



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106999619 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580066122.3	(51)Int.Cl.
(22)申请日 2015.12.10	A61L 9/01(2006.01)
(30)优先权数据 14198796.6 2014.12.18 EP	A61K 8/35(2006.01)
(85)PCT国际申请进入国家阶段日 2017.06.05	A61Q 5/02(2006.01)
(86)PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2015/079185 2015.12.10	A61Q 5/12(2006.01)
(87)PCT国际申请的公布数据 W02016/096582 EN 2016.06.23	A61Q 13/00(2006.01)
(71)申请人 弗门尼舍有限公司 地址 瑞士日内瓦	A61Q 15/00(2006.01)
(72)发明人 N·奥利瑞 J·威廉姆斯 M·班德拉	A61Q 19/10(2006.01)
(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所 (普通合伙) 11216	A61Q 19/00(2006.01)
	A61Q 17/04(2006.01)
	A61Q 19/08(2006.01)
	A61Q 9/04(2006.01)
	C11D 3/50(2006.01)
	C11D 3/20(2006.01)
	C11D 9/26(2006.01)
	C11D 9/44(2006.01)
	D06M 13/13(2006.01)
	A61L 101/32(2006.01)

代理人 刘淼

权利要求书2页 说明书14页

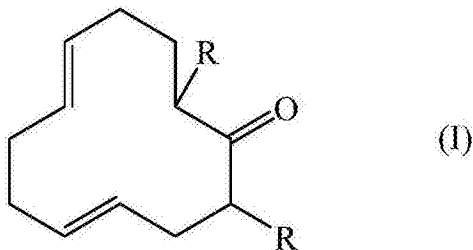
(54)发明名称

作为恶臭抵消成分的大环酮

(57)摘要

本发明涉及香料领域。更具体而言,涉及恶臭掩蔽组合物和/或成分,以及用于抵消或掩蔽恶臭的方法和具有气味掩蔽性质的加香组合物。

1. 式 (I) 化合物作为恶臭抵消成分的用途,



其中一个R基团是氢原子,另一个是氢原子或C₁₋₃烷基;并且

所述化合物的每个碳-碳双键彼此独立地可以是构型Z或E或它们的混合物。

2. 根据权利要求1的用途,其特征在于两个R都代表氢原子。

3. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述式 (I) 化合物选自 (4E, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮、(4Z, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮、(4E, 8Z)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮、(4E, 8E)-12-甲基环十二碳-4, 8-二烯酮、(4E, 8Z)-12-甲基环十二碳-4, 8-二烯酮、(4Z, 8E)-12-甲基环十二碳-4, 8-二烯酮、2-甲基环十二碳-4, 8-二烯酮及它们的混合物。

4. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述式 (I) 化合物是:

-4, 8-环十二碳二烯-1-酮,形式为含约99%w/w的 (4E, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮和约1%w/w的 (4Z, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮和 (4E, 8Z)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体的混合物;或者

-4, 8-环十二碳二烯-1-酮,形式为含至少90%w/w的 (4E, 8Z)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮和 (4Z, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体和约5%w/w的 (4E, 8E)-4, 8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体的混合物。

5. 根据权利要求1的用途,其特征在于所述用途为改变、抑制、减少、降低或掩蔽身体、住宅或宠物恶臭的感官感知。

6. 根据权利要求5的用途,其特征在于所述恶臭是厨房、浴室、烟草、宠物和/或身体类型的恶臭。

7. 恶臭抵消组合物,其包含:

- i) 作为恶臭抵消成分的至少一种权利要求1~4中任一项定义的式 (I) 化合物;
- ii) 至少一种从由香料载体、香料助成分和它们的混合物构成的群组中选出的成分;
- iii) 至少一种其他的恶臭抵消化合物;和
- iv) 任选地,至少一种香料佐剂。

8. 一种恶臭抵消消费品,其包含至少一种权利要求1~4中任一项定义的式 (I) 化合物。

9. 根据权利要求8的恶臭抵消消费品,其特征在于所述恶臭抵消消费品是香水、织物护理产品、头发护理产品、皮肤护理产品、身体除臭剂或止汗剂产品、皮肤清洁产品、表面护理产品、空气护理产品或家庭护理产品。

10. 根据权利要求8的恶臭抵消消费品,其特征在于所述MOC消费品是:

-精细香水、淡香水、古龙水或须后水;

-液体洗涤剂、粉末洗涤剂、片状洗涤剂、条状洗涤剂、浆状洗涤剂、液体织物柔软剂、片状织物柔软剂、织物香味促进剂、衣物预处理剂、织物清新剂、熨烫水、衣物漂白剂、地毯清洁粉或地毯清洁剂;

- 洗发剂、护发素、发乳、发油、头发定型产品、头发着色产品或烫发产品；
- 面霜、面乳、剃须产品、身体和/或手部产品、皮肤紧致产品、脱毛剂、滑石粉、足部护理霜或足部护理乳、婴儿湿巾、清洁用擦拭品、保湿用擦拭品、防晒产品、晒后乳液或仿晒产品；
- 身体除臭喷雾剂、走珠除臭剂、除臭棒、除臭霜、止汗喷雾剂、止汗棒、走珠止汗液、止汗棒或止汗霜；
- 肥皂条、沐浴露、液体洗手皂、泡沫沐浴液或私处清洗产品；
- 空气清新剂喷雾剂、凝胶型空气清新剂、液芯型空气清新剂、包含多孔基材的固体空气清新剂、包含可渗透膜的液体型或凝胶型空气清新剂、电动空气清新剂和双效空气清新剂/消毒喷雾剂；和/或
- 多用途清洁剂、家具抛光剂、木地板清洁剂、窗户清洁剂、手洗洗碗制品、机洗洗碗制品、马桶清洗液、水箱型马桶清洁剂、挂式马桶清洁块或挂式马桶清洁液；宠物砂。

