



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108884420 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 201780021044.4
(22) 申请日 2017.04.18
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108884420 A
(43) 申请公布日 2018.11.23
(30) 优先权数据
 62/324,145 2016.04.18 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.09.28
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2017/028141 2017.04.18
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/184606 EN 2017.10.26
(73) 专利权人 蒙诺苏尔有限公司
 地址 美国印地安那州
 专利权人 吉万奥丹股份有限公司
(72) 发明人 大卫·M·李
 亚松丹·S·帕鲁勒卡尔
 乔纳森·奈特 斯蒂芬·科尔布
(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
 代理人 潘怀仁 王珍仙
(51) Int.Cl.
 C11D 3/50 (2006.01)
 B01J 13/14 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 101605526 A, 2009.12.16
 JP 2002047426 A, 2002.02.12
 JP 2002102680 A, 2002.04.09
 CN 102725390 A, 2012.10.10
 审查员 刘乔卉
 权利要求书3页 说明书27页 附图3页

(54) 发明名称
 香料微胶囊及相关膜和清洁剂组合物

(57) 摘要
 公开含香料微胶囊的膜、相关溶液和包括所述膜的容器(例如清洁剂包), 以及其制备和使用方法。

1. 一种平均厚度在50 μm 至200 μm 的范围内的膜,所述膜包含水溶性聚合物、一种或多种增塑剂和多个含香料芳香剂的氨基塑料树脂微胶囊的混合物,所述氨基塑料树脂微胶囊包含12 μm 至50 μm 的中值(d50)粒度和包含75至100重量%的氨基塑料树脂的壳,所述氨基塑料树脂包含50至90重量%的三元共聚物和10至50重量%的聚合稳定剂,其中所述三元共聚物包含:

(a) 20至40重量%的衍生自至少一种三胺的部分,

(b) 25至60重量%的衍生自至少一种二胺,任选地脲的部分;和

(c) 19至35重量%的选自具有1至6个亚甲基单元的亚烷基和亚烷氧基部分组成的组的部分,

其中所述微胶囊的存在量在所述膜的重量的3 wt%至30 wt%的范围内,并且所述水溶性聚合物包含聚乙烯醇。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜的平均厚度在76 μm 至100 μm 的范围内。

3. 根据权利要求1所述的膜,其中所述聚乙烯醇包括阴离子官能团。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述增塑剂包含多元醇和/或水。

5. 根据权利要求4所述的膜,其中所述增塑剂选自甘油、双甘油、山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、分子量高达400的聚乙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷以及其组合组成的组。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述增塑剂的存在量在所述膜的重量的10 wt%至45 wt%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自以下的微胶囊分散剂:果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳聚糖、卡拉胶、结冷胶、三仙胶、瓜尔胶、丙烯酸酯/丙烯酸聚合物、水可溶胀粘土、丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯共聚物以及其混合物;明胶、蛋白质水解产物以及其季铵化形式。

8. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自多糖的微胶囊分散剂。

9. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自淀粉的微胶囊分散剂。

10. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自麦芽糖糊精的微胶囊分散剂。

11. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自以下的微胶囊分散剂:天然胶;聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇-共-乙酸乙烯酯)、聚(马来酸)、聚(环氧烷)、聚(乙烯基甲基醚)、聚(乙烯醚-共-马来酸酐),以及聚(乙烯亚胺)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(环氧烷-共-二甲基硅氧烷)、聚(氨基二甲基硅氧烷)以及其组合。

12. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜进一步包含选自藻酸酯、合成聚合物和共聚物的微胶囊分散剂。

13. 根据权利要求1所述的膜,其中所述多个微胶囊的存在量在所述膜的重量的3 wt%至25 wt%的范围内。

14. 根据权利要求1所述的膜,其中所述多个微胶囊的存在量在所述膜的重量的9 wt%至25 wt%的范围内。

15. 根据权利要求1所述的膜,其中所述微胶囊的特征在于d50粒度为至少12 μm 。

16. 根据权利要求15所述的膜,其中所述微胶囊的特征在于d50粒度为至少16 μm 。

17. 根据权利要求1所述的膜,其中所述微胶囊的特征在于d50粒度小于所述膜的平均厚度的33%。

18. 根据权利要求1所述的膜,其中所述微胶囊的特征在于d90粒度小于所述膜的平均厚度的33%。

19. 根据权利要求1所述的膜,其中所述微胶囊包含多层壳。

20. 根据权利要求1所述的膜,其中所述微胶囊的壁厚在50 nm至500 nm的范围内。

21. 根据权利要求1所述的膜,其中以总微胶囊重量与壳材料加香料芳香剂的和的重量%表示的微胶囊壳重量与以微米表示的微胶囊胶囊直径的平均比率为 $0.7 \mu\text{m}^{-1}$ 或更小。

22. 根据权利要求1所述的膜,其中基于所述微胶囊的总重量,在所述微胶囊中的所述香料芳香剂占所述微胶囊的60 wt%到95 wt%。

23. 根据权利要求1所述的膜,其中所述氨基塑料树脂微胶囊包含壳,所述壳包含衍生自三聚氰胺、脲和甲醛的部分。

24. 根据权利要求1所述的膜,其中所述氨基塑料树脂微胶囊通过包含以下的方法形成:

(a) 在剪切混合下在水中加入和溶解聚合物稳定剂;

(b) 调节溶液的温度和pH,然后加入羟烷基化三胺或羟烷基化三胺预缩合物、二胺或二胺预缩合物和香料;

(c) 在剪切混合下乳化体系,其中搅拌速度和混合器的几何形状定义为所需平均微胶囊尺寸范围和微胶囊尺寸分布的函数;

(d) 加温所述乳化体系,然后将所述体系保持在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下至少一小时;

(e) 加入乙烯脲作为甲醛清除剂,同时浆料仍处于 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$;

(f) 将所述体系冷却;以及

(g) 任选加入悬浮剂,然后加入NaOH并且任选地调节pH。

25. 根据权利要求24所述的膜,其中,

(b) 将所述温度调节至 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,将所述pH调节至 4.6 ± 2 ;以及

(d) 经75分钟的时段将所述乳化体系加温至 $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,然后将反应体系在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持2小时15分钟。

26. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜已通过溶液浇铸形成。

27. 根据权利要求26所述的膜,其中所述膜在浇铸后已热成型。

28. 一种容器,所述容器包含设置为所述容器的壁的根据权利要求1所述的膜。

29. 根据权利要求28所述的容器,其中所述膜的表面积在 25 cm^2 至 75 cm^2 的范围内。

30. 根据权利要求28所述的容器,其中所述容器的内部体积为35 ml或更小。

31. 根据权利要求28所述的容器,其中所述容器含有35 ml或更少的清洁剂。

32. 根据权利要求28所述的容器,其中基于液体清洁剂的总重量,所述液体清洁剂的水含量为20 wt%或更少。

33. 根据权利要求28至32中任一项所述的容器,其中所述膜中的微胶囊含量在0.03 g至0.5 g的范围内。

34. 一种制备根据权利要求1所述的膜的方法,所述方法包含:形成包含聚合物树脂和增塑剂的混合水溶液,任选地加热;将混合物脱气;向脱气溶液中加入含香料的微胶囊,以

形成悬浮液；混合所述悬浮液；将所述悬浮液浇铸到表面上；并且使所述悬浮液干燥。

35. 根据权利要求34所述的方法，其中包含所述含香料的微胶囊、溶解的聚合物和增塑剂的所述悬浮液在浇铸前维持在65℃的温度下。

36. 根据权利要求34至35中任一项所述的方法，其中包含所述含香料的微胶囊、溶解的聚合物和增塑剂的所述悬浮液的所述混合包含在300 RPM或更低的速度下搅拌。

37. 根据权利要求34至35中任一项所述的方法，其中包含所述含香料的微胶囊、溶解的聚合物和增塑剂的所述悬浮液的所述混合包含使所述悬浮液通过在线混合器。

香料微胶囊及相关膜和清洁剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 在此要求在35U.S.C.§119(e)下的2016年4月18日提交的美国临时专利申请号62/324,145的权益,并且其公开内容以引用的方式并入本文。

背景技术

[0003] 公开领域

[0004] 本公开总体上涉及将香料组合物稳定掺入洗衣剂产品中,以在用所述产品处理的织物上递送持久的嗅觉印象。更特别地,本公开涉及特定的香料微胶囊组合物、含有这类微胶囊的水溶性膜,以及掺入这类膜的清洁剂产品。

[0005] 相关技术简述

[0006] 消费者已熟悉香味清洁剂产品的益处,并且他们期望已用这些产品洗涤过的织物和其它物品应该在长时段内具有令人愉悦的新鲜气味。为了满足这种需求,消费型产品行业已广泛使用香料微胶囊作为将香料沉积到织物上并且随时间以受控方式释放沉积香料的手段。

[0007] 然而,液体清洁剂产品含有表面活性剂和其它成分,它们对于微胶囊和囊封在其中的香料成分两者都可为非常侵蚀性的。在文献中已广泛记载,在这类产品中囊封的香料组合物表现出差的稳定性。特别地,已知表面活性剂可作用于微胶囊的完整性,导致微胶囊泄漏和香料损失。此外,一旦在微胶囊的保护环境之外,香料可因苛刻的周围环境蒸发或化学降解而损失。

[0008] 一些洗衣剂对香料微胶囊的侵蚀性较小。举例来说,已知微胶囊在所谓的结构化液体清洁剂组合物中为稳定的,其中香料微胶囊被稳定地掺入,并且微胶囊可以所需方式将芳香剂递送到织物上。相比之下,其它洗衣剂产品形式对微胶囊更具侵蚀性。

[0009] 已知水溶性膜用于形成袋以递送单一单位剂量形式的清洁活性物质。单位剂量洗衣剂产品通常由薄的聚合水溶性膜组成,所述聚合物水溶性膜折叠或成形为袋或胶囊的形式,限定填充有高度浓缩的清洁剂组合物的腔。这些产品的特征为它们能够容纳少体积的单一单位剂量的清洁剂组合物。此外,由于膜的水不稳定性,不可容忍清洁剂内的高水含量。因此,这些产品含有极高浓度的表面活性剂,它们可与香料微胶囊的壳体以及囊封在其中的香料成分相互作用。

[0010] 然而,现有技术中通常建议微胶囊可掺入这类膜中,但实际上,通过将香料微胶囊涂层施加到袋或胶囊的表面上;或能够承受浓缩表面活性剂的香料成分可直接掺入清洁剂组合物中,实现将香料掺入商业单位剂量的液体清洁剂产品中。

[0011] 一些水溶性膜材料,包括聚乙烯醇,可具有令人不愉快的酸性气味。尤其是当打开容纳这类单一单位剂量包装的二次包装时,气味是可感知的。包括洗衣剂的清洁活性物质通常含有芳香剂,但单一单位剂量配置(包括清洁剂组合物的膜)防止芳香剂被显着感知,直至清洁剂被释放。因此,还需要解决令人不愉快的气味。

[0012] 清洁组合物(包括洗衣剂)中的芳香剂在洗涤循环中被很大程度地除去,并且通常

不在洗涤物品(如纺织品)上保留足够的程度。因此,需要单一单位剂量清洁制品,其将芳香剂递送到纺织品以获得持久的嗅觉效果。

发明内容

[0013] 本公开的第一方面是一种平均厚度在约5 μm 至约200 μm 的范围内的膜,厚度包括水溶性聚合物、一种或多种增塑剂和多个含香料芳香剂的氨基塑料树脂微胶囊的混合物,所述氨基塑料树脂微胶囊包含至少约12 μm 的中值(d50)粒度和包含75至100重量%的氨基塑料树脂的壳,所述氨基塑料树脂包括50至90重量%的三元共聚物和10-50重量%的聚合稳定剂,其中三元共聚物包含衍生自至少一种三胺的部分、衍生自至少一种二胺,任选地脉的部分,和选自亚烷基和亚烷氧基部分组成的组的部分。氨基塑料树脂微胶囊可通过包括以下步骤的方法形成:在剪切混合下在水中加入和溶解聚合物稳定剂;调节溶液的温度和pH,然后加入羟烷基化三胺或三胺预缩合物、二胺或二胺预缩合物和香料;在剪切混合下乳化体系,其中搅拌速度和混合器的几何形状定义为所需平均微胶囊尺寸范围和微胶囊尺寸分布的函数;加热乳化体系,然后将体系保持在高温下至少一小时;加入乙烯脲作为甲醛清除剂,同时浆料仍处于高温;将体系冷却至例如室温;并且任选加入悬浮剂,然后加入NaOH并且任选调节pH。

[0014] 本文公开内容的另一方面为一种容器,其包括例如作为容器的壁设置的如本文所述的膜。

[0015] 本文公开内容的再一方面为一种制成含香料的水溶性膜的方法,其包括以下步骤:形成包含聚合物树脂和增塑剂的混合水溶液,任选地加热;将混合物脱气;向脱气溶液中加入含香料的微胶囊,以形成悬浮液;混合悬浮液;将悬浮液浇铸到表面上;并且使悬浮液基本上干燥。

[0016] 对于本文所述的组合物和方法,预期任选的特征,包括但不限于组分、其组成范围、取代物、条件和步骤,选自本文提供的各个方面、实施例和实例。

[0017] 通过阅读以下结合附图的详细描述,另外的方面和优点对于本领域普通技术人员将是显而易见的。虽然膜、包以及制成和使用的方法易于具有各种形式的实施例,但是下文的描述包括具体实施例,应理解本公开是说明性的,并且不旨在将本发明限于本文所述的具体实施例。

附图说明

[0018] 为了另外便于理解本发明,附上四个附图。

[0019] 图1示出用于本文所述的膜和实例1中使用的膜中的示例微胶囊的粒度分布。

[0020] 图2示出根据实例1的嗅觉性能结果。

[0021] 图3示出测试的结果,以确定在水溶性膜中的嗅觉性能和微胶囊浓度之间的关系。

[0022] 图4示出与含有现有已知微胶囊的膜相比,根据本公开的含微胶囊的膜的嗅觉测试的结果。

具体实施方式

[0023] 已发现,将含香料的微胶囊掺入水溶性膜中,并且随后将香料递送到织物上并且

将其以期望方式释放并不是一件轻而易举的事。出于功能原因(膜必须在水中迅速崩解、溶解或降解);环境原因(膜被认为是包装);和监管原因(欧洲CLP法规限制袋/胶囊的体积小于25ml,除非膜还包含象形图),每单位剂型可使用的膜量是有限的。用足够的微胶囊负载少量膜,以提供有效的气味印象,同时确保与洗涤制品相关的嗅觉效果,这在微胶囊和香料设计方面提出相当大的挑战。

[0024] 此外,尽管在膜内加入微胶囊可提供一定程度的屏障,但是在储存期间它们不与苛刻的浓缩洗衣组合物表面活性剂混合,然而,内容物如香料可从微胶囊的芯中损失。仅仅加强微胶囊壳不是问题的适当解决方案,因为尽管以这种方式可以改善微胶囊完整性并且减少或防止香料泄漏,但微胶囊的机械强度可增加到一旦它们沉积在织物上,就没有香料从微胶囊中破裂和释放的程度。

