



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560398 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410553503. 1

C11D 9/44(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 10. 17

B01J 13/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

D06M 15/11(2006. 01)

14/057, 127 2013. 10. 18 US

D06M 23/12(2006. 01)

D06M 13/00(2006. 01)

(71) 申请人 国际香料和香精公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 Y·雷 M·V·伊姆佩里亚莱

L·M·波普尔韦尔

F·普林戈苏珊托 R·金卡雷利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沈端

(51) Int. Cl.

C11B 9/02(2006. 01)

A61K 8/11(2006. 01)

A61K 8/73(2006. 01)

A61Q 15/00(2006. 01)

A61Q 5/02(2006. 01)

A61Q 5/12(2006. 01)

A61Q 19/10(2006. 01)

A61Q 11/00(2006. 01)

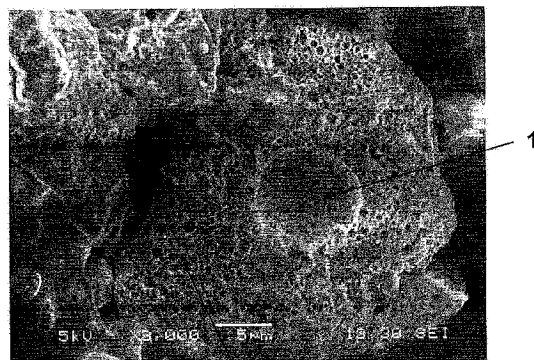
权利要求书3页 说明书22页 附图4页

(54) 发明名称

杂合芳香包封制剂及其使用方法

(57) 摘要

本发明提供一种杂合包封制剂,通过混合淀粉/芳香乳液与内核-外壳胶囊悬浮液获得,并提供所述制剂用于个人护理产品、美容护养产品、织物护理产品、家用护理产品、个人卫生产品、口腔护理产品的方法,和通过水分、剪切或其组合来释放所包封芳香物质的方法。



2

1. 一种杂合包封制剂,其获得方法包括:
 - (a) 制备淀粉水溶液;
 - (b) 制备含有活性材料的油相;
 - (c) 乳化所述油相和淀粉水溶液以得到乳液;
 - (d) 将所述乳液与内核-外壳胶囊悬浮液混合;以及
 - (e) 喷雾干燥所述混合物以得到杂合包封制剂。
2. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述淀粉水溶液还包含麦芽糖、蔗糖、麦芽糊精或其组合。
3. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述油相还包含甘油单酯、卵磷脂或其组合。
4. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述活性材料是芳香油。
5. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述内核-外壳胶囊悬浮液包含溶胶-凝胶胶囊、水凝胶胶囊、聚脲胶囊、氨基塑料、明胶胶囊、尿素-甲醛胶囊或三聚氰胺-甲醛胶囊。
6. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述内核-外壳胶囊包封活性材料。
7. 如权利要求 6 所述的杂合包封制剂,其中所述活性材料是芳香油。
8. 如权利要求 6 所述的杂合包封制剂,其中所述乳液中的活性材料和所述内核-外壳胶囊中的活性材料相同。
9. 如权利要求 6 所述的杂合包封制剂,其中所述乳液中的活性材料和所述内核-外壳胶囊中的活性材料不同。
10. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述内核-外壳胶囊悬浮液包含非离子聚合物、阳离子聚合物、阴离子聚合物、阴离子表面活性剂,或其组合。
11. 如权利要求 10 所述的杂合包封制剂,其中所述非离子聚合物是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷,或其组合。
12. 如权利要求 10 所述的杂合包封制剂,其中所述阳离子聚合物是聚季铵-11、聚季铵-6、聚季铵-47,或其组合。
13. 如权利要求 10 所述的杂合包封制剂,其中所述阴离子聚合物是聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、透明质酸、藻酸钠、羧甲基纤维素钠,或其组合。
14. 如权利要求 10 所述的杂合包封制剂,其中所述阴离子表面活性剂是月桂醇聚醚硫酸钠,磷酸和乙氧基化美容级油酰醇的复合酯,或其组合。
15. 如权利要求 1 所述的杂合包封制剂,其中所述淀粉/内核-外壳胶囊的比例在 10/90 ~ 90/10 范围内。
16. 一种个人护理产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
17. 如权利要求 16 所述的个人护理产品,其中所述产品是气溶胶止汗剂、止汗棒、滚抹止汗剂、乳液喷涂止汗剂、透明乳状止汗棒、软性固体止汗剂、乳液滚抹止汗剂、透明乳状止汗棒、不透明乳状止汗棒、透明胶状止汗剂、透明除臭棒或除臭喷剂。
18. 如权利要求 16 所述的个人护理产品,其中所述产品是香波、护发素、冲洗型护发剂、毛发清新剂、沐浴露或皂类。