作为恶臭抵消成分的大环酮

技术领域

[0001] 本发明涉及香料领域。更具体而言,涉及恶臭掩蔽组合物和/或成分,以及用于抵消或掩蔽恶臭的方法和具有气味掩蔽性质的加香组合物。

背景技术

[0002] 恶臭味存在于许多环境中,并且在我们的日常生活中可遭受到。这种气味在任何环境中都会产生。特别是可以列举商业和住宅环境恶臭,这些恶臭可以由例如废物、垃圾容器、厕所、猫砂和食物处理加工产生。浴室(包括粪便或尿液)、厨房和身体恶臭只是日常生活中恶臭的常见环境来源中的几种。所述恶臭是多于一种恶臭化合物的复杂混合物,其通常可包括各种胺、硫醇、硫化物、短链脂族酸和烯属酸例如脂肪酸衍生物。

[0003] 住宅或身体相关的恶臭通常包括在粪便恶臭中发现的吲哚、粪臭素和甲硫醇;在尿液中发现的哌啶和吗啉;在厨房和垃圾恶臭中发现的吡啶和三乙胺;和在腋窝恶臭中发现的短链脂肪酸,例如3-甲基-3-羟基己酸、3-甲基己酸或3~20甲基-2-己烯酸。

[0004] 显然,这种恶臭对于人类来说是不愉快的,所以一直需要能降低或抑制恶臭的感知的恶臭抵消(MOC)溶液。存在通过MOC组合物实现这一目标的各种方法,包括i)掩蔽,其涉及通过各种机制如受体拮抗剂活性来抑制或降低恶臭的感知(有用的是注意“掩蔽”本身与在恶臭上覆盖或叠加令人愉快的强烈气味的标准香水用途不同)和/或ii)抑制,其通过化学或物理消除恶臭或其产生来抑制或减少感知(例如通过具有抗菌活性)。

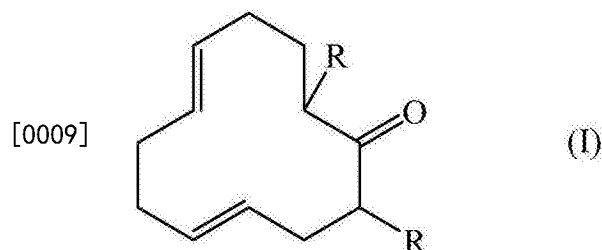
[0005] 然而,任务通常是非常困难的,因为负责恶臭的化学物质是极其强烈的并且是能以远低于用于经典MOC活性的化合物的水平而可检测到的,因此必须使用过量的MOC组合物/化合物达到可接受的恶臭抵消作用。

[0006] 在文献中已经报道了本发明化合物作为加香化合物的用途(WO 2012/175437)。然而,该现有技术文献并没有预期本发明化合物也可用作MOC成分。

[0007] 本发明的目的是提供一种能够特别高效地对抗身体、住宅和/或宠物恶臭的恶臭抵消组合物或称MOC组合物。

发明内容

[0008] 我们现在出乎意料地发现,式(I)化合物可用作恶臭抵消,特别是用于抵抗身体、住宅和宠物恶臭型:



[0010] 其中一个R基团是氢原子,另一个是氢原子或C₁₋₃烷基;并且

[0011] 所述化合物的每个碳-碳双键彼此独立地可以是构型Z或E或它们的混合物。

[0012] 为了清楚起见,通过表述“式(I)化合物,其中[...]并且所述化合物的每个碳-碳双键彼此独立地可以是构型Z或E或它们的混合物”也指一种物质组合物,其包含4,8-环十二碳二烯-1-酮、12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮和/或2-甲基环十二碳-4,8-二烯酮的各种(E,E)、(E,Z)或(Z,E)和(Z,Z)异构体。

[0013] 根据本发明的上述任一实施方案,一个R基团是氢原子,另一个是氢原子或甲基或乙基。特别地,两个R都代表氢原子。

[0014] 为了清楚起见,通过表述“所述化合物的每个碳-碳双键彼此独立地可以是构型Z或E或它们的混合物”,意味着本领域的正常含义,即所述化合物(I)可以是基本上纯的立体异构体(即(4E,8E)立体异构体)的形式或立体异构体的混合物形式,例如以各种w/w比包含立体异构体(4E,8E)、(4Z,8E)和(4E,8Z)的混合物。

[0015] 特别地,本发明化合物可以是包含绝大部分为立体异构体(4E,8E)、(4Z,8E)和(4E,8Z),其余基本上是(4Z,8Z)立体异构体的混合物的形式。在这种情况下,可以为这种立体异构体混合物定义一个w/w比(4E,8E)/[(4Z,8E)+(4E,8Z)](也称为(E,E)/(E,Z)比)。根据所述实施方案的一个特定方面,化合物(I)是(E,E)/(E,Z)比为20/80至1/99的立体异构体的混合物的形式。根据所述实施方案,所述立体异构体的混合物的(E,E)/(E,Z)比为15/85至2/98。

[0016] 或者,所述化合物(I)是(E,E)/(E,Z)比为80/20至99.5/0.5的立体异构体的混合物的形式。根据所述实施方案,所述立体异构体的混合物的(E,E)/(E,Z)比为90/10至99/1。

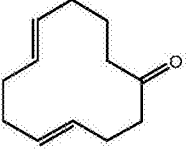
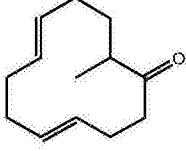
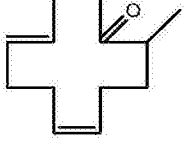
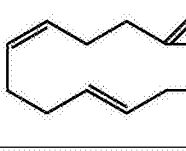
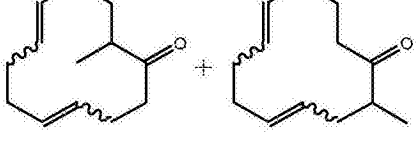
[0017] 为了清楚起见,术语“绝大部分”是指所提及的立体异构体或立体异构体的混合物占所述化合物(I)的超过90%,其余明显为其它异构体的形式。

