



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104011193 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201280063691. 9

B01J 13/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 13

(30) 优先权数据

11195110. 9 2011. 12. 22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/075393 2012. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/092375 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

(72) 发明人 N·皮雄 S·戈德弗鲁瓦

A·斯图永

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

C11D 3/50 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

制备聚脲微胶囊的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过聚异氰酸酯稳定化的单壳氨基塑料核-壳微胶囊。还提供了一种在液体富含表面活性剂的含水消费品中稳定氨基塑料微胶囊的方法。

1. 一种单壳氨基塑料核-壳微胶囊,其是通过包含以下步骤的方法获得的:
 - 1) 将香料油与具有至少两个异氰酸酯官能团的至少一种聚异氰酸酯混合,以形成油相;
 - 2) 在水中分散或溶解氨基塑料树脂和任选的稳定剂,以形成水相;
 - 3) 通过混合油相和水相制备水包油分散体,其中平均液滴尺寸是 $1 \sim 100 \mu\text{m}$;
 - 4) 进行固化步骤,以形成所述微胶囊的壁;和
 - 5) 任选地干燥该最终分散体,以获得干燥的核-壳微胶囊。
2. 根据权利要求1的所述微胶囊,其特征在于所述香料油包含小于其自身重量10%的伯醇、小于其自身重量15%的仲醇、以及小于其自身重量20%的叔醇。
3. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于相对于步骤3)后得到的分散体的总重量按重量计,所述香料油为约10%~60% w/w。
4. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于所述至少一种聚异氰酸酯是至少一种脂肪族聚异氰酸酯和至少一种芳香族聚异氰酸酯的混合物,脂肪族聚异氰酸酯和芳香族聚异氰酸酯的相应的摩尔比是80:20~10:90。
5. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于所述至少一种聚异氰酸酯是芳香族聚异氰酸酯。
6. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于所述至少一种聚异氰酸酯以相对于香料油的总重量以重量计为0.01%~20% w/w的量添加,优选为0.1%~10%,最优选0.5%~5%。
7. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于所述氨基塑料树脂是三聚氰胺-甲醛或脲-甲醛缩合物。
8. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于相对于步骤3)之后所获得的分散体的总重量以重量计,所述氨基塑料树脂以0.5%~15% w/w的量添加。
9. 一种液体香味消费产品,包括:
 - a) 相对于消费品的总重量为2~65%重量的至少一种表面活性剂;
 - b) 水;和
 - c) 权利要求1所述的微胶囊。
10. 根据权利要求9所述的液体香味消费产品,其特征在于所述产品是家用或个人护理产品。

制备聚脲微胶囊的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由聚异氰酸酯稳定化的氨基塑料微胶囊以及包含所述胶囊的液体富含表面活性剂的含水消费品。还提供了一种在液体富含表面活性剂的含水消费品中稳定氨基塑料微胶囊的方法。

背景技术

[0002] 香料行业所面临的问题之一在于：由香味化合物 (odoriferous compound) 的挥发性所致的其所提供的嗅觉益处的相对快速损失，尤其是“头香”的损失。通常使用递送系统（例如，含有香料的胶囊）以受控的方式释放芳香来解决该问题。三聚氰胺-甲醛树脂形成的氨基塑料微胶囊通常被用于封装疏水性活性物质，从而保护所述活性物质，并提供他们的控制释放。

[0003] 然而，将胶囊（如氨基塑料胶囊）用于包含表面活性剂的消费品如香料的消费品中时，尤其是在高温下长期贮存后使用时其具有稳定性的问题。在这样的产品中，由于产品基料中存在能够溶解包封活性物质的表面活性剂，即使胶囊壁保持不变，包封的活性物质也容易穿透胶囊壁而漏出胶囊。泄漏现象降低了胶囊保护活性物质并提供其受控释放的效率。当活性物质是一种挥发性成分如香料时，这是特别不利的。

[0004] 已开发出多种不同的技术以改善氨基塑料胶囊在香料消费品中的稳定性。在一种方法中，封装材料的组合物被专门设计来避免泄漏（参见例如 US 2005/0112152, EP1894603 和 US 2005/0153135）。这种解决方案的缺点是，它对待封装的活性成分施加了限制，因此减少了调香师基于其感官特性创造香料的自由。

[0005] 另外，一些现有技术文献公开了使用附加层或壳包被胶囊（两壳系统）（参见 WO 2004/016234）。这类方法的缺点是，相对于传统的制备氨基塑料胶囊的制备方法，在制造过程中需要附加步骤，导致额外的化学步骤以及成本。

[0006] 因此，在包括表面活性剂的消费品掺入胶囊时，用于减少香料的泄漏出胶囊的现有技术的方法往往具有降低胶囊的嗅觉性能的缺点。

[0007] 因此，特别有利的是例如在液体含表面活性剂的含水消费品（如已加香产品）的应用中提供一种用于改善的氨基塑料胶囊的稳定性的方法。更为有利的是提供一种在含表面活性剂的产品中具有良好稳定性并同时有良好的嗅觉性能的胶囊。因此，胶囊剂应在贮存过程中香料的保留以及使用该产品时恰当的香料释放之间保持合适平衡。本发明解决了这些问题。此外，甚至优选的是提供一种解决这些问题的方案，其既不涉及封装过程中的高温和强酸性条件，也不需要进行封装后额外的处理步骤。

[0008] 现有技术文献没有公开在进行包封之前通过使用与待包封的活性物质结合的添加剂来获得氨基塑料胶囊的稳定性。特别地，在现有技术中从未提及甚至暗示过使用聚异氰酸酯作为这样的添加剂。

[0009] US 4353809 披露了一种氨基塑料树脂与聚异氰酸酯化合物的组合以形成微胶囊。然而，该文献涉及在纸张中应用胶囊的完全不同的技术领域。因此，胶囊在干燥条件下或在