[0025] 在解决将含香料的微胶囊掺入水溶性膜中的问题时,发现通过控制一个或多个参数,包括微胶囊壳含量、微胶囊尺寸、微胶囊负载量和香料负载量,可将微胶囊稳定地掺入膜中,并且在使用中,它们可沉积到织物上,以递送持久的芳香印象。

[0026] 因此,本文第一方面提供香料组合物,其包含适于分散在包含聚乙烯醇的膜中的下述多个含香料的微胶囊,其中微胶囊的中值(d50)粒度为12至50微米。

[0027] 本公开的另一方面是含有水溶性聚合物树脂和下述含香料的微胶囊的增塑聚合物膜。本文还提供由这类膜制成的相关制品(包括容器)、制成这类膜的相关方法,以及使用这类膜和容器的方法。

[0028] 如本文所述,将微胶囊和微囊封添加剂掺入膜和单一单位剂量应用中允许以方便的单一单位剂量形式改善微胶囊稳定性。此功能允许有针对性地递送微囊封添加剂,并且延长产品稳定性。

[0029] 单位剂量袋或胶囊产品形式的优点在于可从每个单位剂型递送精确剂量的清洁剂、软化剂和芳香剂。在常规液体清洁剂组合物中,使用常规液体洗衣剂组合物清洁和调理织物的功效以及沉积在织物上的香料的强度在很大程度上取决于个体消费者给予洗衣剂产品的准确度。过度剂量或剂量不足是常见现象。

[0030] 液体洗衣剂组合物配方设计标准指导原则是,对于35克剂量的清洁剂组合物,组合物应含有大约0.07克香料微胶囊,以便在织物上获得令人满意的持久的嗅觉印象。然而,尽管上述与单位剂量清洁剂产品相关联的优点,现有从业人员没有想到在膜内加入足够高浓度的微胶囊的手段,所述膜含有足够高的香料组合物负载量以实现膜中香料微胶囊的浓度相当于在液体清洁剂组合物中常见的每35克剂量0.07克。

[0031] 令人惊奇的是,发现本公开的香料组合物可以至少等于0.07克香料微胶囊/35克液体清洁剂组合物的浓度掺入膜内。在替代实施例中,香料负载量可更低。

[0032] 因此,本文另一方面提供香料组合物,其包含分散在增塑水溶性膜(例如包含聚乙烯醇)中的多个平均粒度为12至50微米的含香料的微胶囊,其中膜形成单位剂型清洁剂组合物的一部分,并且其中膜中含香料的微胶囊的重量在0.03至0.5克的范围内。

[0033] 在本公开的另一方面,提供香料组合物,其包含分散在包含增塑聚乙烯醇的膜中的多个平均粒度为12至50微米的含香料的微胶囊,其中膜形成单位剂型清洁剂组合物的一部分;膜中含香料的微胶囊的重量在0.03至0.5克的范围内,并且其中微胶囊中香料的负载量为微胶囊的60至95重量%。

[0034] 如上所述,液体清洁剂通常含有高度浓缩的活性物质,其对其它添加剂(包括微胶囊和微囊封添加剂)具有很强的侵蚀性。如本文所述,将添加剂(如香料)囊封并且将所得微胶囊掺入单一单位剂量袋的膜中允许增加单一单位剂量清洁剂袋中添加剂的稳定性。此稳定性实现添加剂在较长时间段内的持续性能,以及使添加剂能够沉积到纺织品上。

[0035] 除非另有说明,否则预期微胶囊组合物、相关膜、相关袋制品和方法包括实施例,所述实施例包括下文进一步描述的一个或多个额外的任选要素、特征和步骤的任何组合(包括附图中所示和实例中描述的那些)。

[0036] 在整个本说明书和随后的权利要求中,除非上下文另有要求,否则如本文所用的词语“包含(comprise)”和如“包含(comprises)”和“包含(comprising)”的变体意味着可在实践本公开中结合采用各种组件、成分或步骤,暗示包括所述整数或步骤或者整数或步骤组但不排除任何其它整数或步骤或者整数或步骤组。因此,术语“包含”包括更具限制性的术语“基本上由……组成”和“由……组成”。本发明的组合物可包含、基本上由或由本文公开的任何所需和任选的元素组成。

[0037] 本文阐述的所有范围包括范围的所有可能子集和这些子集范围的任何组合。默认情况下,除非另有说明,否则范围包括所述端点。在提供一系列值的情况下,应理解,此范围的上限和下限之间的每个中间值以及在所述范围内的任何其它所述或中间值包括在本公开内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括在较小范围内,并且也包括在本公开内,受所述范围内的任何特别排除的限制。在所述范围包括一个或两个限制的情况下,还预期排除那些包括的限制中的一个或两个的范围为本公开的一部分。

[0038] 本文公开的尺寸和值不应理解为严格限于所述的精确数值。相反,除非另有规定,否则预期每个这类尺寸为一种类型的实施例中的所述值,并且在其它实施例中围绕此值的功能等效范围。举例来说,在另一个实施例中,公开为“40mm”的尺寸可为“约40mm”。

[0039] 如本文所用并且除非另有规定,否则术语“wt.%”和“wt%”旨在是指在整个膜的“干燥”(非水)重量份(当适用时)或封装在袋内的整个组合物的重量份(当适用时)中所鉴定元素的组成。如本文所用并且除非另有规定,否则术语“phr”旨在是指在水溶性膜中每一百份水溶性聚合物(或树脂;无论是聚乙烯醇还是其他树脂)的份数中所鉴定元素的组成。

[0040] 除非另有规定,否则本文中厘泊(cP)规定的所有粘度应理解为是指 20°C 下4%水溶液的粘度。

[0041] 如本文所用,粒度分布以体积为基础进行描述。因此,d50是分割粒度分布的尺寸,其中一半颗粒(按体积计)的直径大于d50值,并且一半颗粒的直径小于d50值。

[0042] 微胶囊

[0043] 本文使用的术语“微胶囊”在香料领域中是很好理解的,并且是指球形或基本上球形的空心壳,其由水不溶性或至少部分可溶的材料(通常是聚合材料)形成,在所述壳内含有香料成分。

[0044] 本领域已提出许多不同类型的微胶囊用于囊封香料组合物。可使用本领域技术人员已知的一系列常规方法和辅助材料制备本公开的微胶囊。

[0045] 举例来说,微胶囊可通过物理化学手段形成,如内相分离、逐层多电解质沉积、溶胶-凝胶过程或凝聚;或化学手段,如界面聚合、原位聚合和缩聚。

[0046] 凝聚过程通常涉及通过将(一种或多种)胶体材料沉淀到香料组合物液滴表面上

来囊封通常水不溶性材料。凝聚可为简单的,例如使用一种胶体,如明胶,或复合物,其中在精心控制的pH、温度和浓度条件下使用两种或可能更多种相反电荷的胶体,如明胶和阿拉伯树胶或明胶和羧甲基纤维素。凝聚技术描述于例如美国专利号2800458、美国专利号2800457、GB929403、EP385534(和对应的美国专利号4946624)和EP376385中,其以引用的方式并入本文。

[0047] 在界面聚合过程中,通过缩聚来反应的两种反应物在油-水界面处相遇以由存在于内部油相中的至少一种油性壁形成材料与存在于含水外部相中的至少一种水性壁形成材料的反应产生壳。两种成壁材料之间发生聚合反应,导致在油相和水相界面处形成共价键,以形成微胶囊壁。通过此方法产生的微胶囊的实例是聚酰胺和聚氨酯微胶囊。

[0048] 缩聚涉及在适当的搅拌条件下在含有聚合材料的预缩合物的含水连续相中形成香料液滴的分散体或乳液,以产生所需尺寸的微胶囊,并且调节反应条件以通过酸催化引起预缩合物的缩合,导致缩合物从溶液中分离并且围绕分散的香料液滴,以产生粘附的膜和所需的微胶囊。缩聚技术描述于美国专利号3516941、美国专利号4520142、美国专利号4528226、美国专利号4681806、美国专利号4145184和GB2073132中,其以引用的方式并入本文。

[0049] 形成可用于本发明的性能的微胶囊的方法是缩聚,通常用于产生氨基塑料或聚脲微胶囊。替代地,微胶囊可通过油介导的自由基聚合-相分离,如美国专利号6951836B2中所述,或通过界面自由基聚合获得。

[0050] 用于形成微胶囊的氨基塑料树脂可由本领域已知的任何氨基醛树脂形成。氨基醛树脂可为至少一种胺的聚合物或共聚物,包括但不限于硫脲、烷基脲、6-取代-2,4-二氨基-1,3,5-三嗪如苯并胍胺或甘脲,和三聚氰胺;和至少一种醛,如甲醛、乙醛、乙二醛或戊二醛。

[0051] 氨基醛树脂可通过上述单体的缩聚形成,或者通过首先制备上述单体的水性氨基醛预聚物并且与所述预聚物执行缩聚反应来形成。另一种选择是在单体和预聚物上进行缩聚反应。

[0052] 在一种类型的实施例中,三聚氰胺-甲醛预聚物用于形成氨基塑料微胶囊。三聚氰胺-甲醛预聚物通过三聚氰胺与甲醛反应形成羟甲基化三聚氰胺而形成。也可用甲醇处理羟甲基化三聚氰胺以形成甲氧基甲基化的羟甲基三聚氰胺。

[0053] 除了这些单体或预聚物之外,氨基塑料树脂可含有来自交联剂的残留物。适用于制备氨基塑料树脂的交联剂是脂族、芳族或聚合多元醇。合适的多元醇可选自苯酚、3,5-二羟基甲苯、双酚A、间苯二酚、对苯二酚、二甲苯酚、多羟基萘和通过降解纤维素和腐殖酸产生的多酚组成的组。合适的脂族多元醇的实例包括但不限于2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,1,1-三-(羟甲基)-丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、糖等。

[0054] 在EP 2111214(和对应的美国专利号8119587B2)中公开包含多元醇交联剂,并且更特别是间苯二酚交联剂的缩合物的氨基塑料树脂微胶囊。

[0055] 氨基塑料树脂为互连的和复杂的结构,据信它们由氨基醛缩合物部分和交联剂缩合物部分形成。这些缩合物部分的相对量将由任何缩聚反应中采用的单体、预聚物和交联剂的量决定。

[0056] 特定的氨基塑料微胶囊可由氨基醛缩合物部分和二胺交联剂缩合物部分形成。

[0057] 还更特别地,氨基塑料微胶囊可包含由75-100重量%的氨基塑料树脂构成的壳,所述氨基塑料树脂包含50-90重量%,或60-85重量%的三元共聚物和10-50重量%,或10-25重量%的聚合稳定剂,并且其中所述三元共聚物包含:

[0058] (a) 20至40重量%,或25至30重量%的衍生自至少一种三胺的部分,

[0059] (b) 25至60重量%,或30至55重量%的衍生自至少一种二胺的部分,

[0060] (c) 19-35重量%,或21-33重量%的选自具有1至6个亚甲基单元,或1至4个亚甲基单元,或1个亚甲基单元的亚烷基和亚烷氧基部分组成的组的部分。

[0061] 这类氨基塑料微胶囊是EP 2111214(和对应的美国专利号8119587 B2)中公开的已知的含多元醇交联剂的微胶囊的替代物,其中二胺交联剂缩合物部分取代多元醇交联剂部分。

[0062] 二胺或三胺可选自羟烷基化多胺。合适的羟烷基化多胺包括单-或多羟烷基化多胺的混合物,其又可以用具有1至6个亚甲基单元的醇部分烷基化。尤其合适的烷基化多胺包括单-和多羟甲基-脲预缩合物,如可以商标URAC(来自氰特科技股份有限公司(Cytec Technology Corp.))商购获得的那些,和/或部分甲基化的单-和多羟甲基-1,3,5-三氨基-2,4,6-三嗪预缩合物,如可以商标CYMEL(来自氰特科技股份有限公司)或LURACOLL(来自巴斯夫(BASF))商购获得的那些,和/或单-和多羟烷基-苯并胍胺预缩合物,和/或单-和多羟烷基-甘脲预缩合物。这些羟烷基化多胺可以部分烷基化形式提供,其通过通常具有1至6个亚甲基单元的短链醇的加成获得。已知这些部分烷基化形式的反应性较低,并且因此在储存期间更稳定。优选的多羟烷基-多胺是多羟甲基-三聚氰胺和多羟甲基-1-(3,5-二羟基-甲基苄基)-3,5-三氨基-2,4,6-三嗪。

[0063] 替代地,可使用聚[N-(2,2-二甲氧基-1-羟基)]多胺,包括二-[N-(2,2-二甲氧基-1-羟基)]脲、三-[N-(2,2-二甲氧基-1-羟基)]三聚氰胺、四-[N-(2,2-二甲氧基-1-羟基)]甘脲和二-[N-(2,2-二甲氧基-1-羟基)]苯并胍。

[0064] 衍生自三胺的部分是具有三个氨基的化学实体,并且其中一个、两个或所有三个氨基与含有与氨基反应的官能团的壳形成材料反应以形成三元共聚物的至少一部分。由于它具有三个氨基,所以可以认为它为三齿多胺,但是有可能不是所有的胺基都反应,因此它也可以充当单齿或双齿配体。合适的三胺包括但不限于三聚氰胺。

[0065] 衍生自二胺的部分是具有两个氨基的化学实体,其中一个或两个与含有与二胺反应的官能团的壳形成材料反应以形成三元共聚物的至少一部分。由于它具有两个氨基,所以它可为单齿或双齿多胺。合适的形成部分的二胺包括但不限于脲、苯并胍胺和3-取代的1,5-二氨基-2,4,6-三嗪。

[0066] 聚合稳定剂防止微胶囊附聚,因此起到保护胶体的作用。在聚合之前将其加入含有单体混合物或预聚物的乳液中,并且这导致其被聚合物部分保留。

[0067] 合适的聚合稳定剂的特定实例包括带有磺酸酯基团的丙烯酸共聚物,包括可以商标LUPASOL(来自巴斯夫)商购获得的那些,如LUPASOL PA 140或LUPASOL VFR;丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物、丙烯酸烷基酯和N-乙基吡咯烷酮的共聚物,包括可以商标Luviskol得到的那些(例如来自巴斯夫的LUVISKOL K 15、K 30或K 90);多羧酸钠(来自Polyscience有限公司(Polyscience Inc.))或聚(苯乙烯磺酸)钠(来自Polyscience有限公司);乙烯基和甲基乙烯基醚-马来酸酐共聚物(例如AGRIMERTM VEMATM AN,来自国际特品公司(ISP)),和

乙烯、异丁烯或苯乙烯-马来酸酐共聚物(例如ZEMAC)。因此,聚合物稳定剂可为阴离子聚电解质。

[0068] 在特定方面,至少一种三胺可为三聚氰胺。

[0069] 在另一方面,至少一种二胺可为脲。

[0070] 根据现有技术,例如EP 2545988 A2(和对应的美国专利申请公开号2007138674 A1),脲用作甲醛清除剂并且在壳形成后加入混合物中。因此,它不掺入形成壳的三元共聚物中。