[0018] 作为本发明化合物的具体例子,可以引用作为非限制性实例的4,8-环十二碳二烯-1-酮,形式为含约99%w/w的(4E,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮和约1%w/w的(4Z,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮和(4E,8Z)-4,8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体的混合物(即,4,8-环十二碳二烯-1-酮,形式为(E,E)/(E,Z)混合物为99/1w/w,也称为“化合物1”)。

[0019] 作为另一个例子,可以列举4,8-环十二碳二烯-1-酮,形式为含至少90%w/w的(4E,8Z)-4,8-环十二碳二烯-1-酮和(4Z,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体和约5%w/w的(4E,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮立体异构体的混合物(即,4,8-环十二碳二烯-1-酮,形式为(E,E)/(E,Z)混合物低于5/90w/w,也称为“化合物2”)。

[0020] 作为本发明化合物的其它具体但非限制性例子,可以列举表1中的下列物质:

[0021] 表1:本发明化合物

化合物结构和名称	
	(E,E)/(E,Z)混合物形式的 4,8-环十二碳二烯-1-酮
	(4E,8E)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮
[0022] 	(4E,8Z)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮
	(4Z,8E)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮
	含有各种(Z,E)和(E,E)异构体 12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮和 2-甲基环十二碳-4,8-二烯酮的混合物

[0023] 根据本发明的具体实施方案,式(I)化合物选自(4E,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮、(4Z,8E)-4,8-环十二碳二烯-1-酮、(4E,8Z)-4,8-环十二碳二烯-1-酮、(4E,8E)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮、(4E,8Z)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮、(4Z,8E)-12-甲基环十二碳-4,8-二烯酮、2-甲基环十二碳-4,8-二烯酮及它们的混合物。

[0024] 如上所述,本发明涉及上述定义的化合物作为MOC成分的用途,例如改变、抑制、减少、降低或掩蔽身体、住宅和/或宠物恶臭的感官感知。换句话说,涉及一种改变、抑制、减少、降低或掩蔽恶臭诸如身体、住宅和/或宠物恶臭的方法,该方法包括将有效量的至少一种本发明化合物释放到空气中,或覆盖到表面上或恶臭源上。通过“至少一种本发明化合物的用途”,于此还必须了解含有式(I)化合物的任何MOC组合物的用途。

[0025] 根据本发明的任何实施方案,由式(I)化合物抵消的恶臭更具体地是厨房、浴室、烟草、宠物和/或身体类型的恶臭。

[0026] 作为厨房恶臭的非限制性例子,可以列举住宅或商业厨房中存在的任何类型的恶臭,包括但不限于:可由处理生的或熟的肉、鱼、蔬菜、水果和/或乳制品产生的厨房垃圾气味;在食物准备过程中遭受的气味,特别是由生鱼、生蒜和生洋葱产生的气味;烹饪气味,特别是烹饪肉、鱼、洋葱和/或大蒜时产生的气味;用于油炸食品的烹饪油的气味;可能来自过度烹饪或烧制食物的烧焦的气味;来自厨房水槽排水管的气味;来自水槽内处理单元的气味;和来自冰箱的气味。

[0027] 作为浴室恶臭的非限制性例子,可以列举存在于住宅或公共浴室/卫生间的任何

恶臭类型的恶臭,包括但不限于:在使用厕所之后立即出现的气味;挥之不去的厕所气味;宿尿味;以及通常来自浴室潮湿区域(如围绕浴缸或喷头)的发霉或霉臭味。

[0028] 作为烟草气味的非限制性例子,可以列举吸用香烟、雪茄或烟斗期间产生的气味,或者可以是在室内使用烟草制品后挥之不去的陈旧的烟味,或者可以是来自烟灰缸(包括来自香烟、雪茄或烟斗的烟灰)的气味。

[0029] 作为宠物气味的非限制性实例,可以列举与家养宠物特别是猫或狗相关的任何类型的气味,并且包括但不限于:来自便盆的粪便气味;来自便盆的尿味;挥之不去的尿味;湿狗气味(wet-dog odor);和宠物窝气味。

[0030] 作为身体恶臭的非限制性实例,可以列举人体产生的任何类型的气味,包括但不限于:腋窝(腋下)气味、头皮气味、脚气味和阴道气味。这里必须理解,“身体恶臭”也可能意味着来自人体并被转移到另一基底如纺织品上的气味;这可包括例如穿过的袜子的气味或穿过的运动服的气味。

[0031] 根据本发明的任何实施方案,所述恶臭更具体地为厨房、浴室和/或身体类型的恶臭。

[0032] 根据本发明的任何实施方案,如上所述,本发明的化合物用于对抗因粪臭素、C₁₋₇脂族羧酸、甲基吗啉、巯基乙酸、C₁₋₄二烷基硫醚或二硫醚或三硫醚、吡啶、脲和/或C₁₋₇硫醇或它们的混合物的存在而产生的所述恶臭。