19. 一种美容护养产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
20. 如权利要求 19 所述的美容护养产品,其中所述产品是精细芳香品或淡香水产品。
21. 一种织物护理产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
22. 如权利要求 21 所述的织物护理产品,其中所述产品是淋洗调理剂、液体去污剂或粉末去污剂。
23. 一种家用护理产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
24. 如权利要求 23 所述的家用护理产品,其中所述产品是万能清洁剂或织物清新剂。
25. 一种个人卫生产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
26. 如权利要求 25 所述的个人卫生产品,其中所述产品是手部消毒剂。
27. 一种口腔护理产品,包含如权利要求 1 所述的杂合包封制剂。
28. 如权利要求 27 所述的口腔产品,其中所述产品是牙粉。
29. 一种通过水分、剪切或其组合来释放被包封芳香物质的方法,其包括:
 - (a) 将第一芳香物质包封在内核-外壳胶囊中,
 - (b) 混合所述内核-外壳包封的芳香物质与芳香乳液以得到杂合包封制剂,所述芳香乳液含有第二芳香物质和淀粉,
 - (c) 喷雾干燥所述杂合包封制剂,
 - (d) 将所述干燥的杂合芳香包封制剂纳入消费品基料中以形成消费品,
 - (e) 将所述消费品施用于表面,以及
 - (f) 将所述表面暴露于水分、剪切或其组合,从而使得所包封的芳香物质被释放。
30. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述芳香乳液还包含麦芽糖、蔗糖、麦芽糊精或其组合。
31. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述芳香乳液还包含甘油单酯、卵磷脂或其组合。
32. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述内核-外壳胶囊包含溶胶-凝胶胶囊、水凝胶胶囊、聚脲胶囊、氨基塑料、明胶胶囊、尿素-甲醛胶囊或三聚氰胺-甲醛胶囊。
33. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述内核-外壳胶囊包含非离子聚合物、阳离子聚合物、阴离子聚合物、阴离子表面活性剂,或其组合。
34. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述非离子聚合物是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷,或其组合。
35. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述阳离子聚合物是聚季铵-11、聚季铵-6、聚季铵-47,或其组合。
36. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述阴离子聚合物是聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、透明质酸、藻酸钠、羧甲基纤维素钠,或其组合。
37. 如权利要求 33 所述的方法,其中所述阴离子表面活性剂是月桂醇聚醚硫酸钠,磷酸和乙氧基化美容级油酰醇的复合酯,或其组合。
38. 如权利要求 29 所述的方法,其特征在于,所述第一芳香物质和第二芳香物质是相同的。
39. 如权利要求 29 所述的方法,其特征在于,所述第一芳香物质和第二芳香物质是不

同的。

40. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述淀粉 / 内核 - 外壳胶囊的比例在 10/90 ~ 90/10 范围内。

杂合芳香包封制剂及其使用方法

[0001] 简介

[0002] 本申请是 2012 年 3 月 16 日提交的美国申请号 13/422,090 和 2010 年 6 月 4 日提交的美国申请号 12/793,911 的部分继续申请,美国申请号 13/422,090 请求了 2011 年 3 月 18 日提交的美国临时申请号 61/453,977 的优先权,美国申请号 12/793,911 是 2008 年 12 月 4 日提交的美国申请号 12/328,340(已撤回)的部分继续申请,前述申请的内容通过引用全文纳入本申请。

背景技术

[0003] 喷雾干燥是香料(flavor)和芳香物质(fragrance)包封的熟知技术。喷雾干燥产品通常由喷入干燥室的乳液制得。多个乳液参数影响喷雾干燥胶囊的品质。例如,为了获得相对小滴径的喷雾干燥产品,乳液优选在喷雾干燥过程期间保持稳定,该过程可从几分钟到数小时不等。当旨在包封大量香料或芳香物质时,乳液中液滴大小的稳定性更为重要且难以实现。

[0004] 在某些情况中,具有表面活性性质的生物聚合物如阿拉伯胶、淀粉、纤维素、明胶、藻酸盐,甚或蛋白质如白蛋白或 β -球蛋白被用作乳化剂。例如,US2009/0253612 记载了用于香料或芳香物质的喷雾干燥包封工艺,包括干燥水性乳液,乳液含有待包封的油、改性淀粉和磷酸盐。此外,美国专利号 5,176,903 公开了含有微胶囊的止汗剂/除臭剂,其中芳香油和酯被食用淀粉和多糖组合物包封。