[0071] 在本发明中,在氨基塑料微胶囊的形成中,采用脲作为二胺,并且在微胶囊壳形成之前将其加入混合物中,以便它可化学掺入三元共聚物中以形成二胺部分。

[0072] 因此,本发明以新的方式使用脲。申请人惊奇地发现,当将脲掺入三元共聚物中时,形成的微胶囊显示出良好的泄漏稳定性,同时没有示出变色问题。

[0073] 在本发明的另一方面,选自亚烷基和亚烷氧基部分组成的组的部分是甲醛。替代地,戊二醛、乙二醛或酸酐可用作交联剂。

[0074] 优选地,壳的三元共聚物包含衍生自三聚氰胺、脲和甲醛的部分。

[0075] 此外,申请人惊奇地发现,微胶囊的最佳泄漏稳定性是在脲与三聚氰胺比率的窄范围内获得的。因此,在优选的实施例中,优选具有脲与三聚氰胺和脲的比率为约0.5至1.5,优选约0.8至1.2的三元共聚物的微胶囊。

[0076] 在另一方面,微胶囊可用多层壳形成。微胶囊可用双层或三层壳形成。微胶囊的每个单层壳可由上文定义的氨基塑料聚合物形成。

[0077] 多层微胶囊可通过基本上类似于形成单层微胶囊的方法的方法形成。在形成单层微胶囊之后,重复壳形成过程以形成第二层或后续层。双层微胶囊可被认为是由内壳和外壳组成的微胶囊。这种多层微胶囊在膜(包括聚乙烯醇膜)中示出改善的泄漏稳定性。

[0078] 具有通过形成一层的单一步骤形成的壳的微胶囊具有约50-250nm的层壁厚。具有包含两层的壳的微胶囊,即由内壳和外壳组成的胶囊,具有约50-500nm的壁厚。

[0079] 微胶囊的不同壳可具有相同的组成。然而,在另一方面,微胶囊的内壳和外壳可具有不同的组成,允许微调微胶囊的性质。

[0080] 优选的氨基塑料微胶囊可通过以下步骤获得:

[0081] 1. 在中等剪切混合下在水中加入和溶解聚合物稳定剂;

[0082] 2. 将温度调节至 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,将pH调节至 4.6 ± 2 (例如用NaOH),然后加入羟烷基化三胺或三胺预缩合物、二胺或二胺预缩合物,和香料;

[0083] 3. 在中等至高剪切混合下乳化体系,其中搅拌速度和混合器的几何形状定义为所需平均微胶囊尺寸范围和微胶囊尺寸分布的函数;

[0084] 4. 在75分钟的时段内将温度升至 $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,然后将反应在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持2小时15分钟;

[0085] 加入乙烯脲作为甲醛清除剂,同时浆料仍然是热的(88°C),并且然后搅拌10分钟;

[0086] 5. 将体系冷却至室温;和

[0087] 6. 任选加入悬浮剂,然后加入NaOH并且任选地用甲酸调节pH在6至6.6的范围内。

[0088] 为了获得具有两层壳的胶囊,将上述过程中的步骤4和5修改为:

[0089] 4. 在75分钟的时段内将温度升至 $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$,然后将反应在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持35分

钟;和

[0090] 5. 任选加入沉积剂, 然后加入第二部分羟烷基化三胺或三胺预缩合物和甲酸, 然后将反应在 $88^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持2小时15分钟;和

[0091] 加入乙烯脲作为甲醛清除剂, 同时浆料仍然是热的 (88°C), 并且然后搅拌10分钟。

[0092] 香料组合物的特征在于其组成微胶囊具有限定的粒度分布。体积平均粒度使用马尔文 (Malvern) 仪器2000S和米氏 (Mie) 散射理论通过光散射测量来测量。可以找到米氏理论的原理以及光散射可如何用于测量胶囊尺寸, 例如H.C. van de Hulst, 《小颗粒的光散射 (Light scattering by small particles)》, 多佛 (Dover), 纽约 (New York), 1981。由静态光散射提供的主要信息是光散射强度的角度依赖性, 其又与微胶囊的尺寸和形状有关。然而, 在标准操作方法中, 具有与衍射物体的尺寸相当的尺寸的球体的尺寸, 无论此物体的形状如何, 都是由设备提供的马尔文专有软件计算的。在分散样品的情况下, 总散射强度的角度依赖性含有关于样品中的尺寸分布的信息。输出为直方图, 其表示属于给定尺寸类别的胶囊的总体积作为胶囊尺寸的函数, 而通常选择任意数量的50个尺寸类别。

[0093] 实验上, 将几滴含有约10重量%的微胶囊的水分散体加入流过散射池的脱气水循环流中。通过马尔文专有软件测量和分析散射强度的角度分布, 以提供样品中存在的胶囊的平均尺寸和尺寸分布。在本公开的上下文中, 百分位数 d_{90} 用作胶囊尺寸分布的特征, 即, 90%的分布位于 d_{90} 以下, 而 d_{50} 对应于分布的中值, 因为50%的分布位于 d_{50} 以下。

[0094] 微胶囊的壳重量是与本文所述的香料组合物的性能相关的另一个参数。特别地, 与胶囊的体积平均直径有关的壳重量影响囊封的香料组合物的释放特性。壳重量 (以总胶囊重量: 壳材料+芯材料的重量%表示) 与胶囊直径 (以微米表示) 的比率为约 $0.7 \mu\text{m}^{-1}$ 或更小, 或 $0.6 \mu\text{m}^{-1}$ 或更小, 或 $0.2 \mu\text{m}^{-1}$ 或更小, 用于增加微胶囊的稳定性和性能。

[0095] 如上所述, 香料组合物适合掺入膜中, 例如由聚乙烯醇树脂形成的膜。为此目的, 香料组合物可以浆料的形式存在。

[0096] 因此, 在特定实施例中, 香料组合物以分散在合适的分散介质中的含香料的微胶囊的含水浆料的形式存在。

[0097] 在实施例中, 浆料可为物理上稳定的微胶囊分散体, 即, 微胶囊可均匀地分散在整个分散介质中。在这类实施例中, 微胶囊将不在分散介质中起霜、沉淀或以其他方式附聚。为了实现这一点, 浆料可含有分散助剂。选择分散助剂及其在浆料中采用的浓度, 使得微胶囊均匀悬浮。

[0098] 因此, 在一种类型的实施例中, 香料组合物以浆料的形式提供, 所述浆料包含分散在含水分散介质中的多个含香料的微胶囊, 所述含水分散介质包含一种或多种选自以下的分散助剂: 多糖、果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳聚糖、卡拉胶、结冷胶、三仙胶、瓜尔胶、丙烯酸酯/丙烯酸聚合物、淀粉、水可溶胀粘土、丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯共聚物及其混合物、麦芽糖糊精; 天然胶, 如藻酸酯; 明胶、蛋白质水解产物及其季铵化形式; 合成聚合物和共聚物, 如聚(乙烯基吡咯烷酮-共-乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇-共-乙酸乙烯酯)、聚(马来酸)、聚(环氧烷)、聚(乙烯基甲基醚)、聚(乙烯醚-共-马来酸酐)等, 以及聚(乙烯亚胺)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(环氧烷-共-二甲基硅氧烷)、聚(氨基二甲基硅氧烷)等。

[0099] 为了防止微生物污染, 囊封香料组合物可含有防腐剂。防腐剂可为囊封的和/或它可包含在含有微胶囊的介质中, 例如浆料的含水悬浮介质。合适的防腐剂包括例如季化合

物、双胍化合物及其混合物。

[0100] 在实施例中,在任何给定固体含量下,当在流变仪(例如RheoStress™1仪器(赛默飞世尔科技公司(ThermoScientific)))上使用旋转盘在25°C的温度下以21秒⁻¹的剪切速率测量时,浆料可具有高达3000cp的粘度。因此,如上所述的囊封香料组合物的另一方面是其中胶囊为稳定悬浮液形式的组合物,当在流变仪(例如RheoStress™1仪器(赛默飞世尔科技公司))上使用旋转盘在25°C的温度下以21秒⁻¹的剪切速率测量时,其粘度高达3000厘泊,并且更特别地约150至3000厘泊。

[0101] 获得所需香料效果所需(例如在浆料中采用)的胶囊的浓度将在一定程度上取决于香料可如何有效地被囊封,而这又将受到相对于芯材料量所采用的壳材料量的影响。

[0102] 在特定类型的实施例中,基于浆料的重量,浆料中的胶囊内容物负载量(囊封材料+壳材料)在约5重量%至75重量%,更特别地25重量%至50重量%,并且还更特别地30重量%至45重量%的范围内。

[0103] 此外,尽管壳重量相对较低,这些高负载量的香料成分仍可被囊封。实际上,在另一方面,基于胶囊的总重量表示为重量百分比的芯含量的量可在约60重量%至95重量%,更特别地75重量%至80重量%,并且还更特别地80重量%至88重量%的范围内。

[0104] 根据本发明的香料组合物的性能受其中采用的香料成分的性质的影响。

[0105] 本公开的含香料的微胶囊可掺入通常用于液体清洁剂袋或包中的水溶性膜中。

[0106] 聚合物膜

[0107] 根据本公开的膜的聚合物组分可为水溶性聚合物树脂。合适的水溶性聚合物树脂包括聚乙烯醇。

[0108] 聚乙烯醇是通常通过聚乙酸乙烯酯的醇解(通常称为水解或皂化)制备的合成树脂。完全水解的聚乙烯醇(其中几乎所有的乙酸酯基团都已转化为醇基团)为强氢键键合的高度结晶聚合物,其仅溶于热水-高于约140°F(约60°C)。如果在聚乙酸乙烯酯水解后允许保留足够数量的乙酸酯基团,即聚乙烯醇聚合物部分水解,那么聚合物的氢键键合更弱、结晶更少,并且通常可溶于冷水-低于约50°F(约10°C)。完全和部分水解的聚乙烯醇类型两者通常被称为聚乙烯醇或聚乙烯醇均聚物,尽管部分水解的聚合物在技术上为乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物。

[0109] 术语聚乙烯醇共聚物通常用于描述可通过乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)和另一种单体的共聚物的水解衍生的聚合物。通过改变共聚单体的种类和数量,可以使聚乙烯醇共聚物适合于所需的膜特性。共聚的实例为乙酸乙烯酯与羧酸或与羧酸酯的共聚。同样,如果这些共聚物中的乙酸酯基团的水解仅是部分的,那么所得聚合物可被描述为具有乙酸乙烯酯、乙烯醇和羧酸基团的聚乙烯醇三元共聚物-尽管它通常被称为聚乙烯醇共聚物。

[0110] 如本文所用,PVOH树脂和基于PVOH的膜旨在包括完全和部分水解的聚乙烯醇均聚物,以及完全和部分水解的聚乙烯醇共聚物,及其组合。

[0111] 本文所述的膜中的聚乙烯醇树脂将包括完全水解的聚乙烯醇、作为乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物的部分水解的聚乙烯醇、包括阴离子单体单元的完全水解的聚乙烯醇共聚物、包括阴离子单体单元的部分水解的聚乙烯醇共聚物或其任何组合。在各种实施例中,阴离子单体可为以下中的一种或多种:乙烯基乙酸、马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯、富马酸二烷基酯、富

马酸单甲酯、富马酸二甲酯、富马酸酐、衣康酸、衣康酸单甲酯、衣康酸二甲酯、衣康酸酐、乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸2-磺乙酯、前述的碱金属盐(例如钠、钾或其它碱金属盐)、前述的酯(例如甲基、乙基或其它C₁-C₄或C₆烷基酯)及其组合(例如,多种阴离子单体或相同阴离子单体的等同形式)。举例来说,阴离子单体可包括一种或多种丙烯酰胺基甲基丙磺酸(例如,2-丙烯酰胺基-1-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)及其碱金属盐(例如,钠盐)。类似地,阴离子单体可包括马来酸单甲酯及其碱金属盐(例如钠盐)中的一种或多种。

[0112] 在一种类型的实施例中,聚乙烯醇为羧基改性的共聚物。在另一方面,聚乙烯醇可用二羧基型单体改性。在这些实施例的一类中,羰基的 α 碳与不饱和键(例如,马来酸、富马酸)接触。在这些实施例的另一类中,羰基的 α 碳与具有甲基支链的不饱和键(例如,柠康酸、中康酸)接触。在这些实施例的另一类中,羰基的 β 碳与不饱和键(例如衣康酸、戊烯酸顺式、戊二酸反式)接触。预期提供烷基羧基的单体。特别预期马来酸酯类型(例如马来酸二烷基酯,包括马来酸单甲酯)共聚单体。

[0113] 聚乙烯醇树脂中阴离子官能团的含量可为任何合适的量,例如在1至10摩尔%,或2至6摩尔%的范围内,例如2摩尔%、3摩尔%、4摩尔%、5摩尔%、6摩尔%、7摩尔%或8摩尔%。在另一方面,通过共聚引入的侧基的数量可在1%至20%的范围内,或在2%至12%,或2%至10%,或至少2.5%,或至少3%,或至少3.5%的范围内,例如2%、3%、6%或8%。

[0114] 膜的总聚乙烯醇树脂含量的水解度(D.H.或DH)可为至少80%、84%或85%并且至多约99.7%、98%、96%、90%或80%,例如,在约84%至约90%,或85%至88%,或86.5%的范围内,或在85%至99.7%、约88%至98%,或90%至96%的范围内,例如91%、92%、93%、94%、95%或96%。如本文所用,水解度表示为转化为乙烯醇单元的乙酸乙烯酯单元的摩尔百分比。

[0115] 聚乙烯醇聚合物(μ)的粘度通过使用具有UL适配器的Brookfield LV型粘度计测量新制成的溶液来测定,如在英国标准EN ISO 15023-2:2006年附件E布氏试验方法中描述的。国际惯例是陈述在20°C下4%聚乙烯醇水溶液的粘度。除非另有规定,否则本文中厘泊(cP)表示的所有粘度应理解为是指在20°C下4%聚乙烯醇水溶液的粘度。类似地,当树脂被描述为具有(或不具有)特定粘度时,除非另有规定,否则意味着规定的粘度是树脂的平均粘度,其固有地具有对应的分子量分布。

[0116] 聚乙烯醇树脂可具有任何合适的分子量或粘度,例如平均粘度为至少约10cP、12cP、13cP、13.5cP、14cP、15cP、16cP或17cP并且至多约30cP、28cP、27cP、26cP、24cP、22cP、20cP、19cP、18cP或17.5cP,例如在约10cP至约30cP,或13cP至约27cP,或约13.5cP至约20cP,或约18cP至约22cP,或约14cP至约19cP,或约16cP至约18cP,或约17cP至约16cP的范围内,例如23cP,或20cP,或16.5cP。本领域中众所周知的是聚乙烯醇树脂的粘度与聚乙烯醇树脂的重均分子量(\overline{M}_w)相关,并且通常粘度用作 \overline{M}_w 的替代物。水溶性树脂的重均分子量任选地可在约35,000至约205,000,或约80,000至约170,000,或约97,000至约160,000道尔顿的范围内。

[0117] 聚合物树脂的分子量仅需要足以使其能够通过合适的技术成形或模制以形成薄

塑料膜。

[0118] 根据如美国专利号6,821,590中所述的MonoSol测试方法MSTM-205,为了被认为是根据本公开的水溶性膜,在约1.5mil(约0.038mm)的厚度下的膜在20°C(68°F)的温度下在300秒或更短的时间内溶于水中。