有机溶剂中使用,而不是在液体表面活性剂基含水消费品中使用。包封领域技术人员公知的是在干燥条件下、在有机溶剂中或在含表面活性剂的含水介质中使用胶囊的稳定性是完全不同的。另外,该现有技术文件并根本没有提及胶囊的嗅觉性能。因此,该文献无助于解决本发明所解决的问题。

发明内容

[0010] 为了解决上述问题,本发明涉及通过下属方法获得的一种单壳或单壁的氨基塑料核-壳微胶囊,该方法以下步骤:

[0011] 1) 将香料油与至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的聚异氰酸酯混合,以形成油相;

[0012] 2) 在水中分散或溶解氨基塑料树脂和任选的稳定剂,以形成水相;

[0013] 3) 通过混合油相和水相制备水包油分散体,其中所述平均液滴尺寸是 1 ~ 100 μm ;

[0014] 4) 进行固化步骤,以形成所述微胶囊的壁;和

[0015] 5) 任选地干燥该最终分散体,以获得干燥的核-壳微胶囊。

[0016] 为清楚起见,由措辞“单壳或单壁”在此指的是所述微胶囊中确实具未被不同的材料或成膜聚合物在内部或外部涂布的壁。在任何情形下,本发明的胶囊都不含聚硅氧烷和/或 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)以及其共同的共聚物。所述微胶囊可具有沉积在其表面上的物质,例如胶体的稳定剂或阳离子聚合物,但其含量在任何情形下不足以形成连续相、膜、壁、其它聚合物或树脂形成的涂层。

[0017] 为清楚起见,表述“核-壳微胶囊”或者类似的表述,在本发明中指该胶囊具有在微米范围的尺寸(例如平均直径约 1 ~ 100 μm),并包括一个外部固体的低聚物基的壳或壁以及由外部壳包围的内部连续的油相。换句话说,类似凝聚物或挤出物的实体(即含有液体的小滴的多孔性固相)不是本发明的部分。根据本发明的一个具体实施方式,所述的微胶囊的尺寸(以及由此在步骤 1 中的液滴尺寸)为约 5 ~ 50 μm ,或甚至约 5 ~ 25 μm 。

[0018] 为清楚起见,表述“分散体”在本发明中指其中颗粒分散在不同组成的连续相中的体系,并具体地包括悬浊液或乳浊液。

[0019] “香料油”(或者“香料”)在此我们指这样一种香料:在约 20°C 下是液体,并且会处在核-壳胶囊的核中。根据上述实施方式中任一项,在步骤 1) 溶解了聚异氰酸酯的所述香料油可以是单独一种加香成分或加香组合物的形式的成分的混合物。作为“加香成分”,在此是指一种化合物,其用于加香制剂或组合物以赋予一种快感。换句话说,该成分被认为是一种加香成分,必须为本领域技术人员所认知作为能够以有利的或令人愉快的方式赋予或改变组合物气味,而不仅仅是具有气味。为了本发明的目的,恶臭抵消成分也包括在“香料成分”的定义中。

[0020] 存在于基料中的加香助成分的特性和类型在此不保证更详细的描述,其在任何情形下不能穷尽,技术人员基于其常识和根据预期的用途或应用以及期望的感官效果能够对其进行选择。概括来说,这些加香助成分属于不同的化学分类,如醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、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的或人工合成的。无论如何,许多这些助成分都列举在参考文献如 S. Arctander 的

著作 Perfume and Flavour Chemicals, 1969 (及更新版本), Montclair N. J. (USA) 及类似性质的其它著作中, 以及在与香料领域的大量专利文献中。还可以理解的是, 所述成分也可以是已知以控制的方法释放各种类型加香化合物的化合物。

[0021] 所述加香成分可以溶解于香料工业目前使用的溶剂中。所述溶剂优选不为醇。此类溶剂的例子为邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、Abalyn[®] (松香树脂, Eastman 市售)、苯甲酸苄酯、柠檬酸乙酯、柠檬烯或其它萜、或异链烷烃。优选地, 该溶剂非常疏水且高度空间位阻, 像例如 Abalyn[®]。优选所述香料包含低于 30% 的溶剂。更优选所述香料包含低于 20% 且甚至更优选低于 10% 的溶剂, 所有这些百分数皆是相对于香料的总重量按重量计的。最优选地, 所述香料基本不含溶剂。

[0022] 根据本发明的特定实施方式, 香料含有少于其自身重量 10% 的伯醇、少于其自身重量 15% 的仲醇和少于其自身重量 20% 的叔醇。优选地, 香料不含任何伯醇, 且含有少于 15% 的仲醇和叔醇。如此限定的醇的量对于降低与香料反应的异氰酸酯官能团的量是有利的。

[0023] 根据本发明的任一具体实施方式, 相对于步骤 3) 之后获得的分散体的总重量, 香料油的量以重量计为约 10 ~ 60% w/w, 或甚至 20 ~ 45% w/w。

[0024] 步骤 1) 的油相还包含各自具有至少两个异氰酸酯官能团的至少一种聚异氰酸酯。

[0025] 为了本发明的目的, 每种聚异氰酸酯包含至少两种异氰酸酯官能团。所述聚异氰酸酯可以含有多达 6, 或者甚至仅有 4 个异氰酸酯官能团。根据上述任一具体实施方式, 所述聚异氰酸酯含有至少三个异氰酸酯官能团。按照官能团的这些个数获得聚异氰酸酯与氨基塑料树脂的最佳反应, 更高的每聚异氰酸酯化合物的异氰酸酯基团的个数导致交联的增加。