[0033] 根据本发明的任何实施方案,可以通过施用与目标表面相关的任何已知消费品来获得上述掩蔽。

[0034] 根据本发明的任何实施方案,所述表面是皮肤、浴室、卫生间、厨房表面(例如垃圾)或织物(如衣物、床单、地毯、沙发或窗帘)。

[0035] 因此,在另一个实施方案中,本发明涉及本发明化合物用于减少人的恶臭感觉的非治疗性用途。

[0036] 不受理论的束缚,据信,如上文所定义的本发明化合物通过与气味抑制(例如通过抗微生物活性)和/或掩蔽相关的机理起作用。

[0037] 实际上可以有利地用作MOC化合物的本发明化合物也是本发明的目的。

[0038] 本领域技术人员应当理解,本发明化合物如本文所定义的那样可以以纯净的形式或在溶剂中加入到本发明的组合物中,或者它们可以首先被改性,例如通过捕集材料例如聚合物、胶囊、微胶囊、纳米胶囊、脂质体前体、成膜剂、吸收剂而被捕集,例如通过使用碳或沸石、环状寡糖及它们的混合物,或者它们可以化学结合到在施用外源刺激物如光、酶等时适于释放化合物的基底上。因此,当提及本发明的化合物时,也意图是上述任何形式的化合物。

[0039] 因此,本发明的另一个目的是一种MOC组合物,其包含:

[0040] i) 作为MOC成分的至少一种如上所定义的本发明化合物;

[0041] ii) 至少一种从由香料载体和香料基料构成的群组中选出的成分;

[0042] iii) 至少一种其他的MOC化合物;和

[0043] iv) 任选地,至少一种香料佐剂。

[0044] 可以理解的是,所述MOC组合物因其性质而言同样是加香组合物。

[0045] 通过“香料载体”在此我们指的是从香料业的角度实际上是中性的材料,即不显著

改变加香成分的感官特性的材料。所述载体可以是液体或固体。

[0046] 作为液体载体,可以列举作为非限制性例子的乳化体系,即溶剂和表面活性剂体系,或通常用于香料业的溶剂。通常用于香料业的溶剂的特性和类型的详细描述不能穷尽。然而,可以列举作为非限制性例子的最常用的溶剂,诸如二丙二醇、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。对于同时包含香料载体和香料基料的组合物,除了前述列举的香料载体外,其它适合的香料载体也可以是乙醇、水/乙醇混合物、柠檬烯或其它萜烯、异链烷烃如以 Isopar[®] 商标公知的那些(来源: Exxon Chemical)或二醇醚和二醇醚酯如以 Dowanol[®] 商标公知的那些(来源: Dow Chemical Company)。

[0047] 作为固体载体,可以列举作为非限制性例子的吸收树脂或聚合物,或者包封材料。这些材料的例子可包括成壁材料和增塑材料,例如单糖、二糖或三糖、天然或改性淀粉、水胶体、纤维素衍生物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、蛋白质或果胶,或在参考文献例如 H. Scherz, Hydrokolloide: Stabilisatoren, Dickungs- und Geliermittel in Lebensmitteln, Band 2 der Schriftenreihe Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Behr's Verlag GmbH & Co., Hamburg, 1996 中列举的材料。封装是本领域技术人员熟知的方法,并且可以例如使用诸如喷雾干燥、附聚或挤出的技术进行;或由包括凝聚和复合凝聚技术的涂层包封组成。

[0048] 通过“香料基料”,在此我们是指包含至少一种加香助成分的组合物。

[0049] 所述加香助成分不是式(I)的成分。此外,通过“加香助成分”,在此是指这样一种化合物,其用于加香制剂或组合物中以赋予快感效果。换句话说,要被认为是加香助成分的此种助成分必须被本领域技术人员公认为能够以积极或令人愉快的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。

[0050] 基料中存在的加香助成分的性质和类型在这里不保证更详细的描述,其在任何情况下都不能穷尽,本领域技术人员能够根据其常识并根据预期的用途或应用和所需的感官效果对其进行选择。一般而言,这些加香助成分属于不同的化学分类,如醇类、内酯类、醛类、酮类、酯类、醚类、乙酸酯类、腈类、萜类化合物、含氮或含硫杂环化合物和精油,并且所述加香助成分可以是天然来源的或合成来源的。无论如何,许多这些助成分在参考文献中列出,例如 S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA 或其更新的版本,或其他相似性质的著作,以及香料业领域大量的专利文献。还应当理解,所述助成分也可以是已知以受控方式释放各种类型的加香化合物的化合物。

[0051] 通过“香料佐剂”,在此我们是指能够赋予额外附加益处,例如颜色、特别的耐光性、化学稳定性等的成分。在加香基料中通常使用的佐剂的性质和类型的详细描述是不能穷尽的,但是必须提及的是所述成分是本领域技术人员熟知的。

[0052] 通过“其他的MOC化合物”,在此我们是指这样一种材料,其MOC活性已知,并且通常以该用途而用于工业。可以包括所述其他的MOC化合物以进一步增强或补充本发明MOC组合物的MOC活性。

[0053] 所述其他的MOC化合物包括但不限于抗微生物剂、恶臭吸收剂、化学中和剂例如酸碱试剂、硫醇捕集剂、气味阻断剂、交叉适应剂(例如通过引用并入本文的US 5538719中所

公开的)、恶臭络合剂例如各种环糊精。

[0054] 抗微生物剂的例子包括但不限于金属盐,例如柠檬酸锌、氧化锌、拟除虫菊酯锌和 octopirox;有机酸,如山梨酸、苯甲酸及它们的盐;对羟基苯甲酸酯,如对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸苄酯及它们的盐;醇,如苄醇、苯乙醇;硼酸;2,4,4'-三氯-2-羟基-二苯醚;酚类化合物,如苯酚、2-甲基苯酚、4-乙基苯酚;精油,如迷迭香、百里香、薰衣草、丁子香酚、天竺葵、茶树、丁香、柠檬草、薄荷或它们的活性成分如茴香脑、百里酚、桉油醇、法呢醇、薄荷醇、柠檬烯、水杨酸甲酯、水杨酸、萜品醇、橙花叔醇、香叶醇及它们的混合物。