[0119] 其它水溶性聚合物

[0120] 除聚乙烯醇树脂组分外,适用于膜的其它水溶性聚合物可包括但不限于聚丙烯酸酯、水溶性丙烯酸酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚氨基丙基磺酸及其盐、聚衣康酸及其盐,聚乙烯吡咯烷酮、支链淀粉、水溶性天然聚合物(包括但不限于瓜尔胶、阿拉伯树胶、三仙胶、角叉菜胶和淀粉)、水溶性聚合物衍生物(包括但不限于改性淀粉、乙氧基化淀粉和羟丙基化淀粉)、前述的共聚物和前述任一种与彼此或其它聚合物(包括聚乙烯醇)的组合。但其它水溶性聚合物可包括聚环氧烷、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及其盐、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、多元羧酸及其盐、聚氨基酸、聚酰胺、明胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素及其盐、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯、聚(丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠)、聚马来酸单甲酯及其盐、其共聚物,和前述任一种与彼此或其它聚合物(包括聚乙烯醇)的组合。这类水溶性聚合物,无论是聚乙烯醇还是其他聚合物,都可从各种来源商购获得。

[0121] 聚合物含量

[0122] 膜可包括任何合适量的聚合物含量;例如,基于膜的总重量,例如在约35wt%至约90wt%的范围内的量,或在约55至约95%,或约60%至90%,或约65%至约85%,或至少50%的范围内的量。

[0123] 膜厚度

[0124] 膜可具有任何合适的厚度,并且膜厚度为约76微米(μm)是典型的并且是特别预期的。预期的其它值和范围包括在约4至约400 μm ,或约5至约200 μm ,或20至约100 μm ,或约40至约90 μm ,或约50至80 μm ,或约60至65 μm 的范围内,例如65 μm 、76 μm ,或80 μm ,或88 μm ,或95 μm 的值。

[0125] 如结合以下实例4和5所述,在水溶性膜(例如PVOH或PVOH共聚物膜)中包含微胶囊可影响一些机械性质,例如通过降低撕裂强度。在某种程度上,增加膜厚度可补偿机械性质的差异。对于水溶性膜(实例5)的溶解和崩解时间也有有益的影响,这可以在一定程度上补偿增加的膜厚度。

[0126] 增塑剂

[0127] 如上所述,膜可包括具有聚合物树脂的增塑剂。对于PVOH基膜(包括PVOH共聚物)以及其它,增塑剂可包括但不限于甘油、双甘油、山梨糖醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、四乙二醇、丙二醇、高达400MW的聚乙二醇(例如PEG200、PEG400)、己二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、聚醚多元醇(例如VORANOL 660)、聚醚二醇、聚醚三醇、山梨糖醇、木糖醇、2-甲基-1,3-丙二醇(例如MP Diol®)、乙醇胺及其组合。已知聚乙烯醇膜中的残留水含量也可用作增塑剂。基于总膜重量,膜中增塑剂的总量通常可在约10wt%至约45wt%,或约20wt%至约45wt%,或约15wt%至约35wt%,或约20wt%至约30wt%的范围内,例如约25wt%。随着膜中微胶囊的量增加,膜中树脂的量相对较少,并且因此膜总重量中增塑剂的量应相对较少。因此,预期膜中增塑剂的总量可例如任选地在约10wt%至约40wt%,或约

10wt%至约35wt%，或约10wt%至约30wt%，或约10wt%至约25wt%，或约10wt%至约20wt%的范围内。

[0128] 微胶囊尺寸

[0129] 已发现，在本文所述的膜(例如下面的实例1)中，微胶囊尺寸对嗅觉性能具有影响，并且因此芳香剂递送不依赖于膜的芳香剂含量。举例来说，当微胶囊太小时，它们不粘附到或保持嵌入或以其他方式与纺织品相关联到足够的程度，它们不以所需的速率释放添加剂，它们也不容易破裂。当微胶囊太大时，它们不太稳定，可过早爆裂，并且可将膜聚合物基质破坏到更高的程度，使膜机械性质降低到使膜转变成容器可变得更加困难或不可能的程度。

[0130] 因此，在某些方面，微胶囊可具有至少12 μm ，或至少12.4 μm ，或至少13 μm ，或至少14 μm ，或至少15 μm 或至少16 μm ，或至少16.7 μm ，或至少17 μm ，或至少20 μm ，或至少20.6 μm 的尺寸。刚刚描述的微胶囊尺寸可为一种类型的实施例中的中值(d50)粒度。

[0131] 在某些类型的实施例中，微胶囊的粒度将小于膜厚度，并且优选显着小于膜厚度，例如小于膜厚度的一半。刚刚描述的微胶囊尺寸可为一种类型的实施例中的中值(d50)粒度。

[0132] 微胶囊负载量

[0133] 微胶囊可以任何所需浓度包括在膜中。已发现，在本文所述的膜(例如下面的实例3)中，使用含有香料油作为其添加剂内容物的微胶囊，微胶囊负载量对嗅觉性能有影响。因此，在某些方面，膜可具有至少3wt%、6wt%、9wt%，或至少10wt%，或至少11wt%，或至少12wt%或更多的香料微胶囊负载量，以得到嗅觉性能的显著益处。举例来说，这些香料微胶囊负载物可用于厚度为至少76 μm ，或在约50 μm 至100 μm 的范围内的膜中，并且还任选地可用于包含本文所述的25 cm^2 至约50 cm^2 的含香料微胶囊的膜的包中。还发现微胶囊可影响一些膜机械性质，例如随着微胶囊浓度的增加而更大程度地降低撕裂强度。因此，在某些实施例中，膜可具有例如小于50wt%，或小于40wt%，或小于33wt%，或小于30wt%，或小于25wt%，或小于20wt%，或小于18wt%，或小于15wt%，或小于12wt%，或小于9wt%，或小于6wt%，或小于3wt%的微胶囊负载量。

[0134] 微胶囊内容物

[0135] 本文所述的膜微胶囊可具有任何所需的内容物，其与微胶囊壳材料及其制造方法适当相容。包括香料油的芳香剂被认为是用作微胶囊内容物的添加剂。

[0136] 关于可囊封的香料成分的性质没有特别限制，并且合适的香料成分列于参考文献中，如S.Arctander,《香料和风味化学品(Perfume and Flavor Chemicals)》，1969,美国新泽西州的蒙特克莱尔(Montclair, New Jersey, USA)或其最新版本的书，或类似性质的其它作品中，如thegoodscentcompany.com和leffingwell.com网站，以及在香料领域中的丰富的专利文献中。

[0137] 其它膜成分

[0138] 膜(例如水溶性膜)可含有其它辅助剂和加工剂，如但不限于增塑剂增容剂、表面活性剂、润滑剂、脱模剂、乳化剂、填料、增量剂、交联剂、防粘连剂、抗氧化剂、防粘剂、防泡剂、纳米颗粒如层状硅酸盐型纳米粘土(例如钠蒙脱石)、漂白试剂(例如偏亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠等)、厌恶剂如苦味剂(例如地那铵盐如地那铵苯甲酸盐、地那铵糖和氯化地那铵；

八乙酸蔗糖酯；奎宁；黄酮类如槲皮素和柚皮素；和苦木苦味素如苦味素和马钱子碱)和辛味剂(如辣椒碱、胡椒碱、异硫氰酸烯丙酯和树脂氟瑞辛)，以及其它功能性成分，数量适合其预期目的。这类试剂的量可例如单独地或共同地高达约50wt%、20wt%、15wt%、10wt%、5wt%、4wt%和/或至少0.01wt%、0.1wt%、1wt%或5wt%。

[0139] 用于水溶性膜的表面活性剂是本领域中众所周知的。任选地，包括表面活性剂以有助于在浇铸时树脂溶液的分散。适用于本公开的水溶性膜的表面活性剂包括但不限于磺基琥珀酸二烷基盐、甘油和丙二醇的乳酸化脂肪酸酯、脂肪酸的乳酸酯、烷基硫酸钠、聚山梨醇酯20、聚山梨醇酯60、聚山梨醇酯65、聚山梨醇酯80、烷基聚乙二醇醚、卵磷脂、甘油和丙二醇的乙酰化脂肪酸酯、十二烷基硫酸钠、脂肪酸的乙酰化酯、肉豆蔻基二甲基氧化胺、三甲基牛脂烷基氯化铵、季铵化合物、其盐和前述任一种的组合。

[0140] 预期使用的一种类型的次级组分是消泡剂。消泡剂可帮助泡沫气泡的聚结。适用于根据本公开的水溶性膜的消泡剂包括但不限于疏水性二氧化硅，例如二氧化硅或细粒度的热解法二氧化硅，包括可从艾默罗德性能材料公司(Emerald Performance Materials)获得的FOAM BLAST消泡剂。

[0141] 制成膜的方法

[0142] 膜可通过任何合适的方法制成。制成水溶性膜和袋的方法包括如本领域已知的浇铸、吹塑模制、挤出和吹塑挤出。如上所述，在一个方面，本公开涉及水溶性膜的制造，特别是聚乙烯醇膜，并且特别涉及溶剂浇铸膜。溶剂浇铸聚乙烯醇的方法是本领域中众所周知的。举例来说，在成膜过程中，将(一种或多种)聚乙烯醇树脂和次级添加剂溶解在溶剂(通常是水)中，计量加到表面上，使其基本上干燥(或强制干燥)以形成浇铸膜，并且然后将所得的浇铸膜从浇铸表面上除去。过程可分批执行，并且在连续过程中更有效地执行。

[0143] 在形成连续的聚乙烯醇膜时，通常的做法是将溶液的溶液计量加到移动的浇铸表面上，例如，连续移动的金属滚筒或带，使溶剂基本上从液体中除去，由此形成自支撑浇铸膜，并且然后从浇铸表面剥离所得的浇铸膜。

[0144] 对于本文所述的膜，可在制造过程中的任何时间将微胶囊加入其它膜成分中。在一种类型的实施例中，在涉及基础聚合物和任何其它成分的高温加热(例如高于约65°C)的任何步骤之后加入微胶囊。在另一种类型的实施例中，在聚合物树脂和增塑剂已混合后，并且进一步任选地在脱气步骤后加入微胶囊。举例来说，聚乙烯醇树脂可与水混合以溶解，并且与增塑剂和其它次级添加剂混合，可加热(例如煮沸)溶液并且然后静置脱气，并且最后可以缓慢混合加入微胶囊直至在浇铸溶液以形成膜之前均匀。在这类方法中，将微胶囊与聚合物制剂以避免将空气掺入混合物中的方式混合，以避免在最终膜中形成气泡和因此形成针孔。本领域技术人员将认识到，可选择不同的混合叶片配置以帮助使混合增至最大，同时避免空气夹带到溶液中。举例来说，可以避免形成涡流的速度搅拌溶液，例如在某些实施例中为300RPM或更低，或200RPM或更低。在另一种方法中，聚乙烯醇树脂可与水混合以溶解，并且与增塑剂和其它次级添加剂混合，可将溶液煮沸并且然后静置脱气，并且最后可在制膜步骤的上游(例如，就在浇铸之前)将微胶囊连续共混成聚合物的连续流。为了更好地确保均匀性，含有微胶囊的成膜组合物可进行在线混合操作，例如通过使用静态混合器。在一种类型的实施例中，混合是通过分流；在另一种类型的实施例中，混合是通过径向混合；另一种类型的实施例采用分流和径向混合两者。可使用的一种类型的在线混合器是板式混

合器；另一类型是螺旋混合器。

[0145] 任选地，水溶性膜可为由一层或多层相似层组成的独立膜。

[0146] 在一个方面，膜可为可热成型的。因此，膜可为热成型膜，在这种意义上膜经过热成型步骤，在初始成膜后通过施加热和力使膜成形。

[0147] 在某些热成型操作中，例如，膜可减薄多达67%。在其中膜为热成型膜的实施例中，然后预期微胶囊的尺寸可小于热成型后的减薄的膜厚。举例来说，对于76 μm 的膜，在初始制造时通过浇铸，并且然后热成型使得膜的一些区域具有小至27 μm 的厚度，然后优选含香料的微胶囊(或者分布的重要部分)尺寸将小于27 μm 。

[0148] 因此，在一种类型的实施例中，含香料的微胶囊的特征在于d50粒度小于膜厚度的33%。在另一种类型的实施例中，含香料的微胶囊的特征在于d90粒度小于膜厚度的33%。

[0149] 包

[0150] 水溶性膜实施例可用于形成包含清洁剂组合物的包，所述清洁剂组合物包含清洁活性物质，从而形成袋。清洁活性物质可采用任何形式，如粉末、颗粒、凝胶、研糊、糊剂、液体、片剂或其任何组合。水溶性膜实施例也可用于需要改善的湿处理和低冷水残留物的任何其它应用。膜可形成袋和/或包的至少一个侧壁、任选形成整个袋和/或包，并且任选形成至少一个侧壁的外表面。在另一种类型的实施例中，膜形成包的内壁，例如作为隔室之间的分隔壁。

[0151] 本文所述的膜(例如水溶性膜实施例)也可用于制成具有两个或更多个隔室的包，所述隔室由相同的膜制成或与其它聚合材料的膜组合。额外的膜可以例如通过浇铸、吹塑模制、挤出或吹塑挤出相同或不同的聚合材料而获得，如本领域中已知的。在一种类型的实施例中，适合用作额外的膜的聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧烷、聚丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚乙酸乙烯酯、多羧酸酸和盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸的共聚物、包括淀粉和明胶的多糖、天然胶如三仙胶和角叉菜胶。举例来说，聚合物可选自聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯及其组合，或选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟丙基甲基纤维素(HPMC)及其组合。一类预期的实施例的特征在于，如上所述，包材料中的聚合物水平，例如上述聚乙烯醇共聚物，至少为60%。

[0152] 本公开的袋可包括至少一个密封隔室。因此，袋可包含单个隔室或多个隔室。水溶性袋可由在界面处密封的两层水溶性聚合物膜形成，或者由单个膜形成，所述膜折叠在其自身上并且密封。一个或两个膜包括如本文所述的微胶囊，并且一个或两个膜可为本文所述的聚乙烯醇膜。膜限定内部袋容器体积，其含有释放到含水环境中的任何所需的组合物。组合物没有特别限制，例如包括下述各种清洁组合物中的任一种。在包含多个隔室的实施例中，每个隔室可含有相同和/或不同的组合物。反过来，组合物可采用任何合适的形式，包括但不限于液体、固体及其组合(例如悬浮在液体中的固体)。在一些实施例中，袋包含第一、第二和第三隔室，每个隔室分别含有不同的第一、第二和第三组合物。特别预期液体清洁剂。

[0153] 多隔室袋的隔室可具有相同或不同的尺寸和/或体积。本发明的多隔室袋的隔室可以任何合适的方式分离或结合。在一些实施例中，第二和/或第三和/或后续隔室叠加在