[0026] 低挥发性聚异氰酸酯由于其低毒性是优选的。

[0027] 聚异氰酸酯可以是脂肪族、芳香族或芳香族和脂肪族聚异氰酸酯的混合物。在聚异氰酸酯的混合物的情形下, 该混合物的每个成员具有至少两个异氰酸酯官能团。

[0028] 根据本发明的任一实施方式, 所述聚异氰酸酯是芳香族聚异氰酸酯。

[0029] 术语“芳香族聚异氰酸酯”在这里指包括包含芳香族基团的任意聚异氰酸酯。优选地, 其包含苯基、甲苯基、二甲苯、萘基或二苯基部分, 更优选是甲苯基或二甲苯基部分。优选的芳香族聚异氰酸酯是缩二脲和聚异氰脲酸酯, 更优选含有上述列举的具体的芳香族基团中的一个。更优选地, 所述芳香族聚异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯的聚异氰脲酸酯 (Bayer 以商品名 Desmodur[®] RC 市售)、甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物 (Bayer 以商品名 Desmodur[®] L75 市售)、苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物 (Mitsui Chemicals 以商品名 Takenate[®] D-110N 市售)。在一个最优选的实施方式中, 所述芳香族聚异氰酸酯是苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物。

[0030] 根据本发明的任一实施方案, 所述聚异氰酸酯为脂肪族聚异氰酸酯。

[0031] 术语“脂肪族聚异氰酸酯”被定义为不包含任何芳香基团的聚异氰酸酯。优选的脂肪族聚异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体、六亚

甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物（购自 Mitsui Chemicals）或六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲（Bayer 以商品名 **Desmodur[®]N 100** 市售），其中六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲更是优选的。

[0032] 根据本发明的任一实施方式，所述的至少一种聚异氰酸酯是至少一种脂肪族聚异氰酸酯和至少一种芳香族聚异氰酸酯的混合物的形式，并且两者都包括至少两个或三个异氰酸酯官能团，如六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与甲苯二异氰酸酯的聚异氰脲酸酯的混合物、和六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物。最优选地，是六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物。

[0033] 在一个优选的实施方案中，至少一种脂肪族聚异氰酸酯和至少一种芳香族聚异氰酸酯使用相对摩尔比为 80:20 ~ 10:90，优选 75:25 ~ 20:80，更优选 60:40 ~ 20:80，甚至更优选为 60:40 ~ 30:70，最优选 45:55 ~ 30:70。

[0034] 优选地，聚异氰酸酯以相对于香料油的总重量按重量计为 0.01% ~ 20% w/w，更优选 0.1% ~ 10% w/w，最优选 0.5% ~ 5% w/w 的量添加。

[0035] 在步骤 2) 中，用于形成水相，需要氨基塑料树脂。这种氨基塑料树脂是一种或多种胺与一种或多种醛（优选甲醛）的缩聚反应产物。合适的胺的实例包括尿素、三聚氰胺和其衍生物，优选地，氨基塑料树脂选自三聚氰胺 - 甲醛和脲 - 甲醛的缩合物，并且最优选三聚氰胺 - 甲醛缩合物。该三聚氰胺 - 甲醛和脲 - 甲醛缩合物对于封装领域的技术人员是公知的，并在大量的披露了该缩合物的可用文献中被具体地描述。不同的材料和工艺步骤都适合这种胶囊的形成。因此，这种封装聚合物不保证更加详细的描述，这是在任何情形下不能穷尽。

[0036] 在一个优选的实施方案中，氨基塑料树脂的量为相对于步骤 3) 之后得到的所述分散体的总重量的约 0.5% ~ 15% w/w，甚至是 1.0% ~ 10% w/w。

[0037] 用于形成氨基塑料树脂和微胶囊的合适方法，例如在下列文献中进行了详细的描述：Dietrich K., Bonatz E., Nastke H., Herma H., Walter M. and Teige W. ;Acta Polymerica41(1990), pp. 91-95, Bonatz E., Dietrich K., Herma, H., Walter M. and Teige W. ;Acta polymerica40(1989), pp. 683-690, Dietrich K., Bonatz E., Geistlinger H., Herma H., Nastke R., Purz H.-J., Schlawne M. and Teige W. ;Acta Polymerica40(1989), pp. 325-331, Dietrich K., Herma H., Nastke R., Bonatz E. and Teige W. ;Acta Polymerica40(1989), pp. 243-251, Lee H. Y., Lee S. J., Cheong I. W. and Kim J. H. ;J. Microencapsulation19(2002), pp. 559-569. US4,353,809 也公开了基本步骤和氨基塑料胶囊形成的细节。该方法可以在本发明（即需要实施步骤 4 的行为）中被应用。

[0038] 水相还可以任选地包含稳定剂。根据本发明的任一上述实施例，该分散体包含介于约 0% ~ 5% w/w 的至少一种稳定剂，百分比以相对于步骤 3) 后得到的分散体的总重量的 w/w 为基础。在本发明的另一个方面，分散体包含约 0% ~ 2% w/w 的至少一种稳定剂。在本发明的另一个方面，该分散体包含约 0% ~ 1% w/w 的至少一种稳定剂。

[0039] 为清楚起见，在本上下文中，表述“稳定剂”或类似的表述指在由本领域技术人员

所理解的常规含义,即能够稳定或被添加以稳定系统的化合物,例如用于在如微胶囊的应用或制备过程中防止凝聚或结块。所述稳定剂的应用是本领域技术人员在标准的知识。

[0040] 对于本发明的目的,所述稳定剂可以是离子型或非离子型表面活性剂或胶体稳定剂。这类稳定剂的确切性质是为本领域技术人员公知的。作为非限制性的例子,可举出的以下的稳定剂:非离子型聚合物,如纤维素衍生物、例如羟乙基纤维素,聚环氧乙烷,聚环氧乙烷和聚乙烯或聚环氧丙烷的共聚物,丙烯酸烷基酯和 N- 乙烯基吡咯烷酮的共聚物;离子型聚合物,如丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物(如来自 Ciba 的 **Alcapsol[®] 144**),例如由丙烯酸和丙烯酰胺单体混合物生成的酸/丙烯酰胺共聚物,其中丙烯酸含量为 30 ~ 70%;酸的阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸钠),带有磺酸基团的丙烯酸共聚物(例如聚(苯乙烯磺酸)钠),以及乙烯基醚和马来酸酐的共聚物。