发明内容

[0005] 本发明是杂合包封制剂,其获得方法包括以下步骤:制备淀粉水溶液;制备含有活性材料的油相;将所述油相和淀粉水溶液乳化以获得乳液;将乳液与内核-外壳(core-shell)胶囊悬浮液混合;并喷雾干燥所述混合物以获得杂合包封制剂。在一些实施方式中,淀粉水溶液还(可选地)包括麦芽糖、蔗糖、麦芽糊精,或其组合。在其它实施方式中,油相可选包括甘油单酯、卵磷脂,或其组合。在另一些实施方式中,所述活性材料是芳香油。在另一些实施方式中,所述内核-外壳胶囊悬浮液包括溶胶-凝胶(sol-gel)胶囊,水凝胶胶囊,聚脲胶囊,氨基塑料胶囊,明胶胶囊,脲-甲醛胶囊或三聚氰胺-甲醛胶囊,其包封活性材料如芳香油。在一些实施方式中,所述内核-外壳胶囊悬浮液包括非离子聚合物(例如,聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷,聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷,或其组合),阳离子聚合物(例如,聚季铵-6,聚季铵-11,聚季铵-47,或其组合),阴离子聚合物(例如,聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、透明质酸、藻酸钠、羧甲基纤维素钠,或其组合),阴离子表面活性剂(例如,月桂醇聚醚硫酸钠、磷酸和乙氧基化美容级油酰醇的复合酯,或其组合),或其组合。在其它实施方式中,淀粉/内核-外壳胶囊的比例范围在 10/90 ~ 90/10(以干重计)。还提供含有所述杂合包封制剂的个人护理产品(例如,气溶胶止汗剂、止汗棒、滚抹止汗剂、乳液喷涂止汗剂、透明乳状止汗棒、软性固体止汗剂、乳液滚抹止汗剂、透明乳状止汗棒、不透明乳状止汗棒、透明胶

状止汗剂、透明除臭棒或除臭喷剂、香波、护发素、冲洗型护发剂 (hair rinse)、毛发清新剂 (hair refresher)、沐浴露、皂类), 美容护养产品 (例如, 精细芳香品或淡香水 (Eau de Toilettes) 产品); 织物护理产品 (例如, 淋洗调理剂、液体去污剂或粉末去污剂), 家用护理产品 (例如, 万能清洁剂或织物清新剂), 个人卫生产品 (例如, 手部消毒剂) 或口腔护理产品 (例如, 牙粉), 以及通过水分、剪切或其组合释放所包封芳香物质的方法。

[0006] 附图简要说明

[0007] 图 1 显示用淀粉制得芳香物质包封物的 SEM 显微图。1, 中央的特征性气袋; 2, 油滴中留下的小洞 (孔)。

[0008] 图 2 显示根据本发明方法制得的芳香物质包封物的 SEM 显微图。1, 中央的特征性气袋; 3, 埋入 SD 的胶囊留下的较大孔 (1-5 μm)。

[0009] 图 3 显示止汗棒基料中按本发明所述方法制得的芳香物质包封物 (测试: 以 0.75% NOE 包封的油) 与纯芳香物质 (0.75% 芳香物质) 相比的感官表现, 由水分 (湿气) 引发释放。

[0010] 图 4 显示止汗棒基料中按本发明所述方法制得的芳香物质包封物 (测试: 以 0.75% NOE 包封的油) 与纯芳香物质 (0.75% 芳香物质) 相比的感官表现, 由剪切 (摩擦) 引发释放。

[0011] 图 5 显示在止汗棒基料中本发明的芳香物质包封物 (测试: 1.75 纯芳香物质 + 以 0.75% NOE 包封的油) 与纯芳香物质 (1.75% 芳香物质) 相比的持续和引发的释放表现。* 置信水平 90% CI 或更高。N = 31。

[0012] 图 6 显示在止汗气溶胶基料中本发明的芳香物质包封物 (测试: 1.0% 纯芳香物质 + 以 0.3% NOE 包封的油) 与纯芳香物质 (1.0% 芳香物质) 相比的持续和引发的释放表现。* 置信水平 90% CI 或更高。

[0013] 图 7 显示杂合芳香物质包封物样品 (以 0.75% NOE 包封的油) 在室温 (RT) 和 40°C 储存 4、8 或 13 周的稳定性。

[0014] 发明详述

[0015] 经常需要控制香味或香料释放出消费品, 当需要含香味或含香料消费品在特定的“魔力时刻”在各种用户环境下产生消费者可感受的益处时尤其如此。本发明考虑能提供所包封材料的可变且多级释放的杂合包封制剂。被包封活性材料如芳香物质的释放可由水分或剪切引发以提供多级释放曲线。所述杂合制剂适合多种个人应用, 包括但不限于止汗和除臭产品。

[0016] 因此, 本发明是杂合包封制剂, 其如下获得: 制备淀粉水溶液; 制备含有活性材料的油相; 将所述油相和淀粉水溶液乳化以获得乳液; 将乳液与内核-外壳胶囊悬浮液混合; 并喷雾干燥所述混合物。根据本发明, 水溶液意在表示溶剂为水的溶液。本领域已知, 淀粉是由大量葡萄糖单元通过糖苷键相连构成的碳水化合物。本发明的淀粉可获自种子、根或块茎, 通过湿法研磨、洗出、过筛和干燥获得。淀粉主要获自玉米、小麦和马铃薯, 并以较低程度获自如稻米、甘薯、西米椰子和绿豆。淀粉可以是未改性或经化学改性以使淀粉在加工或储存中经常遭遇的条件下起作用, 这些条件如高热度、高剪切、低 pH、氧化、冷冻/解冻和冷却。此类修饰包括但不限于酸处理、碱处理、漂白、氧化、酶处理、乙酰化、磷酸化, 或其组合。典型的改性淀粉包括阳离子淀粉、羟乙基淀粉和羧甲基化淀粉。在特定实施方式