第一隔室上。在一个实施例中,第三隔室可叠加在第二隔室上,所述第二隔室又以夹层配置叠加在第一隔室上。替代地,第二和第三隔室可叠加在第一隔室上。然而,同样还可以设想,第一、第二和任选的第三和后续隔室可以并排关系彼此连接。隔室可包装成串,每个隔室可通过穿孔线单独分离。因此,例如,每个隔室可由最终用户从绳的其余部分单独地撕下,以使用来自隔室的组合物预处理或后处理织物。在一些实施例中,第一隔室可被至少第二隔室围绕,例如以轮胎和轮辋配置,或者以袋中袋配置。

[0154] 在一些实施例中,多隔室袋包含三个隔室,其由大的第一隔室和两个较小的隔室组成。第二个和第三个较小的隔室叠加在第一个较大的隔室上。选择隔室的尺寸和几何形状,使得这种布置为可实现的。隔室的几何形状可相同或不同。在一些实施例中,与第一隔室相比,第二隔室和任选的第三隔室各自具有不同的几何形状和形状。在这些实施例中,第二隔室和任选的第三隔室以一定设计布置在第一隔室上。设计可为装饰性的、教育性的或说明性的,例如用于说明概念或指令,和/或用于指示产品的来源。在一些实施例中,第一隔室为最大隔室,其具有围绕周边密封的两个大面,并且第二隔室较小,其覆盖小于第一隔室的一个面的表面积约75%,或小于约50%。在其中存在第三隔室的实施例中,前述结构可为相同的,但第二和第三隔室覆盖小于第一个隔室的一个面的表面积约60%,或小于约50%,或小于约45%。

[0155] 本公开的袋和/或包可包含一个或多个不同的膜,其中至少一个膜为本文所述的含微胶囊的PVOH膜。举例来说,在单个隔室实施例中,包可由折叠到其自身上并且在边缘处密封的一个壁,或替代地,在边缘处密封在一起的两个壁制成。在多个隔室实施例中,包可由一个或多个膜制成,使得任何给定的包隔室可包含由单个膜或具有不同组成的多个膜制成的壁。在一个实施例中,多隔室袋包含至少三个壁:外上壁;外下壁;和分隔壁,其中至少三个壁中的至少一个包含本文所述的含微胶囊的PVOH膜。外上壁和外下壁通常相对并且形成袋的外部。分隔壁位于袋的内部,并且沿着密封线固定到大致相对的外壁上。分隔壁将多隔室袋的内部分离成至少第一隔室和第二隔室。

[0156] 如结合下文实例4所述,在含微胶囊的膜中包含含香料的微胶囊可影响一些机械性质,例如通过降低撕裂强度。如果含微胶囊的膜(例如PVOH膜)不旨在用于维持结构和机械强度,例如当用作初级包装时,那么可实现显着较高的含香料的微胶囊的负载量。因此,在一种类型的实施例中,含微胶囊的膜不用作容器的外壁(例如外上壁或外下壁)。举例来说,含微胶囊的膜可用作多隔室袋中的分隔壁。此外,在实施例中,这类含微胶囊的膜与将用作初级包装的外壁的含微胶囊的膜相比可具有更高浓度的含香料的微胶囊,或者所述膜可比用作初级包装的外壁的比较水溶性膜厚。举例来说,用作多隔室袋中的分隔壁的含微胶囊的水溶性(例如基于聚乙烯醇的)膜可具有3wt%至20wt%的含香料的微胶囊浓度和/或大于76 μm 或大于88 μm ,例如在90至250 μm ,或90至150 μm ,或90至125 μm ,或90至100 μm 的范围内的厚度。

[0157] 使用含微胶囊的膜作为分隔壁可以获得额外的益处,因为含香料的微胶囊具有非常低的渗透性,使得膜可有助于将组分在袋室之间的迁移降至最小。

[0158] 袋和/或包可使用任何合适的设备和方法制成。举例来说,单个隔室袋可使用本领域通常已知的垂直形式填充、水平形式填充或旋转鼓填充技术制成。这类过程可为连续的或间歇的。可使膜潮湿和/或加热以增加其延展性。方法还可涉及使用真空将膜吸入合适的

模具。一旦膜在表面的水平部分上,将膜吸入模具中的真空就可施加约0.2至约5秒,或约0.3至约3,或约0.5至约1.5秒。此真空可使得其提供在10毫巴至1000毫巴的范围内的负压,或例如在100毫巴至600毫巴的范围内的负压。

[0159] 其中可制成包的模具可具有任何形状、长度、宽度和深度,这取决于袋所需的尺寸。如果需要,那么模具的尺寸和形状也可彼此不同。举例来说,最终袋的体积可为约5ml至约300ml,或约10至150ml,或约20至约100ml,约5ml至约35ml,或约10至25ml,和相应地调整模具尺寸。

[0160] 在一个实施例中,包包含第一和第二密封隔室。第二隔室与第一密封隔室处于大致叠置关系,使得第二密封隔室和第一密封隔室共用袋内部的分隔壁。

[0161] 在一个实施例中,包含第一和第二隔室的包还包括第三密封隔室。第三密封隔室与第一密封隔室处于大致叠置关系,使得第三密封隔室和第一密封隔室共用袋内部的分隔壁。

[0162] 在一些实施例中,第一组合物和第二组合物选自以下组合中的一种:液体、液体;液体、粉末;粉末、粉末;和粉末、液体。

[0163] 在一些实施例中,第一、第二和第三组合物选自以下组合中的一种:固体、液体、液体;液体、液体、液体。在其它实施例中,第一、第二和第三组合物中的每种可独立地选自(固体、液体、凝胶、糊剂、研糊、粉末)中的任一种或多种。

[0164] 在一个实施例中,单个隔室或多个密封隔室含有组合物。多个密封隔室可各自包含相同或不同的组合物。组合物选自液体、固体、糊剂、凝胶、研糊或其组合。

[0165] 在一个实施例中,组合物可选自液体重垢型液体清洁剂组合物、粉末状清洁剂组合物、织物增强剂和通常用于洗衣的清洁剂凝胶的组。

[0166] 成形、密封和热成型

[0167] 如上所述,本文所述的膜为可热成型的。可热成型膜为可通过施加热量和力而成形的膜。

[0168] 热成型膜为加热膜,使其成形(例如在模具中),并且然后使膜冷却的过程,于是膜将保持其形状,例如模具的形状。可使用任何合适的手段施加热量。举例来说,在将膜供给到表面上之前或一旦在表面上,可通过使膜在加热元件下穿过或通过热空气而直接加热膜。替代地,可间接加热,例如通过加热表面或将热的物品施加到膜上。在一些实施例中,使用红外光加热膜。可将膜加热至约50至约150°C、约50至约120°C、约60至约130°C、约70至约120°C,或约60至约90°C的范围内的温度。热成型可通过以下过程中的任一个或多个来执行:将热软化的膜手动遮盖在模具上,或者将软化的膜压力诱导成形到模具(例如,真空成型),或者将具有精确已知温度的新挤出片材自动高速分度到成型和修整工位中,或者自动放置、插入和/或气动拉伸和加压成型膜。

[0169] 替代地或除此之外,膜可通过任何合适的手段润湿,例如在将膜供给到表面上之前或一旦在表面上,直接通过将润湿剂(包括水、膜组合物的溶液、膜组合物的增塑剂或前述的任何组合)喷涂到膜上,或间接通过润湿表面或通过将湿物品施加到膜上。

[0170] 一旦膜被加热和/或润湿,就可以将其吸入合适的模具中,优选使用真空。举例来说,膜可以至少约1.5的拉伸比,并且任选地高达2的拉伸比热成型。模制膜的填充可通过利用任何合适的手段完成。在一些实施例中,最优选的方法将取决于产品形式和所需的填充

速度。在一些实施例中,通过在线填充技术填充模制膜。然后封闭填充的开口包,使用第二膜通过任何合适的方法形成袋。这可在水平位置和连续的、恒定运动的同时完成。封闭可通过将第二膜,优选水溶性膜连续供给到开口包上和之上,并且然后通常在模具之间的区域中并且因此在包之间优选将第一和第二膜密封在一起来完成。

[0171] 可利用任何合适的密封包和/或其各个隔室的方法。这类手段的非限制性实例包括热封、溶剂焊接、溶剂或湿密封,及其组合。通常,仅用于形成密封的包的区域用热或溶剂处理。热或溶剂可通过任何方法施加,通常在封闭材料上,并且通常仅在封闭材料的将形成密封的区域上施加。如果使用溶剂或湿密封或焊接,那么优选也施加热量。优选的湿密封或溶剂密封/焊接方法包括选择性地溶剂施加到模具之间的区域上或封闭材料上,例如通过喷涂或印刷到模具之间的区域上,并且然后在这些区域上施加压力,以形成密封。可使用密封辊和带(任选还提供热量),例如如美国专利号7,127,874中所述。

[0172] 然后可通过切割装置将形成的袋彼此分离。切割可使用任何已知方法完成。可优选的是,切割也以连续方式进行,并且优选地以恒定速度进行,并且任选地在水平位置进行。切割装置例如可为尖锐物品,或热物品,或激光,其中在后一种情况下,热物品或激光通过袋的膜/密封区域“燃烧”。

[0173] 多隔室袋的不同隔室可以并排方式一起制成,其中所得到的结合袋可或不通过切割分离。替代地,隔室可单独制造。

[0174] 在一些实施例中,可根据包含以下步骤的方法制成袋:a)形成第一隔室(如上所述);b)在步骤(a)中形成的封闭隔室的一些或全部内形成凹槽,以生成叠置在第一隔室上方的第二模制隔室;c)借助于第三膜填充和封闭第二隔室;d)密封第一、第二和第三膜;和e)切割膜以产生多隔室袋,其中第一、第二或第三膜中的至少一个是本文所述的含微胶囊的PVOH膜。步骤(b)中形成的凹槽可通过对步骤(a)中制备的隔室施加真空来实现。

[0175] 在一些实施例中,第二和/或第三隔室可在单独的步骤中制成,并且然后如美国专利申请公开号2014/345064 A1或美国专利号7,964,549中所述与第一隔室组合。

[0176] 在一些实施例中,袋可根据包含以下步骤的方法制成:a)使用第一成型机上的第一膜,任选地使用加热和/或真空形成第一隔室;b)用第一组合物填充第一隔室;c)在第二成型机上,任选地使用加热和真空,使第二膜变形,以制成第二和任选的第三模制隔室;d)填充第二和任选的第三隔室;e)使用第三膜密封第二和任选的第三隔室,其中第一膜、第二膜或第三膜中的至少一个包含本文所述的含微胶囊的PVOH膜;f)将密封的第二和任选的第三隔室放置到第一隔室上;g)密封第一、第二和任选的第三隔室;和h)切割膜以生产多隔室袋。

[0177] 可基于它们执行上述过程的适合性来选择第一和第二成型机。在一些实施例中,第一成型机优选为水平成型机,并且第二成型机优选为旋转滚筒成型机,优选位于第一成型机上方。

[0178] 应该理解的是,通过使用适当的进料站,可以制造掺入许多不同或独特组合物和/或不同或独特粉末、液体、凝胶或糊剂组合物的多隔室袋。

[0179] 在一些实施例中,膜和/或袋喷涂或撒有合适的材料,如活性剂、润滑剂、厌恶剂或其混合物。在一些实施例中,膜和/或袋上印刷有例如油墨和/或活性剂。

[0180] 尽管膜在上文已参考其形成为3维形式(如袋或包等)进行描述,但是技术人员将

理解膜可以其它形式存在。举例来说,水溶性膜描述于美国专利申请公开号2007/0269651 A1中。其中公开薄膜,其特征在于线性尺寸为约0.2至约100mm,更特别地0.5至约50mm,并且还更特别地约1至约20mm。可将这些膜切割或制备成加入清洁剂组合物中的各种几何形状的“五彩碎屑”。这些膜也可切割成类似花朵、花瓣或叶子的形状。更进一步地,膜可以卷上的条带的形式提供,其可像带一样分配,具有穿孔以易于分段分离。所有这些呈现膜的手段都以引用的方式并入本公开中。

[0181] 无论膜采用何种形式,在本公开的一种特定类型的实施例中,膜的表面积为25至75cm²,并且更特别地30至50cm²。在一种类型的实施例中,在热成型后,膜的表面积可为25至75cm²,并且更特别地30至50cm²。

[0182] 在实施例中,膜的密度可在0.005至0.03g/cm²,并且更特别地0.008至0.025g/cm²的范围内。

[0183] 在本发明的一个实施例中,膜形成或成形为袋或胶囊,具有含有35ml或更少清洁剂组合物的描述腔。

[0184] 袋内容物

[0185] 包含本文所述的含微胶囊的膜的本制品(例如,呈袋或包的形式)可含有各种组合物,例如家用护理组合物。多隔室袋可在每个单独的隔室中含有相同或不同的组合物。组合物靠近水溶性膜。组合物可离膜小于约10cm,或小于约5cm,或小于约1cm。通常,组合物与膜相邻或与膜接触。含微胶囊的膜可呈袋或隔室的形式,其中含有组合物。

[0186] 膜和袋特别有利于包装(例如,直接接触)具有可交换氢离子的材料,例如以酸/碱平衡为特征的组合物,如胺-脂肪酸平衡和/或胺-阴离子表面活性剂酸平衡。

[0187] 多隔室袋可用于使含有不相容成分(例如漂白剂和酶)的组合物彼此物理分离或分隔。据信这类分隔可延长这类成分的使用寿命和/或降低这类成分的物理不稳定性。额外地或替代地,这类分隔可提供如美国专利申请公开号2010/0305020A1中描述的美学益处。

[0188] 有用的组合物的非限制性实例(例如,家用护理组合物)包括轻垢型和重垢型液体清洁剂组合物、硬表面清洁组合物、通常用于洗衣的清洁剂凝胶、漂白剂和洗衣添加剂、织物增强剂组合物(如织物软化剂)、洗发水、沐浴露和其它个人护理组合物。本发明袋中使用的组合物可采用液体、固体或粉末的形式。液体组合物可包含固体。固体可包括粉末或附聚物,如微胶囊、珠粒、面条状物或一个或多个珠光球或其混合物。这类固体元件可通过洗涤或作为预处理、延迟或顺序释放组分提供技术益处;额外地或替代地,它可提供美学效果。

[0189] 本文所述的袋、包和膜所含的组合物可具有任何合适的粘度,这取决于如配制的成分和组合物的目的的因素。在一个实施例中,组合物具有在20秒⁻¹的剪切速率和20℃的温度下100至3,000cP,替代地300至2,000cP,替代地500至1,000cP的高剪切粘度值,和在1秒⁻¹的剪切速率和20℃的温度下500至100,000cP,替代地1000至10,000cP,替代地1,300至5,000cP的低剪切粘度值。测量粘度的方法为本领域已知的。根据本发明,使用旋转流变仪例如TA仪器AR550进行粘度测量。仪器包括对于各向同性液体具有大约50-60μm的间隙的40mm 2°或1°锥形紧固件,或者对于含有液体的颗粒具有1000μm的间隙的40mm扁钢板。使用含有调理步骤、峰值保持和连续斜坡步骤的流程程序进行测量。调理步骤涉及测定温度设定在20℃下,以10秒⁻¹的剪切速率预剪切10秒,并且在所选择的温度下平衡60秒。峰值保持涉及在20℃下施加0.05秒⁻¹的剪切速率持续3分钟,其中每10秒采样一次。连续斜坡步骤在20℃