[0055] 恶臭吸收剂的例子包括但不限于分子筛,例如沸石、二氧化硅、铝硅酸盐和环糊精;和有机吸收剂,例如活性炭、干的柑橘浆、樱桃果核提取物、玉米芯及它们的混合物。

[0056] 由至少一种本发明化合物和至少一种香料载体和至少另一种MOC成分组成的本发明组合物代表本发明的一个具体实施方案。

[0057] 这里有必要提及的是,在上述组合物中具有不止一种式(I)化合物的可能性是重要的,因为它使本领域技术人员能够制备具有针对目标恶臭或恶臭源精细调节的活性的MOC组合物,为其工作创造出新的工具。

[0058] 为了清楚起见,还应当理解,直接由化学合成(其中本发明的化合物作为起始材料、中间体或终产物)得到的任何混合物,例如没有充分纯化的反应介质,不能被认为是根据本发明的MOC组合物,只要所述混合物不以合适的形式提供本发明化合物。因此,除非另有说明,未经纯化的反应混合物通常被排除在本发明之外。

[0059] 此外,本发明的化合物还可以有利地用于任何至少具有MOC活性而可能有用的消费品。因此,本发明的另一个目的由包含如上所定义的至少一种本发明组合物作为活性成分的MOC消费品代表。

[0060] 本发明的化合物或组合物可以原样添加或作为本发明的MOC组合物的一部分添加。

[0061] 应当理解,所述MOC消费品因其性质本身也可以是加香产品。

[0062] 为了清楚起见,必须提及的是,通过“MOC(任选可加香的)消费品”或类似表述,意味着预期可向施加其的表面(例如皮肤、头发、纺织品、或家居表面,但还有空气)至少递送MOC效果,并且任选地还有令人愉快的效果的消费品。换句话说,根据本发明的消费品是一种已加香的消费品,其包含功能性配方以及对应于期望的消费品例如洗涤剂或空气清新剂的任选的附加有益剂,以及有效量的至少一种本发明化合物。为了清楚起见,所述消费品是不可食用的产品。

[0063] MOC消费品的成分的性质和类型在这里不保证更详细的描述,其在任何情况下都不能穷尽,本领域技术人员能够根据其常识并根据所述产品的性质和所需效果对其进行选择。

[0064] 合适的加香消费品的非限制性例子可以是:

[0065] -香水,例如精细香水、淡香水、古龙水或须后水;

[0066] -织物护理产品,例如液体洗涤剂、粉末洗涤剂、片状洗涤剂、条状洗涤剂、浆状洗涤剂、液体织物柔软剂、片状织物柔软剂、织物香味促进剂、衣物预处理剂、织物清新剂、熨

烫水、衣物漂白剂、地毯清洁粉或地毯清洁剂；

[0067] -头发护理产品，例如洗发剂、护发素、发乳、发油、头发定型产品（如喷雾型、摩丝或发胶）、头发着色产品或烫发产品；

[0068] -皮肤护理产品，例如面霜、面乳、剃须产品（例如泡沫、霜、胶或油）、身体和/或手部产品（例如乳、霜、胶或油）、皮肤紧致产品、脱毛剂、滑石粉、足部护理霜或足部护理乳、婴儿湿巾、清洁用擦拭品、保湿用擦拭品、防晒产品（例如喷雾剂、乳、霜或油）、晒后乳液或仿晒产品；

[0069] -身体除臭或止汗产品，例如身体除臭喷雾剂、走珠除臭剂、除臭棒、除臭霜、止汗喷雾剂、止汗棒、走珠止汗液、止汗棒或止汗霜；

[0070] -皮肤清洁产品，例如肥皂条、沐浴露、液体洗手皂、泡沫沐浴液或私处清洗产品；

[0071] -空气清新产品，例如空气清新剂喷雾剂、凝胶型空气清新剂、液芯型（liquid-wick）空气清新剂、包含多孔基材（例如纸或卡片吸除纸、多孔陶瓷或多孔塑料）的固体空气清新剂、包含可渗透膜的液体型或凝胶型空气清新剂、电动空气清新剂和双效空气清新剂/消毒喷雾剂；和/或

[0072] -表面护理产品，例如多用途清洁剂、家具抛光剂、木地板清洁剂、窗户清洁剂、手洗洗碗制品（例如液剂、胶剂或浆剂）、机洗洗碗制品（例如粉剂、液剂、胶剂、片剂或囊剂）、马桶清洗液、水箱型马桶清洁剂、挂式马桶清洁块或挂式马桶清洁液；宠物砂。

[0073] 上述MOC消费品中的一些可以代表本发明化合物的侵蚀性介质，因此可能需要保护其免于过早分解，例如通过封装或通过将其化学结合到另一种在受到合适的外部刺激，如酶、光、热或pH变化时适于释放本发明成分的化学物质。

[0074] 本领域技术人员应当理解，所公开的概念和具体实施方案可以容易地用作改性或调配用于进行本发明相同目的的其他配方的基础。本领域技术人员还应该认识到，这样的等效配方没有脱离如所附权利要求书所规定的本发明的精神和范围。

[0075] 根据本发明的化合物可以掺入各种上述产品或组合物中的比例在很宽的数值范围内变化。当根据本发明的化合物与本领域通常使用的其他成分、溶剂或添加剂混合时，这些值取决于MOC消费品的性质和所需感官效果以及给定组合物中的助成分的性质。

[0076] 通常，例如，在加香组合物的情况下，基于所掺入的组合物的重量，本发明化合物的典型浓度为0.001重量%至5重量%，或甚至更高。当将本发明的组合物掺入到MOC消费品中时，可以使用低于这些的浓度，例如0.01重量%至100重量%，百分比相对于消费品的重量而言。