中,淀粉为改性淀粉。示例性的改性淀粉包括但不限于 CAPSUL、CAPSUL FP、HI-CAP IMF、HI-CAP 100 等等。在一些实施方式中,淀粉水溶液还(可选地)包括麦芽糖、蔗糖、麦芽糊精,或其组合。在另一种实施方式中,淀粉水溶液还可选包括纤维素醚如 METHOCEL。

[0017] 本发明的油相意在包括油可溶性成分。油相可仅由活性材料(例如,芳香油)本身组成,或可包括其它成分如表面活性剂或乳化剂。在一种实施方式中,油相包括活性材料联同甘油单酯、卵磷脂或其组合。在某些实施方式中,活性材料是芳香油、精油、植物提取物或其混合物,如本文所述。

[0018] 在一些实施方式中,活性材料也包封在内核-外壳胶囊内。在某些实施方式中,活性材料是芳香油、精油、植物提取物或其混合物,如本文所述。就此而言,杂合包封制剂可包括第一芳香物质(包封在内核-外壳胶囊内)和第二芳香物质(存在于油相内)。在一些实施方式中,第一和第二芳香物质相同。在其它实施方式中,第一和第二芳香物质不同。

[0019] 根据本发明,本发明制剂中使用的淀粉/内核-外壳胶囊的比例在 10/90~90/10 范围内(按干重计,如实施例中所提供)。在某些实施方式中,淀粉/内核-外壳胶囊的比例是 10/90、20/80、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20 或 90/10。

[0020] 考虑到由水分或剪切引发的所包封活性材料的可变和多级释放,本发明还提供由水分、剪切或其组合释放所包封芳香物质的方法,通过将第一芳香物质包封在内核-外壳胶囊内,将内核-外壳包封的芳香物质与含有第二芳香物质和淀粉的芳香乳液混合以获得杂合芳香包封制剂,喷雾干燥所述杂合芳香包封制剂,将所述杂合芳香包封制剂纳入消费品基料中以获得消费品,应用含有杂合芳香包封制剂的所述消费品至表面,并使所述表面接触水分、剪切或其组合,使得所包封的芳香物质释放。在一些实施方式中,被包封的材料分两级释放。在一种实施方式中,被包封的材料先由水分释放再通过剪切释放。在第二种实施方式中,被包封的材料先由剪切释放再通过水分释放。香料包封物可根据环境和应用需要通过水分活化或剪切力提供香料的立即释放。它还能使所包封的芳香成分通过剪切在不同时间点释放。因此,本发明提供一种系统,该系统能够通过改变释放机制在不同的消费者所需“魔力时刻”来给出香味益处,并在多种应用环境下的不同应用点给出释放。

[0021] 内核-外壳包封系统。活性材料如芳香物质的包封为本领域已知,参见例如美国专利号 2,800,457、3,870,542、3,516,941、3,415,758、3,041,288、5,112,688、6,329,057 和 6,261,483。成壁材料包括聚氨酯、聚硅氧烷、聚脲、聚酰胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚酞、聚烯烃、聚砜、多糖、蛋白质、聚交酯(PLA)、聚乙交酯(PGA)、聚原酸酯、聚磷腈、硅酮、脂质、改性纤维素、胶、聚苯乙烯和聚酯或这些材料的组合。其它功能性的聚合材料有乙烯马来酸酐共聚物、苯乙烯马来酸酐共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物和丙交酯乙交酯共聚物。衍生自藻酸、几丁质、胶原、葡聚糖、明胶和淀粉的生物聚合物也可用作包封材料。此外,微胶囊可通过明胶的简单或复合凝聚来制得。优选的包封聚合物包括形成自异氰酸酯、丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物、水凝胶单体、溶胶-凝胶前体、明胶、三聚氰胺-甲醛或脲-甲醛缩合物的那些聚合物,以及简单类型的氨基塑料。

[0022] 氨基塑料。氨基塑料包封所用的代表性工艺公开在美国专利号 3,516,941,但了解到可以对材料和工艺步骤有多种改变。明胶包封所用的代表性工艺公开在美国专利号 2,800,457,但了解到可以对材料和工艺步骤有多种改变。在美国专利号 4,145,184 和 5,112,688 中分别结合用于消费品的芳香物质包封讨论了这两种工艺。本领域熟知聚合物