下以0.1至1200秒⁻¹的剪切速率执行3分钟,以获得完整的流动曲线。

[0190] 用于本发明的清洁剂组合物的类型可为通常用于紧凑配方产品形式的那些,例如上文提到的单位剂量袋和胶囊。

[0191] 适合于这些产品形式并且适用于本发明的清洁剂组合物可包括20wt%或更少的水,更特别地10wt%或更少的水,和高达75wt%或更多的表面活性剂,如阴离子和非离子表面活性剂。清洁剂组合物描述于美国专利申请公开号2009/0298739 A1、EP 507402和美国专利号6,660,708中,所有这些专利均以引用的方式并入本文。

[0192] 在包含衣物、洗衣添加剂和/或织物增强剂组合物的袋中,组合物可包含以下非限制性成分列表中的一种或多种:织物护理有益剂;去污酶;沉积助剂;流变改性剂;助洗剂;漂白剂;漂白试剂;漂白剂前体;漂白增效剂;漂白催化剂;香料和/或香料微胶囊(参见例如US 5,137,646);香料负载的沸石;淀粉囊封的谐香剂;聚甘油酯;美白剂;珠光剂;酶稳定体系;清除剂包括阴离子染料的固定剂、阴离子表面活性剂的络合剂及其混合物;光学增亮剂或荧光剂;聚合物,包括但不限于去污聚合物和/或污垢悬浮液聚合物;分散剂;防泡剂;非水溶剂;脂肪酸;抑泡剂,例如硅酮抑泡剂(参见:美国公开号2003/0060390A1,第65-77页);阳离子淀粉(参见:US 2004/0204337 A1和US 2007/0219111 A1);浮渣分散剂(参见:US 2003/0126282 A1,第89-90页);实质性染料;调色染料(参见:US 2014/0162929A1);着色剂;遮光剂;抗氧化剂;助水溶剂如甲苯磺酸盐、异丙苯磺酸盐和萘磺酸盐;颜色斑点;彩色珠粒、球体或挤出物;粘土软化剂;抗菌剂。在欧洲专利申请号09161692.0、美国公开号2003/0139312A1和美国专利号8,288,332中描述进一步描述这些成分中的任一种或多种。额外地或替代地,组合物可包含表面活性剂、季铵化合物,和/或溶剂体系。季铵化合物可存在于织物增强剂组合物中,如织物软化剂,并且包含季铵阳离子,其为带正电荷的结构NR₄⁺的多原子离子,其中R为烷基或芳基。

[0193] 表面活性剂

[0194] 清洁剂组合物可包含约1重量%至80重量%的表面活性剂。表面活性剂特别优选作为第一组合物的组分。优选地,第一组合物包含约5重量%至50重量%的表面活性剂。如果存在,那么第二和第三组合物可包含0.1至99.9%水平的表面活性剂。

[0195] 所用的去污表面活性剂可为阴离子、非离子、两性离子、两性或阳离子型,或者可包含这些类型的相容混合物。更优选地,表面活性剂选自阴离子、非离子、阳离子表面活性剂及其混合物组成的组。优选地,组合物基本上不含甜菜碱表面活性剂。可用于本文的清洁剂表面活性剂描述于美国专利3,664,961;3,919,678;4,222,905;和4,239,659中。阴离子和非离子表面活性剂为优选的。

[0196] 有用的阴离子表面活性剂本身可为几种不同类型举例来说,高级脂肪酸的水溶性盐,即“皂”,为本文组合物中有用的阴离子表面活性剂。这包括碱金属皂,如含有约8至约24个碳原子,并且优选地约12至约18个碳原子的高级脂肪酸的钠、钾、铵和烷基铵盐。皂可通过脂肪和油的直接皂化或通过中和游离脂肪酸来制成。特别有用的是衍生自椰子油和牛脂的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐,即牛脂钠或钾和椰子皂。

[0197] 适用于本文的额外的非皂阴离子表面活性剂包括有机硫反应产物的水溶性盐,优选碱金属和铵盐,所述有机硫反应产物在其分子结构中具有含有约10至约20个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基团。(包括在术语“烷基”中的是酰基的烷基部分。)此组合成表面活性

剂的实例包括:a)烷基硫酸钠、钾和铵,尤其是通过硫酸化高级醇(C₈-C₁₈)获得的那些,如通过还原牛油或椰子油的甘油酯产生的那些;b)烷基聚乙氧基化硫酸钠、钾和铵盐,特别是其中烷基含有10至22个,优选12至18个碳原子的那些,并且其中聚乙氧基化物链含有1至15个,优选1至6个乙氧基化物部分;和c)烷基苯磺酸钠和钾,其中烷基含有约9至约15个碳原子,呈直链或支链配置,例如美国专利2,220,099和2,477,383中所述类型的那些。尤其有价值的是线性直链烷基苯磺酸盐,其中烷基中的平均碳原子数为约11至13,缩写为C₁₁-C₁₃ LAS。

[0198] 优选的非离子表面活性剂是式R₁(OC₂H₄)_nOH的那些,其中R₁为C₁₀-C₁₆烷基或C₈-C₁₂烷基苯基,并且n为3至约80。特别优选的是C₁₂-C₁₅醇与每摩尔醇约5至约20摩尔环氧乙烷的缩合产物,例如C₁₂-C₁₃醇与每摩尔醇约6.5摩尔环氧乙烷缩合。

[0199] 溶剂体系

[0200] 本发明组合物中的溶剂体系可为仅含有水的溶剂体系或有机溶剂与水的混合物。优选的有机溶剂包括1,2-丙二醇、乙醇、甘油、二丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇及其混合物。也可使用其它低级醇,C₁-C₄链烷醇胺,如单乙醇胺和三乙醇胺。溶剂体系可不存在,例如来自本公开的无水固体实施例,但更通常存在的水平在约0.1%至约98%,优选至少约1%至约50%,更通常约5%至约25%的范围内。通常,以组合物的重量计,本发明的组合物(特别是当呈液体形式时)包含少于50%的水,优选约0.1%至约20%的水,或更优选约0.5%至约15%,或约5%至约12%的水。

[0201] 本文组合物通常可通过将各成分混合在一起来制备。如果使用珠光材料,那么其应在混合的后期加入。如果使用流变改性剂,那么优选首先形成预混物,其中流变改性剂分散在一部分水和任选最终用于构成组合物的其它成分中。此预混物以这样的方式形成,即它形成结构化液体。然后,在搅拌预混物的同时,可向此结构化预混物加入表面活性剂和必要的洗衣辅助材料,以及水和任何任选的清洁剂组合物辅助剂。

[0202] 有用的组合物的pH可为约2至约12、约4至约12、约5.5至约9.5、约6至约8.5,或约6.5至约8.2。洗衣剂组合物的pH可为约6至约10、约6.5至约8.5、约7至约7.5,或约8至约10。洗衣剂添加剂组合物的pH可为约4至约8。织物增强剂的pH可为约2或4至约8,或约2至约4,或约2.5至约3.5,或约2.7至约3.3。

[0203] 清洁剂的pH定义为在20±2℃下清洁剂的10%(重量/体积)水溶液的pH;对于固体和粉末状清洁剂,这定义为在20±2℃下清洁剂的1%(重量/体积)水溶液的pH。任何能够测量pH至±0.01pH单位的仪表都是合适的。猎户座仪表(赛默飞世尔科技公司(Thermo Scientific),Clintonpark-Keppekouter,Ninovesteenweg 198,9320Erembodegem-比利时阿爾斯特(Aalst,Belgium))或同等产品是可接受的仪器。pH计应配备合适的玻璃电极,其含有甘汞或银/氯化银参比。实例包括Mettler DB 115。电极应储存在制造商推荐的电解质溶液中。

[0204] 根据以下程序制备清洁剂的10%水溶液。用能够精确测量到±0.02克的天平称重10±0.05克的样品。将样品转移到100mL容量瓶中,用纯净水(去离子和/或蒸馏水是合适的,只要水的电导率为<5μS/cm)稀释到体积,并且充分混合。将约50mL所得溶液倒入烧杯中,将温度调节至20±2℃并且根据pH计制造商的标准程序测量pH(遵循制造商的说明来另外设置和校准pH组件是至关重要的)。

[0205] 对于固体和粉末状清洁剂,根据以下程序制备清洁剂的1%水溶液。用能够精确测量到 ± 0.02 克的天平称重 10 ± 0.05 克的样品。将样品转移到1000mL的容量瓶中,用纯净水(去离子和/或蒸馏水是合适的,只要水的电导率为 $< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$)稀释到体积,并且充分混合。将约50mL所得溶液倒入烧杯中,将温度调节至 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 并且根据pH计制造商的标准程序测量pH(遵循制造商的说明来另外设置和校准pH组件是至关重要的)。

[0206] 漂白剂

[0207] 无机和有机漂白剂是适用于本文的清洁活性物质。无机漂白剂包括过水合物盐,如过硼酸盐、过碳酸盐、过磷酸盐、过硫酸盐和过硅酸盐。无机过水合物盐通常是碱金属盐。可包括无机过水合物盐作为结晶固体而无需额外的保护。替代地,可如本领域已知的那样涂覆盐。

[0208] 碱金属过碳酸盐,特别是过碳酸钠是用于本文所述的清洁剂组合物的优选过水合物。过碳酸盐最优选以涂覆形式掺入产品中,这提供产品内稳定性。提供产品稳定性的合适涂层材料包含水溶性碱金属硫酸盐和碳酸盐的混合盐。这类涂层与涂覆方法一起先前已在GB1,466,799和美国专利号号3,975,280;4,075,116;和5,340,496中描述,其各自以引用的方式并入本文。混合盐涂层材料与过碳酸盐的重量比处于1:99至1:9,并且优选1:49至1:19的范围内。优选地,混合盐为硫酸钠和碳酸钠,其具有通式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{Na}_2\text{CO}_3$,其中n为0.1至3,优选为0.3至1.0,并且更优选为0.2至0.5。提供产品稳定性的另一种合适的涂层材料包含 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比为1.8:1至3.0:1,优选1.8:1至2.4:1的硅酸钠,和/或偏硅酸钠,其优选以无机过水合物盐如过氧化单硫酸钾的重量计2%至10%(通常3%至5%)的 SiO_2 的水平施加。也可以有利地使用含有硅酸镁、硅酸盐和硼酸盐、硅酸盐和硼酸、蜡、油和脂肪皂的其它涂料。

[0209] 有机漂白剂可包括有机过氧酸,包括二酰基和四酰基过氧化物,尤其是二过氧十二烷二酸、二过氧十四烷二酸和二过氧十六烷二酸。过氧化二苯甲酰为本文优选的有机过氧酸。二酰基过氧化物,尤其是过氧化二苯甲酰,优选可以重均直径为约0.1至约100微米,优选约0.5至约30微米,更优选约1至约10微米的颗粒形式存在。优选地,至少约25%至100%,更优选至少约50%,甚至更优选至少约75%,最优选至少约90%的颗粒小于10微米,优选小于6微米。

[0210] 其它有机漂白剂包括过氧酸,具体实例为烷基过氧酸和芳基过氧酸。优选的代表为:(a)过氧苯甲酸及其环取代的衍生物,如烷基过氧苯甲酸,还有过氧- α -萘甲酸和单过邻苯二甲酸镁;(b)脂族或取代的脂族过氧酸,如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、 ϵ -苯二甲酰亚氨基过氧己酸[苯二酰亚氨基过氧己酸(PAP)]、邻-羧基苯甲酰氨基过氧己酸、N-壬酰氨基过己二酸和N-壬酰氨基过琥珀酸酯;(c)脂族和芳脂族过氧二羧酸,如1,12-二过氧羧酸、1,9-二过氧壬二酸、二过氧癸二酸、二过氧十三烷二酸、二过氧邻苯二甲酸、2-癸基二过氧丁烷-1,4-二酸、N,N-对苯二甲酰基二(6-氨基过氧己酸)

[0211] 漂白活化剂可包括有机过酸前体,其在 60°C 及以下的温度下在清洁过程中增强漂白作用。适用于本文的漂白活化剂包括在过水解条件下产生具有优选1至10个碳原子,特别地2至4个碳原子的脂族过氧羧酸和/或任选取代的过苯甲酸的化合物。合适的物质带有指定碳原子数的O-酰基和/或N-酰基和/或任选取代的苯甲酰基。优选聚酰化的亚烷基二胺,特别是四乙酰基乙二胺(TAED),酰化的三嗪衍生物,特别是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六

氢-1,3,5-三嗪(DADHT),酰化的甘脲,特别是四乙酰基甘脲(TAGU),N-酰基酰亚胺,特别是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI),酰化的苯酚磺酸酯,特别是正壬酰基-或异壬酰氧基苯磺酸酯(正-或异-NOBS),羧酸酐,特别是邻苯二甲酸酐,酰化的多元醇,特别是三乙酸甘油酯,乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃以及乙酰柠檬酸三乙酯(TEAC)。

[0212] 优选用于本文清洁剂组合物的漂白催化剂包括锰三氮杂环壬烷和相关复合物(US-4,246,612、US-A-5,227,084);Co、Cu、Mn和Fe双吡啶胺和相关复合物(US-5,114,611);和五胺乙酸钴(III)和相关复合物(US-4,810,410)。适用于本文的漂白催化剂的完整描述可见于美国专利号6,599,871中,其以引用的方式并入本文。

[0213] 本文所述的微胶囊可与传统液体洗衣组合物的各种组分相互作用,而当如本文所述掺入聚合物膜中时,相互作用减少或消除。也就是说,完全或至少部分地包封本文所述微胶囊的聚合物基质可用作在微胶囊和去稳定化组分之间的接触的阻碍或屏障。因此,在一种类型的实施例中,含微胶囊的膜可接近或保持(如在由膜制成的袋中)清洁活性物质,否则会降低香料微胶囊的稳定性。

[0214] 使用方法

[0215] 本文所述的膜和制品,以及其中所含的组合物,可用于处理基材,例如织物,例如通过使基材与其中所含的膜、制品和/或组合物接触。接触步骤可手动或在自动机器中进行,例如自动(顶部或前部负载)洗衣机。接触步骤可在水存在下可在高达约80°C,或高达约60°C,或高达约40°C,或高达约30°C或高达约20°C,或高达约15°C,或高达约10°C,或高达约5°C的温度下进行。如上所述,本发明的膜和由其制成的制品特别适用于冷水溶解,并且因此在冷水洗涤(例如,约1°C至约30°C,或约5°C至约20°C)中提供益处。接触步骤之后可为多次漂洗循环或甚至为单次漂洗循环;因为膜具有良好的溶解性质,所以需要较少的水来溶解膜和/或释放其中所含的内容物。

[0216] 如上所述,将香料微胶囊掺入聚合物膜(例如水溶性膜)中可减少与不相容组分(例如多元醇)的负面相互作用,所述不相容组分可包含在由膜制成的包装中,例如存在于清洁剂中的组分。与清洁剂中的多元醇的负面相互作用将使胶囊降解并且过早地释放添加剂,导致长期性能降低。