[0041] 根据本发明的任一上述实施方式,所述稳定剂是一种离子表面活性剂,如丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物。

[0042] 步骤 3) 是混合步骤,其是公知的并且本领域技术人员知道如何实施上述步骤。但是,值得一提的是根据本发明的任一实施方式,在所述步骤中,通常可将所述水相的 pH 调整(并且非限制性的)至大约 4 ~ 7 之间,优选为 4.5 ~ 6。

[0043] 在步骤 4) 中,形成了本发明的微胶囊。实施该步骤方式也是公知的并且本领域技术人员知道如何实施上述步骤。作为非限制性的实例,可以通过将分散体升温至约 60°C ~ 95°C 下实施固化,直至完成壁形成。然后通过将得到的分散体冷却至室温完成步骤 4)。步骤 4) 之后所得的产物被称为浆液。

[0044] 根据本发明的特定实施方式,在步骤 4) 的之后,也可将一些阳离子聚合物添加到本发明的浆液中。所述的阳离子聚合物对于本领域技术人员是公知的,例如 WO 08/098387 第 5 页第 10 ~ 30 行所描述的。

[0045] 优选的阳离子聚合物具有至少 0.5meq/g 的阳离子电荷密度,更优选至少约 1.5meq/g,同时优选小于约 7meq/g,更优选小于约 6.2meq/g。阳离子聚合物的阳离子电荷密度可通过凯氏定氮法来测定,如美国药典中氮测定的化学测试项下所述的。

[0046] 优选的阳离子聚合物是从那些包含下述单元的聚合物中选出:所述单元含有伯、仲、叔和 / 或季胺基团,这些基团或者可以形成聚合物主链中的任一部分,或者可以由直接与主链相连的一个侧取代基来承载。阳离子聚合物的重均 (Mw) 分子量优选为 10,000 ~ 2M 道尔顿,更优选为 50000 ~ 1.5M 道尔顿。作为具体例子,可举出 **Salcare[®] SC60**(丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵和丙烯酰胺的阳离子共聚物,来源: BASF) 或 **Luviquat[®]** 如 PQ11N、FC550 或 Supreme(聚季铵盐 -11 至 68 或乙烯基吡咯烷酮的季铵化共聚物,来源: BASF), 或者也 **Jaguar[®]** (C13S 或 C17,来源: Rhodia)。

[0047] 据本发明的任一上述实施方式,阳离子聚合物的添加量为约 0% ~ 10% w/w,或甚至约 1% ~ 5% w/w,百分比以相对于步骤 4) 后得到的浆液的总重计的 w/w 为基准。本领域技术人员可以清楚地理解的是仅有一部分所添加的阳离子聚合物被掺入 / 沉积在微胶囊壳上。

[0048] 根据本发明特定实施方式,在步骤 4) 的结束时,可以在冷却到室温之前或之后任

选地在该浆料中添加化合物,该化合物已知为剩余游离醛(例如甲醛)的清除剂。这类化合物是本领域公知的,并且可以是例如脲或乙烯脲。

[0049] 所述步骤 4) 结束时获得的所述水性浆液可直接作为加香成分使用,特别是含水基的应用中,例如,柔顺剂或液体肥皂。因此,本发明的另一个目的是一种含水浆料,其包含本发明的微胶囊,例如由微胶囊的制备方法直接得到浆料。所述的浆料还可以包括一些制剂助剂,如稳定剂或粘度控制剂,或甚至是杀虫剂或杀菌剂。

[0050] 或者,在可选的步骤 5) 中,通过上述方法得到的浆液可以进行干燥,例如喷雾干燥,以获得微胶囊,即粉末的形式。可以理解的是本领域的技术人员已知的用于实施此种干燥的任何标准方法也是适用的。

[0051] 本发明还涉及一种液体已加香的消费品,包含:

[0052] a) 相对于消费品的总重量的 2 ~ 65 重量%的至少一种表面活性剂;

[0053] b) 水;和

[0054] c) 上述氨基塑料微胶囊。

[0055] 上述氨基塑料微胶囊还可以被描述通过下述方法获得,该方法包含步骤:

[0056] i 通过将具有至少两个异氰酸酯官能团的至少一种聚异氰酸酯与香料混合制备油相;和

[0057] ii 在氨基塑料树脂中包封在步骤 a) 中得到的油相。

[0058] 步骤 4) 后得到的微胶囊,或在步骤 5) 后得到的浆料,可以例如以 0.01 ~ 10% w/w 的量,更优选为 0.05 ~ 2% w/w 的量,最优选 0.1 ~ 1% w/w 的量掺入消费品中,这些百分比被定义为以相对于消费品的总重量按重量计。当然上述的浓度可根据每个产品所需的嗅觉效果来调整。

[0059] 消费品可以是在家用或个人护理产品的形式,或在含水精细香料产品的形式。个人护理产品的例子包括香波;免洗型或冲洗型护发素;身体清洁品(body wash),如浴液、浴油或沐浴露;卫生产品;身体喷雾或发胶;化妆品制剂;润肤露;除臭剂或止汗剂,例如滚涂除臭剂或止汗剂。含水精细香料产品的例子包含香水,须后乳液或古龙水。家用护理产品的例子包含液体洗涤剂、多用途清洁剂、织物柔顺剂或清新剂、熨烫水、洗涤剂、柔顺剂或烘干机香薰片(drier sheet)。作为洗涤剂,我们在这里包括如用于洗涤或清洁各种表面的例如用于纺织品或硬表面的处理(地板、瓷砖、石头地板等)的洗涤剂组合物或清洁产品。优选的表面是纺织品。