系统,它们的非限制性示例包括 GB GB2006709A 公开的氨基塑料胶囊和包封颗粒;美国专利号 4,396,670 公开的带壁微胶囊的生成,包括苯乙烯-马来酸酐与三聚氰胺-甲醛预缩合物反应;美国专利号 5,089,339 公开的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物,与三聚氰胺-甲醛树脂交联;美国专利号 5,401,577 公开的由阳离子三聚氰胺-甲醛缩合物组成的胶囊;美国专利号 3,074,845 公开的三聚氰胺甲醛微包封;EP 0 158 449 A1 公开的酰胺-醛树脂原位聚合胶囊;美国专利号 5,204,185 公开的醚化脲-甲醛聚合物;美国专利号 4,525,520 公开的三聚氰胺-甲醛微包封;美国专利号 5,011,634 公开交联油溶性三聚氰胺-甲醛预缩合物;美国专利号 5,013,473 公开的胶囊壁材料,由阳离子和阴离子三聚氰胺-甲醛预缩合物的复合物形成随后交联;美国专利号 3,516,941 公开的由加成聚合物形成的聚合外壳,如缩合聚合物、酚醛、脲醛或丙烯酸聚合物;EP 0 443 428 A2 公开的脲-甲醛胶囊;GB 2 062 570 A 公开的三聚氰胺-甲醛化学品;和美国专利号 4,001,140 公开的由苯乙烯磺酸的酸或盐形式的聚合物或共聚物组成的胶囊,和交联有三聚氰胺-甲醛的胶囊。

[0023] 脲-甲醛和三聚氰胺-甲醛胶囊。脲-甲醛和三聚氰胺-甲醛预缩合物微胶囊壳壁前体是通过脲或三聚氰胺与甲醛反应制得,反应中三聚氰胺或脲与甲醛的摩尔比在约 10:1 ~ 约 1:6 范围内,优选约 1:2 ~ 约 1:5。对实施本发明的目的而言,所得材料的分子量在 156 ~ 3000 范围内。所得材料可就此作为交联剂用于前述经取代或未取代的丙烯酸聚合物或共聚物,或可与 C₁-C₆ 烷醇如甲醇、乙醇、2-丙醇、3-丙醇、1-丁醇、1-戊醇或 1-己醇进一步反应从而形成部分醚,其中三聚氰胺/脲:甲醛:烷醇的摩尔比在 1:(0.1-6):(0.1-6) 范围内。所得含有醚部分的产品可就此作为交联剂用于前述经取代或未取代的丙烯酸聚合物或共聚物,或可自体缩合形成二聚体、三聚体和/或四聚体,后者可作为交联剂用于前述经取代或未取代的丙烯酸聚合物或共聚物。形成此类三聚氰胺-甲醛和脲-甲醛预缩合物的方法描述于美国专利号 3,516,846、美国专利号 6,261,483 和 Lee 等 (2002) *J. Microencapsulation* 19:559-569。

[0024] 可用于实施本发明的脲-甲醛预缩合物的示例有 URAC 180 和 URAC 186,它们是特拉华州威尔明顿 (Wilmington, Del.) 的 Cytec 技术公司 (Cytec Technology Corp.) 的商标。可用于实施本发明的三聚氰胺-甲醛预缩合物的示例有 CYMEL U-60、CYMEL U-64 和 CYMEL U-65,它们是特拉华州威尔明顿的 Cytec 技术公司的商标。对于交联所述经取代或未取代的丙烯酸聚合物或共聚物,优选作为预缩合物使用。在本发明实施中,脲-甲醛预缩合物/三聚氰胺-甲醛预缩合物对经取代/未取代的丙烯酸聚合物/共聚物的摩尔比在约 9:1 ~ 约 1:9 范围内,优选约 5:1 ~ 约 1:5 且最优选约 2:1 ~ 约 1:2。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,微胶囊具有由伯胺和/或仲胺反应基团或其混合物组成的聚合物且也可使用交联剂。参见 US 2006/0248665。胺聚合物可具有伯胺和/或仲胺官能性且可以是天然或合成来源的。天然来源的含胺聚合物通常有蛋白质如明胶和白蛋白以及一些多糖。合成的胺聚合物包括不同程度的经水解聚乙烯甲酰胺、聚乙烯胺、聚烯丙基胺和具有伯胺和仲胺侧基的其它合成聚合物。合适的胺聚合物的示例有可获自 BASF 公司的 LUPAMIN 系列聚乙烯甲酰胺。这些材料的分子量可在 10,000 ~ 1,000,000 范围。

[0026] 脲-甲醛或三聚氰胺-甲醛胶囊也可包含能结合游离甲醛的甲醛清除剂。当胶囊是用于水性介质时,甲醛清除剂如亚硫酸钠、三聚氰胺、甘氨酸和二胍羰是合适的。当胶囊旨在用于具有低 pH 的产品如织物护理调理剂时,甲醛清除剂优选选自 β 二酮如 β -酮酯,