[0217] 通过使用本文所述的膜与本文所述的微胶囊,可制成清洁剂袋,其稳定含芳香剂的微胶囊,同时维持单一单位剂量袋配置。清洁剂袋可由水溶性聚合物制成并且放入洗衣机中,例如衣物洗涤剂。当水与袋接触时,聚合物溶解,释放清洁剂和囊封的芳香剂。含芳香剂的微胶囊被设计成特定的直径,这允许在纺织品上的最佳沉积。一旦沉积到纺织品(软表面)上,微胶囊就被设计成破裂,并且在施加的机械力(如纺织品的折叠、起皱、摩擦等)下释放目标添加剂(例如芳香剂)。

[0218] 实例

[0219] 提供以下实例用于说明,而不是旨在限制本发明的范围。

[0220] 实例1-香料微胶囊在膜中的稳定性和粒度的影响

[0221] 用各种尺寸的香料负载的微胶囊制成聚乙烯醇膜,以便确定膜中的阈值微胶囊粒度,以获得良好的嗅觉性能和机械性质。

[0222] 使用由4mol%羧酸酯改性的聚乙烯醇树脂制成的聚乙烯醇膜制剂制成聚乙烯醇膜,所述聚乙烯醇树脂具有99.5%的水解度和17-23cP的粘度(在20°C下相对于其4重量%

水溶液测量),并且所述聚乙烯醇膜还包括填料、表面活性剂、增塑剂和加工助剂。每个膜包括12wt%香料微胶囊,并且膜具有相同的厚度。每种样品中的基膜制剂相同,而香料微胶囊的尺寸不同。

[0223] 对于实例1-4的香料微胶囊可根据以下实例6制成,并且为包含多胺部分、亚烷基/亚烷氧基部分和脲的三元共聚物,具有在下表1的特征,和图1中所示的粒度分布。

[0224] 表1

实例	Ac1	Ac2	Ac3	Ac4
d50 (μm)	20.6	16.7	12.4	9.9
d90 (μm)	36.5	30	22.6	18.3
[0225] 微胶囊的壳重量(以总胶囊重量:外壳材料+芯材的重量%表示)与平均直径(μm^{-1})的比率	0.34	0.42	0.56	0.70
芳香剂负载量(浆料中%w/w)	40.4	40.6	40.4	40.4

[0226] 香料微胶囊浆料含有大约40wt%的微胶囊,余量主要包含水而没有任何分散助剂或防腐剂。选择香料微胶囊含量以在每个膜(此实例中的膜为分散介质)中得到约12%的相当的香料油含量。分析所有膜以确切地知道它们的囊封油负载量。然后,切割所需量的膜以提供0.07g香料微胶囊(相当于液体清洁剂的推荐剂量;即35g剂量的0.5%浆料)。通过溶解膜样品,用超声波浴处理所得溶液以破碎微胶囊,通过溶剂萃取从溶液中提取香料油,并且通过色谱法定量油含量来测定香料油含量。

[0227] 通过标准溶解、混合和脱气程序制成膜以形成水溶性膜制剂。将基础制剂脱气后,加入所需的香料微胶囊,并且将组合物缓慢混合直至均匀,注意不要引入空气。将膜浇铸至标称厚度3mil(76 μm)并且残留水含量为约7.25wt%。

[0228] 单独在未加香料的液体清洁剂基料中和具有等量香料油的香料微胶囊浆料样品在4 $^{\circ}\text{C}$ 和37 $^{\circ}\text{C}$ 下储存一个月。未加香料的液体清洁剂基料与含微胶囊的膜的混合物含有下列组分(基于混合物总重量的近似重量的量):20%丙二醇、18.5%甘油、14.5%月桂基醚硫酸钠(+2E0)、5.1%苯磺酸、5%月桂酸、15%乙氧基化醇(C12-C15)、10%软化水、作为pH调节剂(目标pH7)的Q.S.单乙醇胺、微量抗菌剂、和约12-15%聚乙烯醇膜。

[0229] 储存1个月后,具有清洁剂浆料(35ml)的膜样品用四条棉毛巾进行标准的EU洗涤程序。膜为76 μm 厚,具有在45-55 cm^2 的范围内的表面积。测量的毛巾为45cm乘以90cm。洗涤程序用40 $^{\circ}\text{C}$ 的水;在Miele Professional PW6065洗衣机上的短程序2个冲洗循环-1200转/分钟。

[0230] 在洗涤程序之后,对来自每组的一个湿毛巾样品执行嗅觉测试,以由实习专家小组评定5点量级的感知气味的强度,并且记录结果。将剩余的毛巾在受控室(温度和湿度)中线干燥,并且对来自每组的样品重复嗅觉测试。最后,用低至中等剪切应力摩擦来自每组的干燥样品,并且重复嗅觉测试并且记录结果。

[0231] 嗅觉性能结果在图2中图示。结果表明,与单独的清洁剂浆料中的微胶囊相比,通常膜基质通过储存、洗涤和干燥程序使微胶囊稳定。举例来说,稳定性在37 $^{\circ}\text{C}$ 和4 $^{\circ}\text{C}$ 环境中至少示出相似的嗅觉性能。结果还示出,尽管香料油负载量相当,但通常嗅觉性能仍随着粒度的增大而改善。对于12.4、16.7和20.6 μm 的平均粒度有显著的嗅觉增强。

[0232] 在初始时,膜中的香料微胶囊比直接掺入未加香料的基料中的香料微胶囊具有更好的性能,除了一种含有接近15 μm 的胶囊尺寸的浆料之外。除了最小的微胶囊尺寸之外,对于含有香料微胶囊的所有膜,显著的香料增强是显著的。

[0233] 在4 $^{\circ}\text{C}$ 和37 $^{\circ}\text{C}$ 下1个月后,未加香料的基料中的稳定性测试证实初始评估的观察结果。直接加入清洁剂基料中的胶囊显示出一些稳定性问题,其性能随时间并且在所有样品的温度影响下降低。在膜样品中,含有接近15 μm 的胶囊的膜显示出最佳性能。

[0234] 实例2-香料微胶囊负载量对嗅觉性能的影响

[0235] 根据下表2,不同尺寸和含有香料微胶囊的膜形成为不同芳香剂负载量的替代物。基膜具有12wt%的微胶囊负载量。对于代表9wt%、6wt%和3wt%负载量的膜,使用不同量的膜(均匀厚度、不同表面积)以便替代成品包装中的香料微胶囊剂量。因此,使用的膜的表面积越小,香料微胶囊剂量越低,因此它代表具有较低实际负载量的膜。测试每35g未加香料的基料的浆料剂量为0.5和0.25%的膜和对比胶囊浆料的嗅觉性能。

[0236] 表2

膜中的微胶囊负载量(%wt/wt)	12(实际)	9(代表)	6(代表)	3(代表)
膜表面积(cm^2)	50	37.5	25	12.5
膜线密度(g/cm^2)	0.01	0.01	0.01	0.01
微胶囊负载量(g)	0.06	0.045	0.03	0.015
浆料(g)	0.15	0.1125	0.075	0.0375
浆料(每35g剂量的wt%)	0.5	0.375	0.25	0.125

[0238] 根据以上实例1,香料微胶囊为Ac2($d_{50}=16.7\mu\text{m}$)。基膜基质、制成膜的方法、未加香料的液体清洁剂基料、EU洗涤程序、干燥条件和嗅觉测试与上文结合实例1所述的相同。测试膜没有老化。因此,测试测量单独和掺入基于PVOH的膜中的各种香料微胶囊负载剂量的嗅觉性能,其中每个样品的香料微胶囊含量为基于每35g剂量的液体清洁剂基料的微胶囊浆料的wt%。

[0239] 进行此实验以评估每袋具有的最小香料微胶囊剂量,在摩擦洗过的纺织品时具有显著的芳香释放效果,包括评估摩擦前阶段和摩擦后阶段之间的芳香感知差异。

[0240] 如上所述,使用不同量的膜(均匀厚度、不同表面积)以便替代成品包装中的香料微胶囊剂量。因此,使用的膜的表面积越小,香料微胶囊剂量越低。结果在图3中示出。随着香料微胶囊负载水平的增加,嗅觉性能增加。根据嗅觉测试,基于摩擦前与摩擦后的嗅觉性能的比较,代表9wt%香料微胶囊负载量的膜提供显著的香料增强。比较摩擦前与摩擦后的嗅觉性能,具有12wt%香料微胶囊负载量的膜比代表9wt%香料微胶囊负载量的膜提供显著更高的嗅觉性能。

[0241] 实例3-香料微胶囊负载量对膜机械性质的影响

[0242] 聚乙烯醇膜由在膜中具有相同尺寸分布但具有不同负载量的香料负载的微胶囊制成,以便评定香料微胶囊负载量对膜的机械性质的影响(撕裂强度、拉伸强度、在10%应变下的杨氏模量(ASTM D882)和%断裂伸长率)。

[0243] 聚乙烯醇膜使用如实例1中所述的标准化增塑聚乙烯醇膜制剂制成,并且负载有3wt%、6wt%、9wt%或12wt%的香料微胶囊Ac2。还形成不含香料微胶囊的等效膜用于比较。在测试之前,将膜在23 $^{\circ}\text{C}$ 和35%RH下调理至少24小时。嗅觉性能测试与实例1相同执行。

[0244] 结果在下表3中示出。

[0245] 表3

性质	0%微胶 囊	3%微胶 囊	6%微胶 囊	9%微胶 囊	12%微 胶囊
测试温度 (°C)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
测试相对湿度 (%)	35.1	35.1	35.1	35.1	35.1
撕裂强度, 机器方向 (g/mil) n = 5	1344	1131	740	587	241
[0246] 拉伸强度, 机器方向 (N/mm ²) n = 5	31.2	27.7	24.1	21.4	17.0
在 10%下模量, 机器方向 (N/mm ²) n = 5	28.5	27.8	27.7	28.7	28.3
断裂伸长率, 机器方向 (%) n = 5	610.4	600.6	562.0	521.1	479.1
嗅觉性能等级, 湿润	0	3.25	3.40	2.50	3.00
嗅觉性能等级, 干燥摩擦前	0	1.00	1.20	1.00	1.10
嗅觉性能等级, 干燥摩擦后	0	1.10	0.90	1.80	2.60
[0247] 摩擦前/摩擦后差异	0	0.10	-0.3	0.80	1.5

[0248] 实例4-膜厚对机械性质的影响

[0249] 聚乙烯醇膜由在膜中具有相同尺寸分布和负载量的香料负载的微胶囊制成, 但膜厚度不同, 以便评定香料微胶囊包含物和膜厚度对膜机械性质和崩解/溶解性质的组合影响。膜制剂与上述实例1相同, 并且膜调理与上述实例3相同。通过公式校正的崩解时间 (s) = 崩解时间 (s) / (测量的膜厚/预期的标称膜厚)^{1.93} 获得校正的崩解时间。通过公式校正的溶解 (s) = 溶解时间 (s) / (测量的膜厚/预期的标称膜厚)^{1.83} 获得校正的溶解时间。结果在下表4中示出。

[0250] 表4

性质	标称 76 μm , 对照	标称 76 μm , Encap Ac2	标称 115 μm , Encap Ac2	标称 150 μm , Encap Ac2
测试温度 ($^{\circ}\text{C}$)	22.6	22.6	22.6	22.6
测试相对湿度 (%)	32.0	32.0	32.0	32.0
水分含量 (wt%) n = 3	6.82	5.94	6.06	5.15
撕裂强度, 机器方向 (g/mil) n = 5	1276	39	392	622
撕裂强度, 横向方向 (g/mil) n = 5	1250	34	310	693
厚度 (mil) n = 6	2.77	2.88	4.37	5.77
崩解, 10 $^{\circ}\text{C}$ 水 (s) n = 3	26.7	24.0	47.7	85.3
溶解, 10 $^{\circ}\text{C}$ 水 (s) n = 3	44.3	43.3	85.0	148.3
[0251] 校正崩解, 10 $^{\circ}\text{C}$ 水 (s) n = 3	31.2	25.9	50.5	92.1
校正溶解, 10 $^{\circ}\text{C}$ 水 (s) n = 3	51.4	46.7	89.8	159.5
拉伸强度, 机器方向 (N/mm^2) n = 5	36.5	19.1	21.8	25.1
在 10% 下模量, 机器方向 (N/mm^2) n = 5	31.6	26.9	24.3	25.1
断裂伸长率, 机器方向 (%) n = 5	656.6	525.5	594.5	670.7
断裂能, 机器方向 (J) n = 5	5.9	2.8	5.4	9.0
拉伸强度, 横向方向 (N/mm^2) n = 5	35.5	19.1	21.7	23.9
在 10% 下模量, 横向方向 (N/mm^2) n = 5	29.7	26.5	23.3	24.8
断裂伸长率, 横向方向 (%) n = 5	662.9	519.6	595.0	636.7
断裂能, 横向方向 (J) n = 5	5.7	2.9	5.4	8.3

[0252] 实例5-与其它香料微胶囊的比较

[0253] 实例5中使用的水溶性膜与实例1中所示的制剂相同,具有下面讨论的微胶囊组合物,其中微胶囊含量为香料微胶囊膜的重量的12wt%。香料微胶囊的平均直径尺寸(d_{50})为15 μm 。对于下面讨论的Encaps C,壳重量与香料微胶囊的平均直径的比率小于 $1\mu\text{m}^{-1}$,对于下面讨论的Encaps Ab小于 $0.7\mu\text{m}^{-1}$ 。

[0254] 与根据本公开的香料微胶囊(“Encaps Ab”,具有构型A)相比,制备含有0.5%当量的美国专利申请公开号2010/009893(“Encaps C”)中公开的香料微胶囊类型的浆料的水溶性膜。Encaps C壳为三元共聚物。多胺部分和亚烷基/亚烷氧基部分在Encaps C和Encaps Ab之间为常见的。然而,尽管Encaps C采用芳族多元醇交联剂,但Encaps Ab使用脲代替。

[0255] 将含有微胶囊的膜置于未加香料的液体清洁剂基料中(如上文第[0206]段中所述),并且根据实例1中所述的EU洗涤程序用3条棉毛巾洗涤,并且如实例1中所述进行线干燥。平行地,将香料微胶囊浆料单独(即,不在膜中)置于未加香料的液体清洁剂基料中,并且用3条棉毛巾洗涤,方式与香料微胶囊膜样品相同。如上所述,在小组试验中评价毛巾的嗅觉性能。结果在图4中示出,并且显示出香料微胶囊Ab(具有构型A)优于用于膜的香料微胶囊C。

[0256] 实例6-香料微胶囊合成

[0257] 根据以下方法制备氨基塑料微胶囊:

[0258] 1.在中等剪切混合下在水中加入和溶解聚合物稳定剂(ZeMac®E400,来自凡特鲁斯(Vertellus))。

[0259] 2. 将温度调节至 $35 \pm 2^\circ\text{C}$, 用NaOH将pH调节至 4.6 ± 2 , 然后加入羟烷基化三胺预缩合物(Luracol1 SD, 来自巴斯夫)、脲和香料组合物。

[0260] 3. 在中等至高剪切混合下乳化体系, 其中搅拌速度和混合器的几何形状定义为所需平均微胶囊尺寸范围(d50)和微胶囊尺寸分布(d90)的函数。

[0261] 4. 在75分钟的时段内将温度升至 $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 然后将反应在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持2小时15分钟。