[0077] 特别地，各种上述消费品中使用的本发明的MOC组合物的浓度根据消费品的性质在各种很宽的范围内变化。例如，根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至50重量%的浓度，优选0.2重量%至40重量%的浓度，最优选0.5重量%至25重量%的浓度用于香水产品中。例如，根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至20重量%的浓度，优选0.05重量%至10重量%的浓度，最优选0.1重量%至5重量%的浓度用于织物护理产品。还例如，根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至10重量%的浓度，优选0.05重量%至5重量%的浓度，最优选0.1重量%至3重量%的浓度用于头发护理产品中。例如，根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至10重量%的浓度，优选0.05重量%至5重量%的浓度，最优选0.1重量%至2.5重量%的浓度用于皮肤护理产品中。例如，根据本发明的MOC组合物可以以

0.01重量%至10重量%的浓度,优选0.05重量%至7重量%的浓度,最优选0.1重量%至5重量%的浓度用于身体除臭或止汗产品中。还例如,根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至5重量%的浓度,优选0.05重量%至3重量%的浓度,最优选0.1重量%至2.5重量%的浓度用于皮肤清洁产品中。例如,根据本发明的MOC组合物可以以0.01重量%至100重量%的浓度用于空气清新产品中。例如,根据本发明的MOC组合物可以以0.001重量%至10重量%的浓度,优选0.01重量%至5重量%的浓度,最优选0.1重量%至2重量%的浓度用于表面护理产品中。还例如,根据本发明的MOC组合物可以以0.001重量%至1重量%的浓度,优选0.005重量%至0.5重量%的浓度,最优选0.01重量%至0.3重量%的浓度用于宠物砂产品中。

具体实施方式

[0078] 实施例

[0079] 现在将通过以下实施例更详细地描述本发明,其中缩写具有本领域的通常含义,温度以摄氏度(°C)表示;NMR光谱数据是以360或400MHz机器在 CDCl_3 (如果没有另外说明)中对于 ^1H 和 ^{13}C 进行记录的;化学位移 δ 以TMS为标准,以ppm表示,耦合常数J以Hz表示。

[0080] 实施例1

[0081] 式(I)化合物原样使用的MOC活性

[0082] 使用当前的感官分析方法测试如上定义的化合物1,测试其减少浴室、烟草、厨房、宠物和身体恶臭感觉的能力。

[0083] A) 为此,首先通过混合按照下表的各种成分或根据所描述的方案来制备各种恶臭模型:

[0084] 浴室恶臭物

[0085]

成分	% w/w
二丙二醇	62.82
粪臭素	0.91
2-萘硫酚	0.91
硫代乙醇酸	21.18
正己酸	6.00
3-甲基丁酸4-甲基苯酯	2.18
N-甲基吗啉	6.00
总计	100.00

[0086] 厨房恶臭物

[0087]

成分	% w/w
双乙酰	3.85
吡啶	3.85
烯丙基硫醚	9.23
甲硫醚	40.00

庚醛	3.85
三聚乙醛	1.90
丙酸	36.92
冰醋酸	0.40
总计	100.00

[0088] 身体恶臭物

[0089]

成分	%w/w
正己酸	30.00
异戊醛	30.00
苯乙酸	3.00
丁酸	0.25
吡啶	1.50
异戊酸对甲酚酯	1.50
乙酸对甲苯基苯酯	2.75
硫代乙醇酸	5.00
二丙二醇	26.00
总计	100.00

[0090] 宠物恶臭物

[0091]

成分	%w/w
粪臭素	0.91
异戊酸	2.18
甲硫醇 (10%w/w, 柠檬酸三乙酯中)	0.12
吡啶 (0.5%w/w, 二丙二醇中)	1.50
尿素	1.00
正己酸	2.18
二丙二醇	92.11
总计	100.00

[0092] 烟草恶臭物

[0093] 通过提取香烟烟灰来制备烟草恶臭物,烟灰包含:灰分;过滤嘴;和纸。将来自30个吸过的Marlboro Red香烟(来源:Philip Morris International)的烟灰收集在带有螺旋盖的500毫升玻璃粉罐中,加入300ml乙醇,将混合物在Turbula混合器中混合8小时,然后通过Whatman Grade 4滤纸过滤。将滤液用作烟草恶臭物。

[0094] B) 样品制备

[0095] 在下面的描述中,选择每种情况下使用的恶臭样品的测试浓度,以便在如下所述的Sniffin' Sticks气味笔中评估时提供感知到的恶臭强度,以如下C部分中描述的标度计为6单位的水平。

[0096] 在Sniffin' Sticks气味笔中评估时,被认为包含大约为6的恶臭强度等级的所感

知到的恶臭浓度如下：

[0097] 浴室恶臭：0.3重量%，于丙二醇中

[0098] 厨房恶臭：30重量%，于丙二醇中

[0099] 身体恶臭：0.5重量%，于丙二醇中

[0100] 宠物恶臭：0.5重量%，于丙二醇中

[0101] 烟草恶臭：50重量%，于丙二醇中

[0102] 选择每种恶臭减少测试中使用的化合物1的测试浓度，以便在如下所述的Sniffin' Sticks气味笔中评估时提供感知到的强度，以如下C部分中描述的标度计大约为6单位的水平。在Sniffin' Sticks气味笔中评价时被感知为包含约为6的气味强度的化合物1的浓度为丙二醇中的16重量%。

