	64.50%	12.50%	5.50%
35.50%	23%	DEP	CA	64.50%	12.50%	0.00%
18.30%	10.00%	DOA	CAP	81.70%	10%	0%
32.90%	20.30%	DEP	CA	67.10%	2.50%	10.10%
32.90%	20.30%	DEP	CA	67.10%	2.50%	10.10%
34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%

34%	16%	DEP	CA	66.00%	12.50%	5.50%
33.50%	16.40%	DEP	CA	66.50%	10%	7.10%
37%	16%	DEP	CA	63.00%	15%	6%
32.90%	23%	DEP	CA	67.10%	10%	0%
32.90%	23%	DEP	CA	67.10%	10%	0%
14.50%	9.50%	DOA	CAP	85.50%	5%	0%
19%	7%	DOA	CAP	81.00%	10%	2%
14.50%	11.50%	DOA	CAP	85.50%	3%	0%
25.30%	7.30%	DOA	CAP	74.70%	15%	3%
14%	9.50%	DOA	CAP	86.00%	4.40%	0%

[0104]

净增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 的量 (wt%)	常规 增塑剂 ¹ 的类型 (wt%)	纤维素 ² 的类型	纤维素 的量 (wt%)	香味剂 的量 (wt%)	己二醇 的量
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
32.50%	16.90%	DEP	CA	67.50%	10%	5.60%
32.50%	16.90%	DEP	CA	67.50%	10%	5.60%
35.50%	17.50%	DEP	CA	64.50%	12.50%	5.50%
29.50%	8.5%	DEP	CA	70.50%	15%	6.0%
34.00%	10.0%	DEP	CA	66.00%	14%	10%
29.50%	14.5%	DEP	CA	70.50%	15%	0%
34.00%	20.0%	DEP	CA	66.00%	14%	0%
20.70%	8.80%	DOA	CAP	79.30%	11%	1%
24%	8.5%	DOA	CAP	76.50%	15%	0%

36.30%	16.00%	DEP	CA	63.70%	15%	5.30%
32.70%	20.40%	DEP	CA	67.30%	2.10%	10.10%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
38.50%	15.40%	DEP	CA	61.50%	18%	5.10%
36.30%	16.00%	DEP	CA	63.70%	15%	5.30%

[0105] 通过实验室开炼机,和 / 或使用单螺杆熔体挤出混料来加工上述预熔化制品。制备了包装元件、购买点展示元件、用于包装的薄膜、珠宝 ;空气清新剂和促销品。

[0106] 实施例 3

[0107] 制备“0.003”厚的香味乙酸纤维素薄膜用于包装最终用途的应用。由于期望“硬的”熔体流动,所以用于预熔化纤维素的净增塑剂的目标 wt% 是 27%。期望的香味剂固有地为相对强的香味,并且期望薄膜上具有“中度”的香味强度。选择 10% 的初始香味剂目标。选择 2.5% 的己二醇水平以使得制品中的常规增塑剂的剩余水平为 14.5%。

[0108] 实施例 4

[0109] 使用乙酸纤维素来制备大约 2 英寸厚的浇铸的装饰用书桌装饰物。期望“软的”熔体流动。用于预熔化纤维素的净增塑剂的目标 wt% 是 38%。期望的香味为暗香,并且期望强的香味强度。选择 16% 的香味剂目标。选择 8% 的己二烯水平以使得制品中的常规增塑剂的剩余水平为 14%。

[0110] 实施例 5

[0111] 乙酸纤维素的预熔化组合物、邻苯二甲酸二乙酯增塑剂、特有的综合水果香味剂和己二醇按照以下所示的量加工成粒料,并且其香味强度由评定人员来鉴定等级:

[0112]

wt% 常规增塑剂	wt% 香味剂	香味剂与增 塑剂的比值	wt% 己二醇	香味 强度	香味 持久性
8.8	19	2.16	6	非常弱	15 天
11.5	19	1.65	6	强	60 ⁺ 天
11.5	19	1.65	3	中	45 天
13	19	1.46	6	强	60 ⁺ 天
13	20	1.54	0	强	60 天
16	17	1.06	0	中/强	40 天
18	15	0.83	0	中	30 天

[0113] 应当注意,初始香味强度与香味持久性相关,即增加的香味强度产生持续较长时

间的香味,较弱的初始香味强度的样品产生香味持续时间较短的样品。

[0114] 在此将上述提及的专利、专利申请、专利公布、测试方法和出版物的全部内容引入作为参考。

[0115] 根据以上的详细描述,向本领域技术人员建议了本发明的许多变化。这些明显的变化均在本发明所完全预期的范围之内。

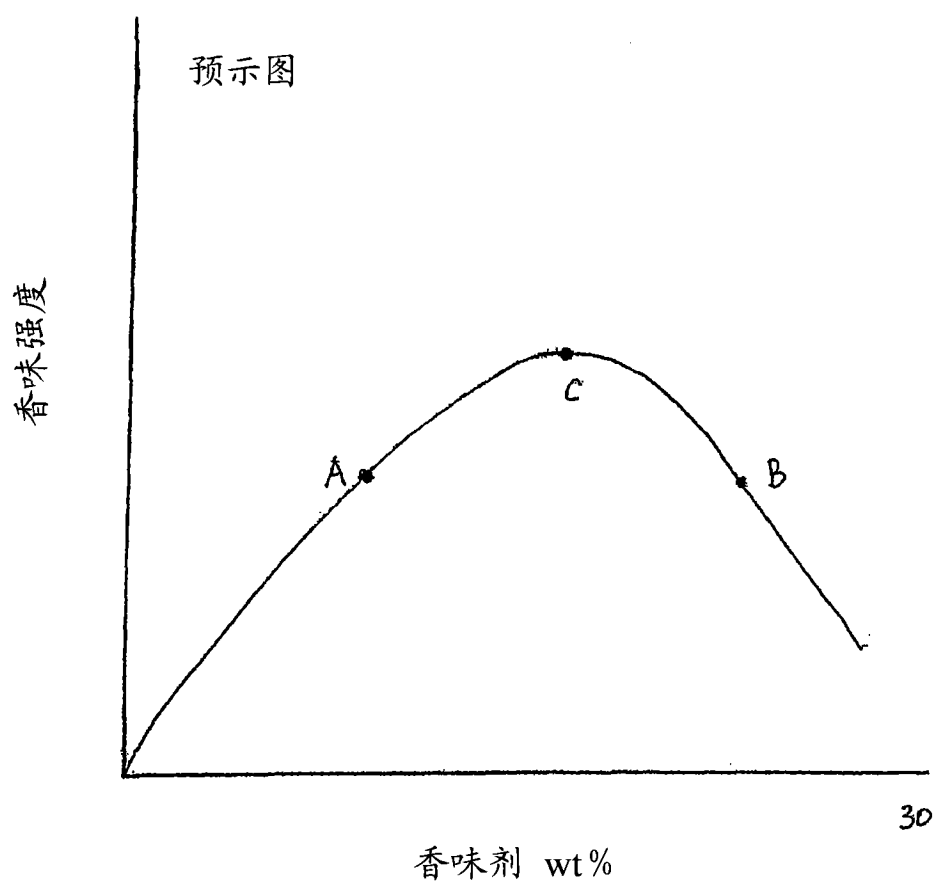


图 1