[0060] 消费品基料的配方可以在大量的关于此类产品的文献中找到。这些配方此处不保证详细的描述,这在任何情形下都是无法详尽的。调制这类消费品领域的技术人员完全能够基于他的公知常识以及可用的文献选择合适的组分。特别地,这类配方的例子可以在关于此类产品的专利和专利申请中找到,例如在 W02008/016684(第 10 ~ 14 页),US 2007/0202063(第 [0044] ~ [0099] 段),W02007/062833(第 26 ~ 44 页),W0 2007/062733(第 22 ~ 40 页),W0 2005/054422(第 4 ~ 9 页),EP1741775,GB 2432843,GB 2432850,GB 2432851 或 GB2432852 中。

[0061] 在包含不同类型的表面活性剂的消费品中获得了所需的稳定性,所述表面活性剂包括阳离子、阴离子、非离子、两性离子和半极性非离子表面活性剂,用量相对于消费品的总重量多达 65 重量%,更优选 2 ~ 50 重量%。对于本发明的目的,表面活性剂优选使用消

费品产品中常用的那些表面活性剂。那些表面活性剂为本领域技术人员所熟知,在此不保证更详细的描述。此类表面活性剂的非穷举例子包含烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠、烷基醚硫酸钠和脂肪酸盐的阴离子表面活性剂;乙氧基化醇,烷基 N-甲基葡萄糖酰胺和烷基多葡萄糖苷的非离子表面活性剂;季铵盐如烷基三甲基铵、二(牛脂基氧基乙基)二甲基铵、二牛脂二甲基铵的氯化物或甲基硫酸盐的阳离子表面活性剂;烷基甜菜碱,烷基酰胺基甜菜碱,氧化胺的两性和两性离子表面活性剂。对于本发明的目的,表面活性剂是优选旨在排除聚合物稳定乳化剂,如丙烯酸共聚物和阿拉伯树胶,其通常在封装过程用于稳定乳液。

[0062] 在本发明的一个优选实施方案中,胶囊在液体含水加香消费品中是稳定的,以至于在贮存于这样的产品中时少于 60% 初始香料负载泄漏出来。达到这种稳定性的贮存时间和温度优选取决于消费者的产品类型。优选地,产品(如液体洗涤剂和织物柔顺剂)在 43°C 下贮存 2 周甚至 4 周后达到这种稳定的结果。

[0063] 在另一个实施方式中,本发明提供了一种液体消费品中稳定氨基塑料微胶囊的方法,所述消费品包含水和相对于消费品的 2 ~ 65 重量% 的表面活性剂,所述方法包含在封装步骤之前将聚异氰酸酯与待封装的香料混合以形成油相。

具体实施方式

[0064] 下面的实施例将进一步说明本发明的实施方式,并且进一步证明本发明的胶囊相对于现有技术的教导的优点。

[0065] 实施例 1

[0066] 用于本发明的氨基塑料微胶囊的制备

[0067] 制备了含有下列成分的用于本发明的氨基塑料微胶囊(胶囊 B):

[0068] 表 1: 胶囊 B 的组成

[0069]

成分	含量[%]
油相	30.9
香料油	
Takenate® D-110N	
水相	
丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物 ¹⁾	4.7
三聚氰胺-甲醛树脂 ²⁾	4.7
水	48.3
氢氧化钠	0.5
醋酸	0.2
Salcare SC60 ³⁾	10.7
总计	100.0

[0070] 1) Alcapsol 来自 Ciba, 20% 的水溶液

[0071] 2) Cymel385 来自 Cytec, 70% 的水溶液

[0072] 3) Salcare SC60 来自 Ciba, 3%的水溶液

[0073] 通过将聚异氰酸酯(苯二亚甲基二异氰酸酯(Takenate[®]D-110N来源:Mitsui Chemicals)的三羟甲基丙烷加合物)与包含表2列出的成分的香料油混合制备油相。油相由0.1% Takenate[®]D-110N和99.9%的香料油组成。

[0074] 表2:加香组合物的组成

[0075]

成分	含量[%]
2-甲基-戊酸乙酯 ¹⁾	1.7
桉油醇	25.9
2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 ¹⁾	0.8
癸醛	2.2
香茅醛	7.9
乙酸异冰片酯	9.3
Verdox ^{®2)}	18.7
香茅醇乙酸酯	0.3
2-甲基十一醛	1.3
二苯醚	0.7
十二醛	0.1
乙酸三环[5.2.1.0(2,6)]癸-3-烯-8-基酯和乙酸三环[5.2.1.0(2,6)]癸-4-烯-8-基酯的混合物 ¹⁾	5.1
β -紫罗兰酮	3.8
γ -十一内酯	8.1
水杨酸己酯	7.1
水杨酸苄酯	7.0
总计	100.0

[0076] 1) 来源:Firmenich SA, 瑞士, 日内瓦

[0077] 2) 乙酸 2-叔丁基-1-环己酯, 来源:International Flavors&Fragrances, USA

[0078] 为了形成胶囊浆料, 将丙烯酰胺和丙烯酸共聚物和三聚氰胺-甲醛树脂溶解在水中, 形成水相。然后将香料预混油加入到该溶液中, 用乙酸将pH调节至5。温度升高至90°C进行2小时, 以使胶囊固化。此时, 胶囊形成、交联和稳定。然后在90°C下将3% Salcare水溶液加入到混合物中, 并在90°C进行反应1小时。之后, 与通常处理氨基塑料胶囊那样加入作为清除残余游离甲醛的试剂的乙烯脲的溶液(相对于浆料的重量, 约含3% w/w 乙烯脲), 将混合物放置冷却至室温。最终的pH值用氢氧化钠调节至7。

[0079] 另外, 根据上述步骤制备胶囊(胶囊C到E), 不同之处在于 Takenate[®]D-110N和香料的量改变为下表中所示。

[0080] 表 3:用于制备胶囊 C 到 E 的在油相中聚异氰酸酯和香料的含量

[0081]

	Takecate® D-110N ¹⁾ [%]	%wt 香料油 ²⁾ [%]
胶囊 C	0.5	99.5
胶囊 D	1	99
胶囊 E	4	96

[0082] 1) 苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物 (来源:Mitsui Chemicals)