[0103] 储备溶液制备如下：

[0104] -化合物1 32重量%：12.8g化合物1与27.2g丙二醇混合。

[0105] -浴室恶臭物0.6重量%：0.6g浴室恶臭物与99.4g丙二醇混合。

[0106] -厨房恶臭物60%重量：12.0克厨房恶臭物与8.0克丙二醇混合。

[0107] -身体恶臭物1重量%：1.0g身体恶臭物与99.0g丙二醇混合。

[0108] -宠物恶臭物1重量%：1.0g宠物恶臭物与99.0g丙二醇混合。

[0109] -原样使用烟草恶臭物。

[0110] 每个感官测试包括3个样品：仅恶臭物样品；包含化合物1和测试恶臭物的组合的测试样品；和仅化合物1的样品。用于感官测试的样品制备如下：

[0111] 仅恶臭物样品：在单独的烧杯中，将3.0g恶臭储备溶液与3.0g丙二醇混合。一旦完全均质化，将2.0g所得溶液施加到Sniffin' Stick气味笔（来源：Burghart Messtechnik GmbH）的笔身中的吸收性纤维上。立即盖上气味笔，使用前静置24小时。

[0112] 仅化合物1样品：在单独的烧杯中，将3.0g化合物1储备溶液与3.0g丙二醇混合。一旦完全均质化，将2.0g所得溶液施加到Sniffin' Stick气味笔（来源：Burghart Messtechnik GmbH）的笔身中的吸收性纤维上。立即盖上气味笔，使用前静置24小时。

[0113] 测试样品：在单独的烧杯中，将3.0g化合物1储备溶液与3.0g恶臭储备溶液混合。一旦完全均质化，将2.0g所得溶液施加到Sniffin' Stick气味笔（来源：Burghart Messtechnik GmbH）的笔身中的吸收性纤维上。立即盖上气味笔，使用前静置24小时。

[0114] C) 感官测试程序

[0115] 样品由一组19名训练有素的小组成员评估。通过“训练有素的小组成员”，在此我们的意思是以前曾接受嗅觉敏锐度筛查，并且在评估香水和恶臭强度方面经验丰富的个人。此外，小组成员在进行恶臭降低功效测试之前，先了解恶臭物样品。

[0116] 每个测试包括仅恶臭物样品、仅化合物1样品和包含化合物1和恶臭物的测试样品。样品以根据上述B部分的描述制备的Sniffin' Sticks气味笔的形式呈现给小组成员。每个Sniffin' Stick标有随机生成的3位数字代码。样品呈现是盲测的、平衡的、随机的且顺序单一的。

[0117] 在首先嗅到识别出的仅恶臭物参考样品以熟悉恶臭味之后，要求小组成员使用线性标记的线标度对每个样品的恶臭强度和总体气味强度进行评级，其中0=无气味，10=极度强烈的气味。

[0118] 以Duncan事后分析法 ($\alpha=0.05$),使用方差分析 (ANOVA) 对每种情形中由小组成员的评估产生的数据进行统计学分析。

[0119] D) 感官测试结果

[0120] 下表列出了每个感官测试的平均感知恶臭强度 (APMI) 和平均感知总体气味强度 (APOOI)。APMI或APOOI旁边的N.S.D表示该评级与针对仅恶臭样品的相同评级没有统计学差异。APMI或APOOI旁边的星号(*)表示该评级在统计学上是不同的(95%置信水平)。必须指出,APOOI与整体气味的愉悦感无关。

[0121] 浴室恶臭

样品	气味笔内容	APMI	APOOI
仅恶臭物	0.006g 浴室恶臭物和 1.994g 丙二醇	5.02	5.68
[0122] 化合物 1 + 恶臭物	0.006g 浴室恶臭物、0.320g 化合物 1 和 1.674g 丙二醇	1.61 *	5.99 NSD
仅化合物 1	0.320g 化合物 1 和 1.680g 丙二醇	0.91 *	5.75 NSD

[0123] 化合物1在降低浴室恶臭的感知强度方面是有效的。“化合物1+恶臭物”样品的平均感知恶臭强度显著低于“仅恶臭物”样品。同时,平均感知总体气味强度没有显著增加。

[0124] 厨房恶臭

样品	气味笔内容	APMI	APOOI
仅恶臭物	0.60g 厨房恶臭物和 1.40g 丙二醇	6.02	6.35
[0125] 化合物 1 + 恶臭物	0.60g 厨房恶臭物、0.32g 化合物 1 和 1.08g 丙二醇	2.49 *	5.51 NSD
仅化合物 1	0.32g 化合物 1 和 1.68g 丙二醇	0.95 *	5.78 NSD

[0126] 化合物1在降低厨房恶臭的感知强度方面是有效的。“化合物1+恶臭物”样品的平均感知恶臭强度显著低于“仅恶臭物”样品。同时,平均感知总体气味强度没有显著增加。

[0127] 身体恶臭

样品	气味笔内容	APMI	APOOI
仅恶臭物	0.01g 身体恶臭物和 1.99g 丙二醇	6.37	6.55
[0128] 化合物 1 + 恶臭物	0.01g 身体恶臭物、0.32g 化合物 1 和 1.67g 丙二醇	2.78 *	5.61 NSD
仅化合物 1	0.32g 化合物 1 和 1.68g 丙二醇	0.83 *	6.39 NSD

[0129] 化合物1在降低身体恶臭的感知强度方面是有效的。“化合物1+恶臭物”样品的平均感知恶臭强度显著低于“仅恶臭物”样品。同时,平均感知总体气味强度没有显著增加。

[0130] 宠物恶臭

	样品	气味笔内容	APMI	APOOI
[0131]	仅恶臭物	0.01g 宠物恶臭物和 1.99g 丙二醇	6.33	6.59
	化合物 1 + 恶臭物	0.01g 宠物恶臭物、0.32g 化合物 1 和 1.67g 丙二醇	4.84 *	6.70 NSD
	仅化合物 1	0.32g 化合物 1 和 1.68g 丙二醇	0.93 *	6.01 NSD

[0132] 化合物1在降低宠物恶臭的感知强度方面是有效的。“化合物1+恶臭物”样品的平均感知恶臭强度显著低于“仅恶臭物”样品。同时,平均感知总体气味强度没有显著增加。