或选自 1, 3- 二醇如丙二醇。优选的 β - 酮酯包括烷基 - 丙二酸酯, 烷基乙酰乙酸酯和聚乙烯醇乙酰乙酸酯。

[0027] 聚脲胶囊。聚脲胶囊也是本领域熟知的。例如, 异氰酸酯基胶囊壁技术公开在 WO 2004/054362 ;EP 0 148149 ;EP 0 017 409 B1 ;美国专利号 4, 417, 916、美国专利号 4, 124, 526、美国专利号 5, 583, 090、美国专利号 6, 566, 306、美国专利号 6, 730, 635、WO 90/08468、WO 92/13450、美国专利号 4, 681, 806、美国专利号 4, 285, 720 和美国专利号 6, 340, 653。

[0028] 适用于本发明的异氰酸酯包括例如 :1, 5- 萘二异氰酸酯, 4, 4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MOI), 氢化 MDI (H12MDI), 苯二甲撑二异氰酸酯 (XDI), 四甲基二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI), 4, 4'- 二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯, 二和四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯, 4, 4'- 二苄基二异氰酸酯, 1, 3- 亚苯基二异氰酸酯, 1, 4- 亚苯基二异氰酸酯, 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的异构体, 可选在混合物中, 1- 甲基 -2, 4- 二异氰酸基环己烷, 1, 6- 二异氰酸基 -2, 2, 4- 三甲基己烷, 1, 6- 二异氰酸基 -2, 4, 4- 三甲基己烷, 1- 异氰酸基甲基 -3- 异氰酸基 -1, 5, 5- 三甲基环己烷, 氯化物和溴化二异氰酸酯, 含磷二异氰酸酯, 4, 4'- 二异氰酸基苯基全氟乙烷, 四甲氧基丁烷 1, 4- 二异氰酸酯, 丁烷 1, 4- 二异氰酸酯, 己烷 1, 6- 二异氰酸酯 (HDI), 二环己基甲烷二异氰酸酯, 环己烷 1, 4- 二异氰酸酯, 乙烯二异氰酸酯, 邻苯二甲酸二异氰酸基乙基醚, 还有含反应性氢原子的多异氰酸酯, 例如 1- 氯甲基苯基 2, 4- 二异氰酸酯, 1- 溴甲基苯基 2, 6- 二异氰酸酯, 和 3, 3- 二氯甲基醚 4, 4'- 二苯基二异氰酸酯。含硫的多异氰酸酯通过例如 1, 6- 己二异氰酸酯与硫二甘醇或二羟二己基硫化物反应获得。其它合适的二异氰酸酯有三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1, 4- 二异氰酸基丁烷、1, 2- 二异氰酸基十二烷和二聚体脂肪酸二异氰酸酯。

[0029] 为促进壁形成, 聚脲胶囊还可包括交联剂, 如胺或醇。特定用途的胺的示例包括胍胺 / 盐, 两性胺, 二胺或其组合。

[0030] 水溶性二胺是本发明可用的一类胺, 因为水相中通常存在胺。这些胺的一类为如下类型 :

[0031] $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$,

[0032] 其中 $n \geq 1$ 。当 n 为 1 时, 胺为二胺、乙二胺。当 n 为 2 时, 胺为丙二胺, 以此类推。这一类型的示例性胺包括但不限于 :乙二胺、1, 3- 丙二胺、1, 4- 丁二胺、己二胺、六亚甲基二胺和五亚乙基六胺。在本发明的特定实施方式中, 优选 n 为 6, 所述胺为六亚甲基二胺。

[0033] 官能度大于 2 但小于 3 且能在壳壁中提供一定程度交联的胺是下述类型的多亚烷基 (polyalkylene) 多胺 :

[0034]

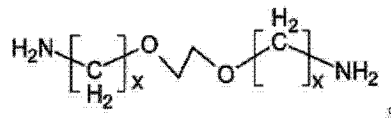


[0035] 其中 R 等于氢或 $-\text{CH}_3$, m 是 1-5 且 n 是 1-5, 例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等等。这一类型的示例性胺包括但不限于二亚乙基三胺、双 (3- 氨基丙基) 胺、双 (六亚甲基) 三胺。

[0036] 可用于本发明的另一类胺是聚醚胺。它们含有伯胺基团连接在聚醚骨架末端。聚醚骨架通常基于环氧丙烷 (PO)、环氧乙烷 (EO) 或混合的 PO/EO。基于其核心结构, 醚胺可

以是单胺、二胺或三胺。一种示例为：

[0037]