[0083] 2) 具有表 2 中的各成分的加香组合物

[0084] 实施例 2

[0085] 用于本申请的氨基塑料微胶囊的制备

[0086] 使用实施例 1 中描述的方法制备胶囊 F 至 H, 不同的是, 在油相中, Takecate® D-110N 用脂肪族聚异氰酸酯的 Desmodur® N100 (六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲 (来源:Bayer)) 替换。在胶囊 F ~ H 中使用的油相中聚异氰酸酯和香料油的各自的含量总结于下表。

[0087] 表 4:在胶囊 F ~ H 的油相中的聚异氰酸酯和香料油的含量

[0088]

	Desmodur® N 100 ¹⁾ [%]	香料油 ²⁾ [%]
胶囊 F	0.5	99.5
胶囊 G	1	99
胶囊 H	4	96

[0089] 1) 六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲 (来源:Bayer)

[0090] 2) 具有表 2 的各成分的加香组合物

[0091] 实施例 3

[0092] 用于本发明的氨基塑料微胶囊的制备

[0093] 使用实施例 1 中描述的方法制备胶囊 I ~ K, 不同的是油相中, Takecate® D-110N 用 wt% 50/50 混合的芳香族聚异氰酸酯 Takecate® D-110N 和脂肪族聚异氰酸酯 Desmodur® N100 所替换。胶囊 I ~ K 使用的油相中聚异氰酸酯和香料油各自的含量总结于下表。

[0094] 表 5:用于胶囊 I ~ K 中的香料预混油中的聚异氰酸酯和香料油的用量

[0095]

	Desmodur® N 100 ¹⁾ [%]	Takecate® D-110N ²⁾ [%]	香料油 ³⁾ [%]
胶囊 I	0.25	0.25	99.5
胶囊 J	0.5	0.5	99
胶囊 K	2	2	96

[0096] 1) 六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲 (来源: Bayer)

[0097] 2) 苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物 (来源: Mitsui Chemicals)

[0098] 3) 具有表 2 中的各成分的加香组合物

[0099] 实施例 4 (对比)

[0100] 不含聚异氰酸酯的氨基塑料微胶囊的制备

[0101] 使用实施例 1 中所述的方法制备对照胶囊 A, 不同的是不添加聚异氰酸酯溶液。将这样的加香组合物由此代替油相来使用。

[0102] 实施例 5

[0103] 本发明的胶囊的平均直径

[0104] 通过光学显微镜和光散射 (Mastersizer S, Malvern) 来控制对照胶囊 A 和胶囊 B ~ K 的尺寸分布, 并且计算每种类型的胶囊的平均直径 (算术平均值)。结果总结在下表中。

[0105] 表 6: 胶囊 A 至 K 的平均直径

[0106]

胶囊	平均直径 d(v,0.5) [μm]
对照胶囊 A	15
胶囊 B	15
胶囊 C	15
胶囊 D	18
胶囊 E	12
胶囊 F	15
胶囊 G	15
胶囊 H	14
胶囊 I	15
胶囊 J	16
胶囊 K	17

[0107] 实施例 6

[0108] 本发明的织物柔顺剂的制备

[0109] 通过以指出的量将表 7 中所列的成分混合制备浓缩的未加香的织物柔顺剂基料。百分比定义为相对于未加香的织物柔顺剂基料的总重量以重量计。

[0110] 表 7: 浓缩未加香织物柔顺剂基料的配方 (pH ~ 2.85)

[0111]

成分	%
Stepantex VL90 A Diester Quat ¹⁾	16.50
Proxel GXL ²⁾	0.04
CaCl ₂ (10%水溶液)	0.20
水	83.26

[0112] 1) 来源 :Stepan

[0113] 2) 来源 :Avecia

[0114] 在温和搅拌下通过向表 7 的未加香的柔顺剂基料中添加相对于柔顺剂总重量为 0.45 重量%的胶囊 B ~ K 中,制备柔顺剂 B ~ K。

[0115] 包含对照胶囊 A 的织物柔顺剂的制备:

[0116] 在温和搅拌下通过向表 7 的未加香的柔顺剂基料中添加相对于柔顺剂总重量为 0.45 重量%的对照胶囊 A,制备对照柔顺剂 A。

[0117] 本发明的织物柔顺剂中的氨基塑料微胶囊的稳定性

[0118] 评价了对照柔顺剂 A 和柔顺剂 B ~ K 中的胶囊的贮存稳定性。将柔顺剂在 43°C 下贮存长达一个月,或在 50°C 下贮存两周。然后,通过溶剂萃取和 GC-MS 分析测定已经泄露出胶囊的香料的量。结果总结于下表中。

[0119] 表 8 :柔顺剂 B ~ K 和对照柔顺剂 A 中的胶囊的贮存稳定性

[0120]

织物柔顺剂	泄露出胶囊的香料的量 [%]		
	43°C 下 2 周后	43°C 下 4 周后	50°C 下 2 周后
对照柔顺剂 A	30	68	87
柔顺剂 B	15	46	63
柔顺剂 C	7	25	44
柔顺剂 D	5	20	40
柔顺剂 E	4	12	25
柔顺剂 F	N/A	56	N/A
柔顺剂 G	N/A	50	N/A
柔顺剂 H	N/A	34	N/A
柔顺剂 I	N/A	40	N/A
柔顺剂 J	N/A	20	N/A
柔顺剂 K	N/A	18	N/A

[0121] 由这些结果可明显得出,柔顺剂中本发明的胶囊B~K的每一个与相应对照胶囊A相比均更稳定,原因在于贮存期之后更少的香料漏出胶囊。这表明在包封发生之前添加聚异氰酸酯到香料之中改善了氨基塑料微胶囊在织物柔顺剂基料中的贮存稳定性。即使仅添加少量的这些添加剂(0.1重量%,基于香料预混油),稳定性的改善是明显的。当异氰酸酯的用量至少为0.5%,或者甚至至少为1%时获得了更好的结果。