[0133] 烟草恶臭

	样品	气味笔内容	APMI	APOOI
[0134]	仅恶臭物	1.00g 烟草恶臭物和 1.00g 丙二醇	6.06	6.25
	化合物 1 + 恶臭物	1.00g 烟草恶臭物、0.32g 化合物 1 和 0.68g 丙二醇	3.35 *	5.85 NSD
	仅化合物 1	0.32g 化合物 1 和 1.68g 丙二醇	1.27 *	6.07 NSD

[0135] 化合物1在降低烟草恶臭的感知强度方面是有效的。“化合物1+恶臭物”样品的平均感知恶臭强度显著低于“仅恶臭物”样品。同时,平均感知总体气味强度没有显著增加。

[0136] 实施例2

[0137] 通过气味抑制和抗菌活性体现出的式(I)化合物原样使用的MOC活性

[0138] 细菌溶液的制备

[0139] 如下制备四种细菌菌株的细菌溶液用于MIC测试。将储存在-80℃的储备培养物传代培养至琼脂平板培养基上,并在37℃下孵育24小时以获得单个菌落。将初代培养物的单个菌落接种到肉汤培养基中,并以37℃、160rpm孵育过夜。将过夜培养物的等分试样接种到50ml新鲜肉汤培养基中,并以37℃、160rpm孵育。当OD达到每个菌株的目标值(参见表1)时,通过以5000rpm离心10分钟收获细胞,然后在离心之前以相同的体积重新悬浮在相同的新鲜肉汤培养基中。将每个细胞悬浮液的等分试样(1.1ml)稀释在与MIC测试的细菌溶液相同的200ml培养基中。

[0140] 表1:用于制备细菌溶液的培养基、过夜培养物的等分试样和肉汤培养物的目标OD

菌株	琼脂平板培养基	肉汤培养基	过夜培养物的等分试样	目标 OD
金黄色葡萄球菌 (<i>Staphylococcus aureus</i>) DSMZ 1104	TSA	MH	1ml	0.7 - 0.9
[0141] 溶血葡萄球菌 (<i>Staphylococcus haemolyticus</i>) ATCC 114126	TSA	MH	1ml	0.5 - 0.7
摩氏摩根菌 (<i>Morganella morganii</i>) URI62	TSA	MH	1ml	0.3 - 0.5
无乳链球菌 (<i>Streptococcus agalactiae</i>) URI3	Schaedler + 5%绵羊血	WC ^c	1ml	0.6 - 0.8

[0142] 注：^aTSA,胰蛋白酶大豆琼脂 (BD Cat No.236950),^bMH,Mueller Hinton肉汤 (BD Cat No.211443),^cWC,Wilkins-Chalgren (OXOID Cat No.CM0643)。

[0143] 测试材料样品溶液的制备

[0144] Casmirone和参考物质 (N302) 的样品溶液制备如下。在乙醇中制备1%和20%的储备溶液,然后在乙醇中制备每种储备溶液的7个系列稀释液,得到总共16种Casmirone或参考物质的溶液。将每种溶液的等分试样 (10 μ l) 用于MIC测试。每种材料的测试终浓度分别为29、44、66、99、148、222、333、500、590、900、1300、2000、3000、4500、6700、10000ppm。

[0145] 测试材料对照是反式己烯醛,一种用于MIC测试并作为对照测试的已知材料 (例如参见Int J Food Microbiol.2010Jan 1;136 (3):304-9)。

[0146] MIC测试

[0147] 在96孔板中进行MIC测试。表2显示了样品溶液在96孔板中的示意位置。列1只含有细菌溶液 (阳性生长对照),列12只含有生长培养基 (阴性生长对照)。在96孔板的各孔中,将等分试样溶液 (10 μ l) 与生长培养基中的190 μ l细菌溶液以10⁵至10⁶cfu/ml的浓度混合。溶液进行三次平行测定。

[0148] 将96孔板以37℃、160rpm孵育过夜。孵育后,检查96孔板的各孔。混浊的孔井被认为是微生物生长的迹象。

[0149] 确定最小抑制浓度 (MIC) 为未观察到生长的最低浓度。对每个菌株计算三次平行测定的平均MIC值 (见表3)。

[0150] 表2:96孔板中样品的示意位置

[0151]	A	阳性生长对照			590 ppm	29 ppm				590 ppm	29 ppm	阴性生长对照 (无污染)	
	B				900 ppm	44 ppm				900 ppm	44 ppm		
	C				1300 ppm	66 ppm				1300 ppm	66 ppm		
	D				2000 ppm	99 ppm				2000 ppm	99 ppm		
	E				3000 ppm	148 ppm				3000 ppm	148 ppm		
	F				4500 ppm	222 ppm				4500 ppm	222 ppm		
	G				6700 ppm	333 ppm				6700 ppm	333 ppm		
	H				10000 ppm	500 ppm				10000 ppm	500 ppm		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
				化合物 1				反式己烯醛					

[0152] 表3: 化合物1与各种细菌菌株的MIC浓度 (以ppm表示)

细菌	化合物 1 的 MIC
金黄色葡萄球菌(<i>S. aureus</i>) 与卫生有关	333 (化合物 1 在使用中有效地起活性作用)
溶血葡萄球菌(<i>S. haemolyticus</i>) 与身体气味相关	345 (化合物 1 在使用中有效地起活性作用)
摩氏摩根菌(<i>M. morganii</i>) 与尿液/浴室相关	900 (化合物 1 在使用中有效地起活性作用)
无乳链球菌(<i>S. agalactiae</i>) 与尿液/浴室相关	3433 (化合物 1 在使用中一般地起活性作用)

[0154] 化合物1显示为以与消费品相容的浓度而有效的抗微生物成分, 因此能够带有MOC效果。