[0262] 5. 在75分钟的时段内将温度升至 $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 然后将反应在 $88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下保持35分钟。加入第二部分羟烷基化三胺或三胺预缩合物和甲酸。

[0263] 6. 加入乙烯脲作为甲醛清除剂, 同时浆料仍然是热的(88°C), 并且然后搅拌10分钟。

[0264] 7. 将体系冷却至室温。

[0265] 8. 在溶液中加入Carbopol ETD 2561并且在129rpm下保持搅拌恒定1小时, 然后加入NaOH并且任选用甲酸调节pH在6至6.6的范围内。

[0266] 给出前面的描述仅是为了清楚理解, 并且不应该从中理解不必要的限制, 因为本发明范围内的修改对于本领域普通技术人员来说是显而易见的。

[0267] 虽然已结合含香料的微胶囊描述前述实施例, 但原则上本发明不限于此, 并且还涵盖包括除香料之外或除了香料之外的添加剂的微胶囊。

[0268] 在整个说明书中, 当组合物被描述为包括组分或材料时, 除非另有描述, 否则预期组合物还可基本上由所述组分或材料的任何组合组成或由其组成。同样地, 在将方法描述为包括特定步骤的情况下, 除非另有描述, 否则预期所述方法也可基本上由所述步骤的任何组合组成或由其组成。本文中说明性地公开的本发明可在不存在本文未具体公开的任何要素或步骤的情况下适当实践。

[0269] 本文公开的方法的实践及其各个步骤可手动和/或借助于电子设备或由电子设备提供的自动化来执行。尽管已参考特定实施例描述过程, 但是本领域普通技术人员将容易理解, 可使用执行与方法相关联的动作的其它方式。举例来说, 除非另有描述, 否则可在不脱离方法的范围或精神的情况下改变各种步骤的顺序。此外, 一些单独的步骤可组合、省略或进一步细分为额外的步骤。

[0270] 本文引用的所有专利、出版物和参考文献均以引用的方式全部并入本文。在本公开与所结合的专利、出版物和参考文献之间存在冲突的情况下, 应当控制本公开。

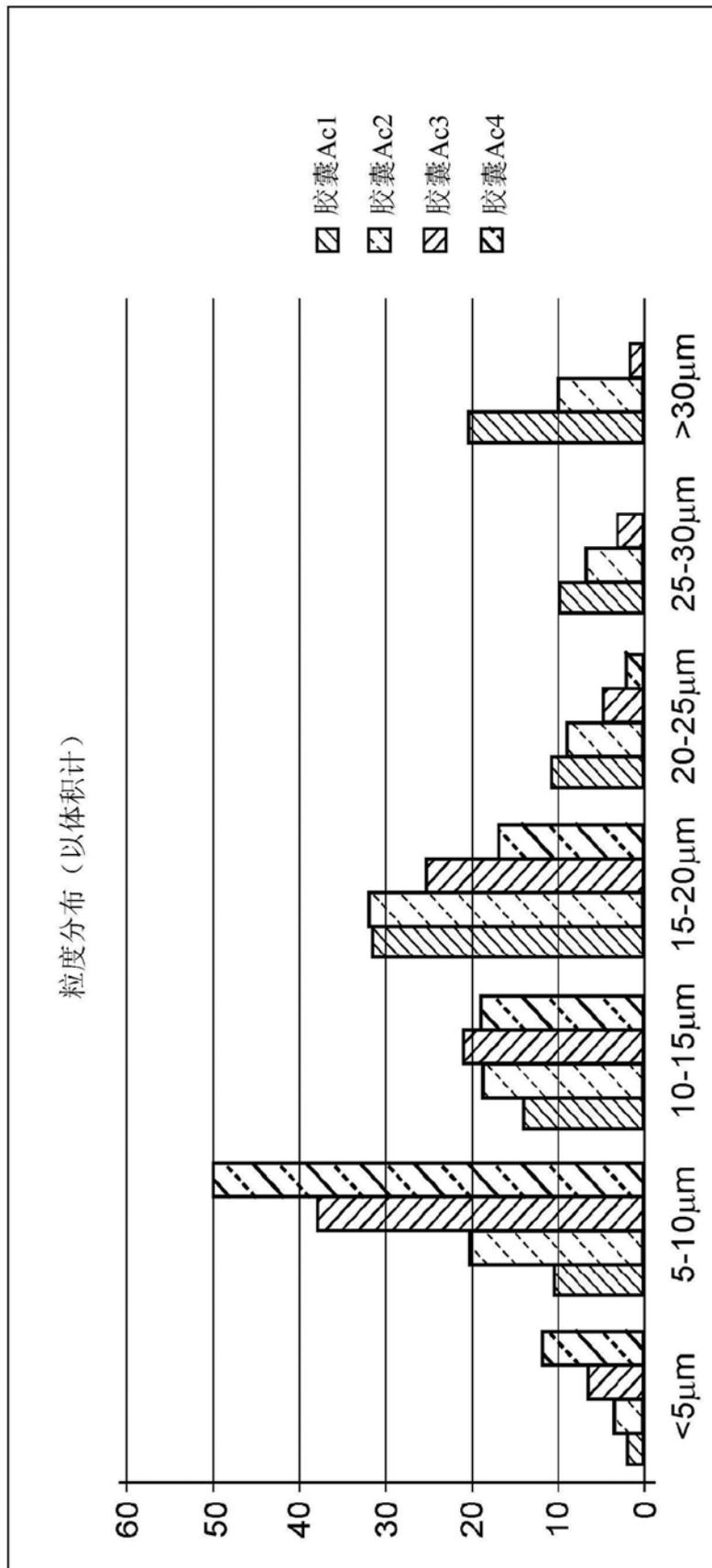


图1

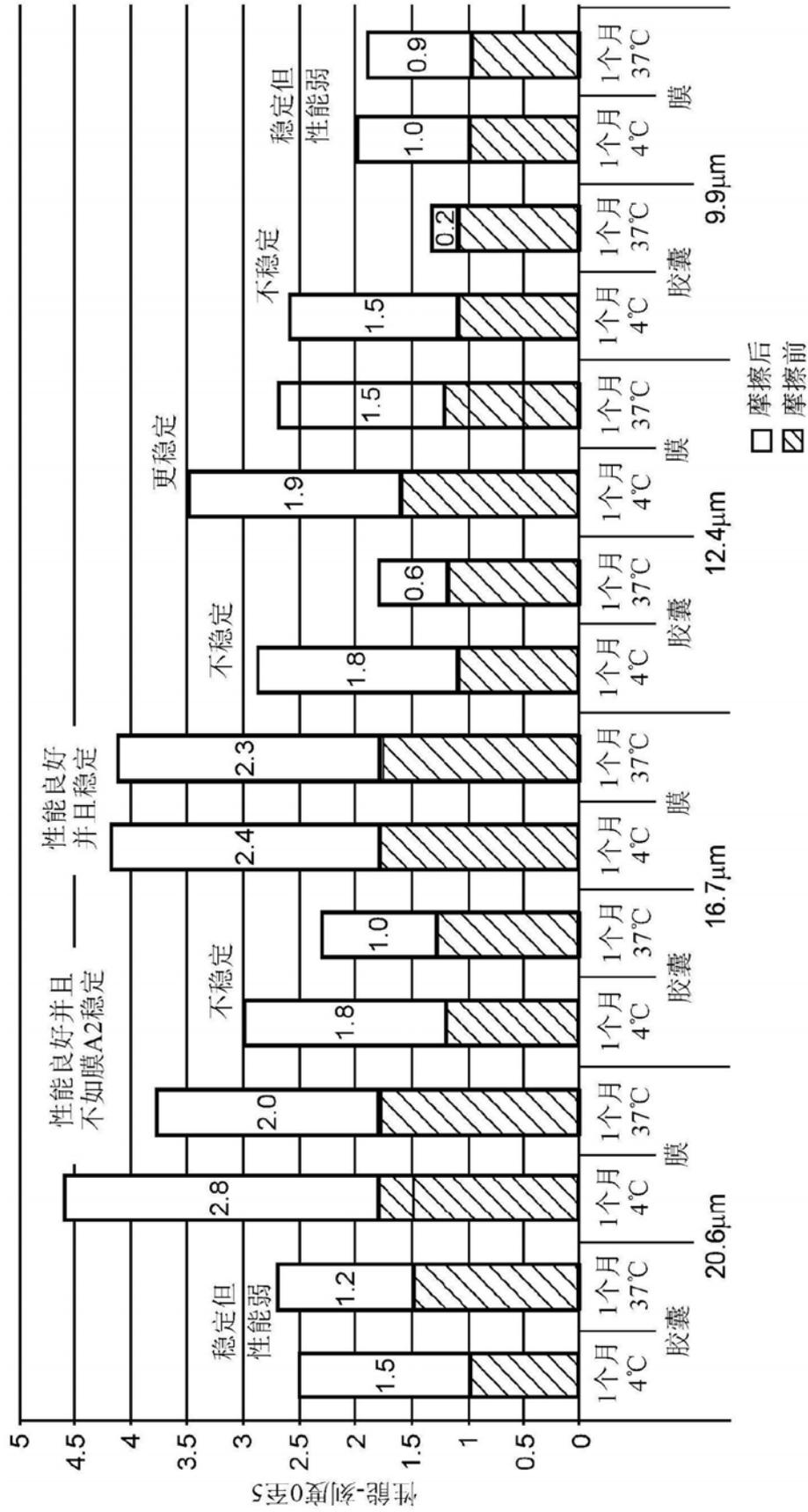


图2

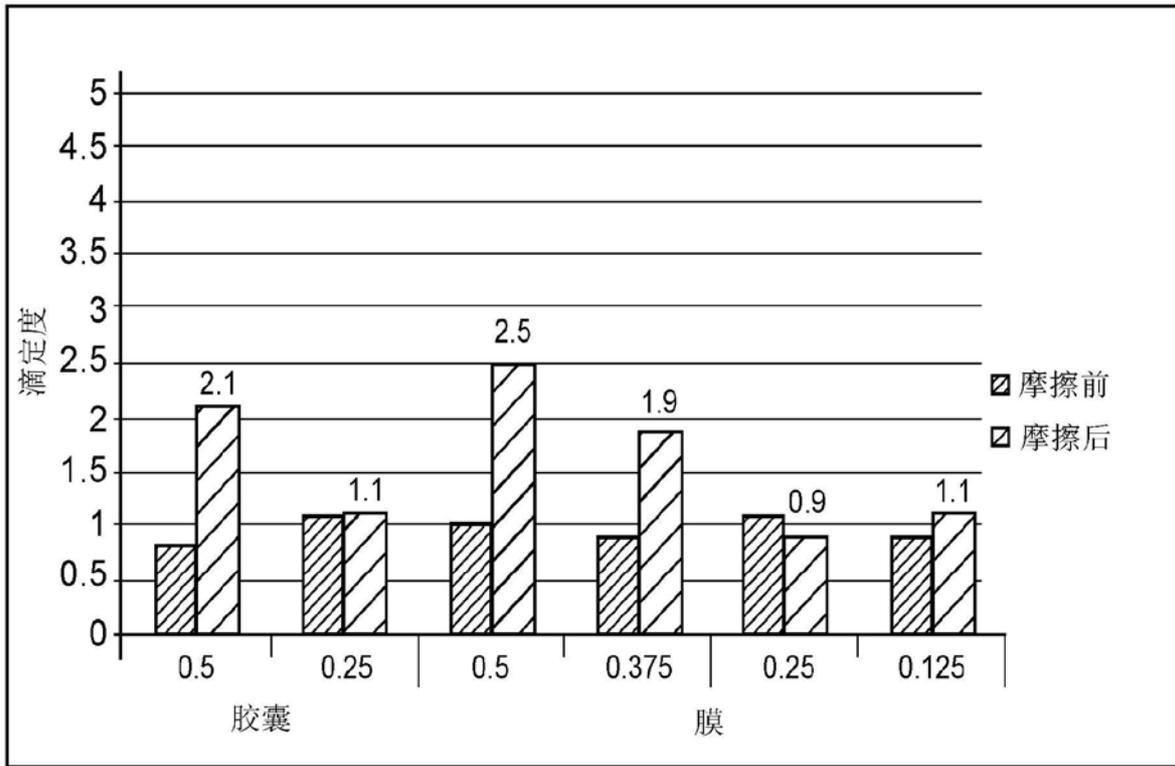


图3

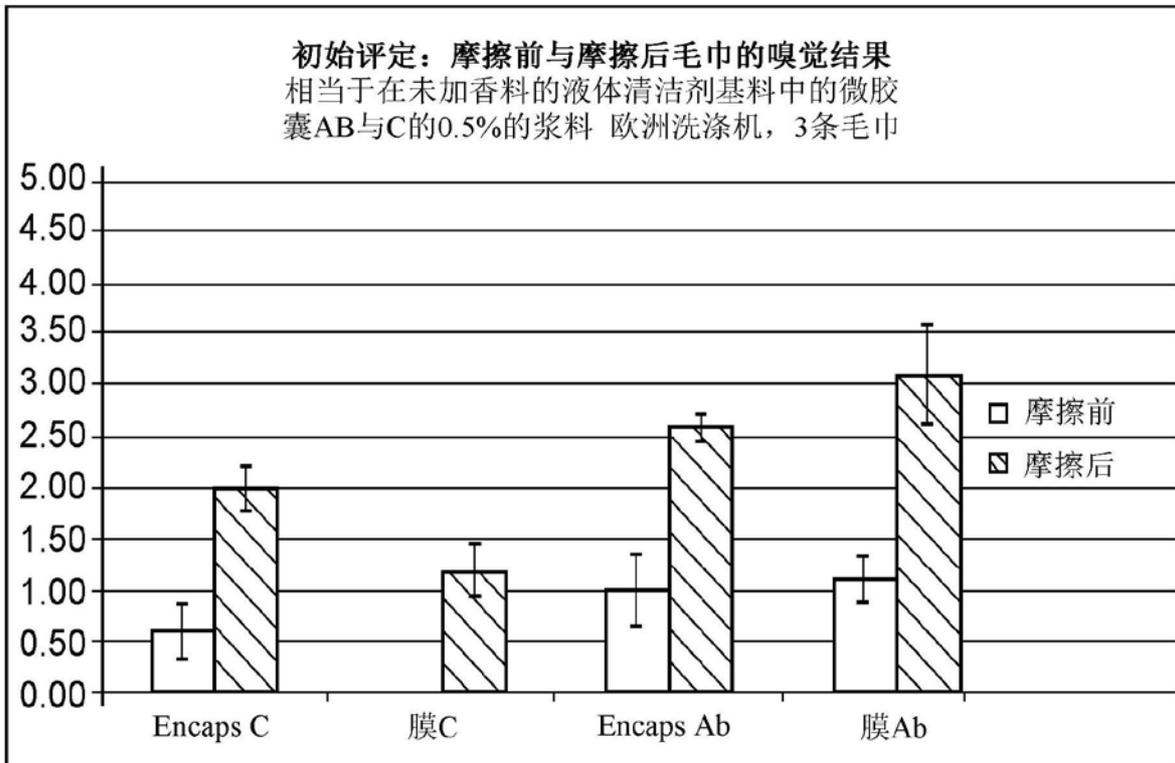


图4