[0038] 示例性的聚醚胺包括 2,2'-亚乙基二氧)双(二乙胺)和 4,7,10-三氧杂-1,13-十三烷二胺。

[0039] 其它合适的胺包括但不限于：三(2-氨基乙基)胺,三亚乙基四胺,N,N'-双(3-氨基丙基)-1,3-丙烷二胺,四亚乙基五胺,1,2-二氨基丙烷,N,N,N',N'-四(2-羟乙基)乙二胺,N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺,支链聚乙烯亚胺,2,4-二氨基-6-羟基嘧啶和 2,4,6-三氨基嘧啶。

[0040] 两性胺,即能作为酸以及作为碱来反应的胺,是可用于本发明的另一类胺。示例性的两性胺包括蛋白质和氨基酸如明胶、L-赖氨酸、L-精氨酸、L-赖氨酸单盐酸盐、精氨酸单盐酸盐和鸟氨酸单盐酸盐。

[0041] 胍胺和胍盐是可用于本发明的又一类胺。示例性的胍胺和胍盐包括但不限于 1,3-二氨基胍单盐酸盐,1,1-二甲基二胍盐酸盐,碳酸胍和盐酸胍。

[0042] 胺的市售可得示例包括 JEFFAMINE EDR-148(其中 $x = 2$), JEFFAMINE EDR-176(其中 $x = 3$)(来自 Huntsman 公司)。其它聚醚胺包括 JEFFAMINE ED 系列和 JEFFAMINE TRIAMINES。

[0043] 用作交联剂的醇通常具有至少两个亲核中心。示例性的醇包括但不限于乙二醇、己二醇、季戊四醇、葡萄糖、山梨糖醇和 2-氨基乙醇。

[0044] 水凝胶胶囊。水凝胶胶囊可用双或多官能性乙烯基单体制得,所述单体包括但不限于：甲基丙烯酸烯丙酯,二甲基丙烯酸三甘醇酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,二甲基丙烯酸二乙二醇酯,脂族或芳族氨酯二丙烯酸酯,双官能性氨酯丙烯酸酯,乙氧化脂族双官能性氨酯甲基丙烯酸酯,脂族或芳族氨酯二甲基丙烯酸酯,环氧化物丙烯酸酯,环氧化物甲基丙烯酸酯,四甘醇二甲基丙烯酸酯,聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,1,3-丁二醇二丙烯酸酯,1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇二丙烯酸酯,二甘醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯,新戊二醇二丙烯酸酯,聚乙二醇二丙烯酸酯,四甘醇二丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯,乙氧化双酚二丙烯酸酯,乙氧化双酚二甲基丙烯酸酯,二丙二醇二丙烯酸酯,烷氧化己二醇二丙烯酸酯,烷氧化环己烷二甲醇二丙烯酸酯,丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,丙氧化甘油三丙烯酸酯,二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯,二季戊四醇五丙烯酸酯,乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯,或其组合。

[0045] 水凝胶胶囊可通过常规方法制备,使用引发剂如偶氮二异丁腈(AIBN)、过硫酸钠和过氧化苯甲酰。此外,可在制备水凝胶胶囊过程中加入乳化剂。举例来说,示例性的乳化剂包括水溶性盐烷基硫酸盐,烷基醚硫酸盐,烷基异硫代硫酸盐,烷基羧酸盐,烷基磺基琥珀酸盐,烷基琥珀酸盐,烷基硫酸盐例如十二烷基硫酸钠,烷基肌氨酸盐,蛋白质水解物的烷基衍生物,酰基天冬氨酸,烷基或烷基醚或烷基芳基醚磷酸酯,十二烷基硫酸钠,磷脂

或卵磷脂,或皂质,硬脂酸、油酸或棕榈酸的钠盐、钾盐或铵盐,烷基芳基磺酸盐如十二烷基苯磺酸钠、二烷基磺基琥珀酸钠、二辛基磺基琥珀酸酯、二月桂基磺基琥珀酸钠、聚(苯乙烯磺酸)钠盐,异丁烯-马来酸酐共聚物,阿拉伯胶,藻酸钠,羧甲基纤维素,硫酸纤维素和果胶,聚(苯乙烯磺酸盐/酯),异丁烯-马来酸酐共聚物,阿拉伯胶,卡拉胶,藻酸钠,果胶酸,黄耆胶,杏仁胶和琼脂;半合成聚合物如羧甲基纤维素,硫酸化纤维素,硫酸化甲基纤维素,羧甲基淀粉,磷酸化淀粉,木质素磺酸;和合成聚合物如:马来酸酐共聚物(包括其水解物),聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,丙烯酸丁基丙烯酸酯共聚物或巴豆酸均聚物和共聚物,乙烯基苯磺酸或2-芳基酰胺-2-甲基丙磺酸均聚物和共聚物,和此类聚合物和共聚物的部分酰胺或部分酯,羧基改性聚乙烯醇,磺酸改性聚乙烯醇和磷酸改性聚乙烯醇,磷酸化或硫酸化的三苯乙烯基酚乙氧基化物。按所有组分重量计,阴离子乳化剂的量可在约0.1%~约40%的任意水平,更优选0.5%~约10%,最优选按重量计0.5~5%。