[0122] 在本发明的织物柔顺剂中的氨基塑料微胶囊的嗅觉性能

[0123] 评估了在新制备以及在43°C贮存长达4周后的对照柔顺剂A和柔顺剂B~K中的对照胶囊A和胶囊B~K的嗅觉性能。

[0124] 在洗衣机(Miele Novotronic W300-33CH)中在40°C下以短周期的程序,将棉毛巾(20片,18厘米*18厘米,约30g每件)用30克未加香的洗涤剂洗涤。随后在900rpm下用12.7克柔顺剂B~K或对照柔顺剂A漂洗。然后在进行评估之前,将这些毛巾风干24小时。

[0125] 由20个受训的评审员的评审团评估用柔顺剂B~K和对照柔顺剂A处理的干毛巾上香料的感知强度。他们被要求用手摩擦毛巾,然后以1-7的等级对香味感知强度进行评级,其中1表示没有气味和7表示非常强烈的气味。结果总结在下表中。

[0126] 表9:新制备和在43°C下贮存1个月后,胶囊B~K与对照柔顺剂A的嗅觉性能对比

[0127]

织物柔顺剂	嗅觉性能		
	新制备	43°C下2周后	43°C下4周后
对照柔顺剂 A	7	2.4	1.5
柔顺剂 B	7	3.4	1.8
柔顺剂 C	7	5.9	3.7
柔顺剂 D	7	6.8	6.5
柔顺剂 E	7	7	6.6
柔顺剂 F	7	5.1	2.6
柔顺剂 G	6.8	6.0	4.8
柔顺剂 H	6.6	6.1	5.6
柔顺剂 I	7	6	2.2
柔顺剂 J	6.4	6.2	6
柔顺剂 K	6.3	6	5.5

[0128] 这些结果清楚地表明,织物柔顺剂在贮存后,本发明的柔顺剂处理过的织物上感知到的香料气味的强度强于用对照柔顺剂处理过的织物。这表明,在氨基塑料胶囊形成之前在香料中添加聚异氰酸酯与不含异氰酸酯而制成的胶囊相比,织物柔顺剂被贮存时随时间推移嗅觉性能的持久性是更好的。

[0129] 实施例 7

[0130] 本发明的浓缩液体洗涤剂的制备

[0131] 通过将相对于洗涤剂的总重量计为 0.4% (重量) 的胶囊 D 和 E 添加到市售的浓缩液体洗涤剂基料 Persil® 3X Small and Mighty (联合利华, UK 的商标) 中, 制备了洗涤剂 D 和 E。该基料 (pH ~ 8) 含有 5% ~ 15% 的非离子表面活性剂 (如醇乙氧基化物) 和阴离子表面活性剂 (如烷基苯磺酸钠和烷基醚硫酸钠), 以及小于 5% 的脂肪皂 (fatty soap)。

[0132] 包含对照胶囊 A 的浓缩液体洗涤剂的制备

[0133] 将相对于洗涤剂的总重量为 0.40% (重量) 的对照胶囊 A 添加到市售浓缩的液体洗涤剂 Persil® 3X Small and Mighty (联合利华, UK 的商标) 中, 制备了对照洗涤剂 A。

[0134] 本发明的浓缩液体洗涤剂的氨基塑料微胶囊的稳定性

[0135] 对洗涤剂 D 和 E 以及对照洗涤剂 A 中胶囊的贮存稳定性进行评价。将包含胶囊的洗涤剂在 43°C 下贮存长达四周或在 50°C 下贮存 2 周, 并且通过溶剂萃取和 GC-MS 分析测定已经泄露出胶囊的香料的量。结果总结于下表中。

[0136] 表 10: 洗涤剂 D 和 E 以及对照洗涤剂 A 中胶囊的贮存稳定性

[0137]

洗涤剂	泄露出胶囊的香料的量[%]		
	43°C 下 2 周后	43°C 下 4 周后	50°C 下 2 周后
对照洗涤剂 A	54	76	91
洗涤剂 D	14	32	55
洗涤剂 E	12	30	50

[0138] 由这些结果可知, 在浓缩液体洗涤剂基料中, 胶囊 D 和 E 都均比其中没有使用聚异氰酸酯的相应的对照胶囊 A 为更稳定, 从而表明, 在包封发生之前聚异氰酸酯到香料的添加提高了氨基塑料微胶囊在浓缩液体洗涤剂基料中的贮存稳定性。

[0139] 本发明的浓缩液体洗涤剂中的氨基塑料微胶囊的嗅觉性能

[0140] 在新制备和 43°C 下贮存四周后的洗涤剂 D 和 E 以及对照洗涤剂 A 中评估了胶囊 D 和 E 与对照胶囊的嗅觉性能。

[0141] 在标准的欧洲水平轴线洗衣机中在 40°C 洗涤织物 (2.5kg 的棉毛巾), 通过洗涤剂抽屉在洗涤起始时分散 80 克新制备的洗涤剂。洗涤后, 将织物风干, 并且经过 1 天的干燥后, 棉毛巾的气味强度由 20 个受训的评审员的评审团进行评估。评审员被要求用手轻轻擦拭后对毛巾的气味强度以 1 ~ 7 的等级进行评级, 1 对应于无气味, 7 对应于非常强的气味。其结果示于表 11 中。

[0142] 表 11: 浓缩的液体洗涤剂中胶囊 D 和 E 与对照胶囊 A 的嗅觉性能

[0143]

洗涤剂	嗅觉性能	
	新制备	43°C 下 4 周后
对照洗涤剂 A	6	2.9
洗涤剂 D	6	4.6
洗涤剂 E	6	4.8

[0144] 这些结果清楚表明,洗涤剂贮存后,用洗涤剂 D 和 E 洗涤的织物上香味强度比对照洗涤剂 A 洗涤的织物更强烈。这表明在胶囊包封发生之前在香料中混合聚异氰酸酯与不含异氰酸酯而制成的胶囊相比,在织物柔顺剂被贮存时,随时间推移胶囊的嗅觉性能的持久性是更好的。

[0145] 实施例 8

[0146] 本发明的织物柔顺剂中的氨基塑料微胶囊的稳定性

[0147] 在对照柔顺剂 A 和柔顺剂 D ~ E 以及来自柔顺剂 W0 2004 中分别评估对照胶囊 A 和本发明的胶囊 D 和 E 以及根据 W0 2004/016234 的胶囊的贮存稳定性。柔顺剂在 40°C 和 45°C 下贮存 2 周。然后通过溶剂萃取和 GC-MS 分析测定泄漏出胶囊的香料的量。结果总结于下表中。

[0148] 使用 PVP 代替 Takenate[®] D-110N 并且按照 W0 2004/016234 的量,通过重复所述文献的实施例 1 和 3 获得 W0 2004/016234 的胶囊。

[0149] 换句话说,使用以下用量与实施例 1 相同的实验方法制备 W0 2004/016234 的胶囊:

[0150] 表 12 :W0 2004/016234 实施例 1 和实施例 3 胶囊的组成

[0151]

	实施例 1WO2004	实施例 3WO2004
成分		用量 [%]
油相	30.9	30.9
香料油	27.2	27.2
10% w/w PVP 的异丙醇溶液	3.7	0
具有 0.3% w/w 甲苯二异氰酸酯的 10% w/w PVP 的异丙醇溶液	0	3.7
水相		
丙烯酰胺和丙烯酸共聚物 ¹⁾	4.7	4.7
三聚氰胺-甲醛树脂 ²⁾	4.7	4.7
水	48.3	48.3
氢氧化钠	0.5	0.5
醋酸	0.2	0.2
Salcare SC60 ³⁾	10.7	10.7
总计	100.0	100.0

[0152] 按照实例 1 的步骤制备胶囊 (D 和 E), 不同之处在于 Takenate[®] D-110N 和香料的量如表 3 所示改变。

[0153] 表 13: 柔顺剂 D ~ E 和来自 WO 2004/016234 以及对照柔顺剂 A 中胶囊的贮存稳定性

[0154]

%来自织物柔顺剂的 香料的泄露	40°C 下贮存		45°C 下贮存	
	40°C 下 3 天	40°C 下 2 周	45°C 下 3 天	45°C 下 2 周
对照柔顺剂 A	2	10	10	37
WO 2004/016234 实施例 1	15	24	24	55
WO 2004/016234 实施例 3	30	35	35	57
柔顺剂 D	0.1	2	2	12
柔顺剂 E	0	1	1	10

[0155] 显然从这些结果可以看出, WO 2004/016234 实施例 1 和 3 的这两个胶囊在柔顺剂基料中与相应的对照胶囊 A 相比是不太稳定的, 而对照胶囊 A 本身与本发明胶囊 D 和 E 比不太稳定, 因为贮存期后更多香料泄露出胶囊。这表明 PVP (WO 2004/016234 实施例 1 或 3) 的第二层或壳 (2 壳系统) 的形成对于稳定性是不利的, 即使添加交联剂, 如甲苯二异氰酸酯 (WO 2004/016234 实施例 3)。事实上, 第二层并没有帮助解决织物柔顺剂中胶囊的贮存稳定性的问题。与此相反, 它使得香料泄漏更严重。与此形成鲜明对比, 本发明显然有助于

降低香料泄漏。

[0156] 在本发明的织物柔顺剂中的氨基塑料微胶囊的嗅觉性能

[0157] 在新制备以及 40°C 贮存长达 2 周后的对照柔顺剂 A 和柔顺剂 D ~ E 中评价了对照胶囊 A 和胶囊 D ~ E 以及来自 WO 2004/016234 的胶囊的嗅觉性能。

[0158] 在洗衣机 (Miele Novotronic W300-33CH) 中在 40°C 下以短周期的程序, 用 30 克未加香的洗涤剂洗涤棉毛巾 (20 片, 18 厘米 * 18 厘米, 约 30g 每件)。随后在 900rpm 下用 12.7 克柔顺剂 D ~ E 或对照柔顺剂 A 漂洗。然后在进行评估之前, 将这些毛巾风干 24 小时。

[0159] 由 20 个受训评审员的评审团评估用柔顺剂 D ~ E 和来自 WO 2004/016234 的柔顺剂和对照柔顺剂 A 处理的干毛巾上的香料的感知强度。他们被要求在他们的手中揉搓毛巾, 然后以 1 ~ 7 的等级对香料感知的强度进行评级, 其中 1 表示没有气味且 7 表示非常强烈的气味。结果总结在下表中。

[0160] 表 14: 新制备和在 40°C 下贮存 2 周后, 胶囊 D ~ E 和来自 WO 2004/016234 的胶囊与对照柔顺剂 A 的嗅觉性能

[0161]

织物柔顺剂	嗅觉性能	
	新制备	40°C 下 2 周后
对照柔顺剂 A	7	5.2
WO 2004/016234 实施例 1	4.7	4
WO 2004/016234 实施例 3	3.7	2.4
柔顺剂 D	7	6.3
柔顺剂 E	7	6.7

[0162] 新制备样品中, 与对照柔顺剂 A 相比, PVP (WO 2004/016234 实施例 1) 或 PVP 与甲苯二异氰酸酯 (WO 2004/016234 例 3) 的形成第二附加层或壳 (两壳系统) 导致了胶囊的嗅觉性能损失, 与用柔顺剂 D 和 E (性能与对照柔顺剂 A 相同) 所得到的相反。

[0163] 在 40°C 贮存 2 周后, 用本发明的柔顺剂 (D 和 E) 处理过的织物上感知的香料气味强度强于用对照柔顺剂 A 或来自 WO 2004/016234 的两个实施例的柔顺剂处理过的织物。