[0046] 溶胶-凝胶胶囊。本领域已知溶胶-凝胶前体,即能够形成凝胶、适用于本发明目的的起始化合物。例如,可用于本发明的溶胶-凝胶前体是能形成凝胶的化合物,包括例如:硅、硼、铝、钛、锌、锆、钒类化合物。前体也可包括金属烷氧基化合物和二酮酸盐。适用于本发明目的的溶胶-凝胶前体具体选自下组:二、三和/或四官能度的硅酸、硼酸和铝酯(alumoester),更具体有烷氧基硅烷(原硅酸烷基酯),及其前体。适用于本发明目的的溶胶-凝胶前体的一种示例是对应于如下通式的烷氧基硅烷: $(R_1O)(R_2O)M(X)(X')$,其中M是Si、Ti或Zr;X等于氢或 $-OR_3$;X'等于氢或 $-OR_4$;R₁、R₂、R₃和R₄独立地代表有机基团,更具体为直链或支链烷基基团,优选C₁₋₁₂烷基。

[0047] 正如所示,可用常规方法制备本发明的微胶囊以包封一种或多种活性材料。在一些实施方式中,所述活性材料在胶囊形成助剂如表面活性剂或分散剂的存在下被聚合物包封。有表面活性剂或分散剂用途的保护性胶体或乳化剂的类型包括马来酸-乙烯共聚物如乙烯基醚与马来酸酐或酸的共聚物,木质素磺酸钠,马来酸酐/苯乙烯共聚物,乙烯/马来酸酐共聚物,和环氧丙烷、乙二胺与环氧乙烷的共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙烯醇,羧甲基纤维素,聚氧乙烯化的山梨糖醇脂肪酸酯和十二烷基硫酸钠。

[0048] 市售可得的表面活性剂包括但不限于:磺化萘磺酸甲醛缩聚物如MORWET D425(Akzo Nobel公司);部分水解的聚乙烯醇如MOWIOL类,例如MOWIOL 3-83(Air Products公司);磺化聚苯乙烯如FLEXAN II(Akzo Nobel公司)。

[0049] 通常,水胶体或佐剂被用来改善胶囊悬浮液或浆液的水胶体稳定性,防止其凝结、沉降和成霜。就此而言,这些过程助剂还可与本发明的微胶囊联用。如本文所用,术语“水胶体”指具有阴离子、阳离子、两性离子或非离子特性的一大类水溶性或水分散性聚合物。在特定实施方式中,胶囊悬浮液包括非离子聚合物、阳离子聚合物、阴离子聚合物或其组合。在某些实施方式中,非离子聚合物是聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)聚乙二醇(PEG)、聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷(PEO-PP0)、聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PP0-PEO)。在其它实施方式中,阳离子聚合物是聚季铵-6(聚二烯丙基二甲基氯化铵),聚季铵-11(乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物)或聚季铵-47(丙烯酸/甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸甲酯三元共聚物)。在其它实施方式中,阴离子聚合物是聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸、透明质酸、藻酸钠、羧甲基纤维素钠(CMC)。在另一些实施方式中,阴离子表面活性剂是月桂醇聚醚硫酸钠(SLS)或磷酸和乙氧

基化美容级油酰醇的复合酯（例如 CRODAFOS 010A-SS-(RB)）。

[0050] 可用于本发明的其它水凝胶包括聚碳水化合物，如淀粉、改性淀粉、糊精、麦芽糊精和纤维素衍生物，及其季胺化形式；天然树胶如藻酸酯、角叉菜胶、黄原胶、琼脂-琼脂、果胶、果胶酸，和天然树胶如阿拉伯胶、黄蓍胶和刺梧桐树胶、瓜尔胶和季胺化瓜尔胶；明胶、蛋白水解物及其季胺化形式；合成聚合物和共聚物，例如乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物，乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物，聚（甲基）丙烯酸，聚马来酸，（甲基）丙烯酸烷基酯-（甲基）丙烯酸共聚物，丙烯酸-马来酸共聚物，聚环氧烷，聚乙烯基甲基醚，乙烯基醚-马来酸酐共聚物等等，以及聚乙烯亚胺、聚（甲基）丙烯酰胺、环氧烷-二甲基硅氧烷共聚物，聚氨基二甲基硅氧烷，及其季胺化形式。

[0051] 根据本发明所述，所得胶囊的直径可在约 10 纳米~约 1000 微米的范围内变化，优选约 50 纳米~约 100 微米且最优选约 2 微米~约 15 微米。胶囊分布可以是窄、宽或多模态的。多模态分布可以由多种类型的胶囊化学体构成。

[0052] 活性材料。适用于本发明的活性材料包括但不限于：能与聚合物相容并能被聚合物包封的任意组合的芳香油、精油、植物提取物或其混合物。可包含在本发明胶囊中的个体香味成分包括含有以下物质的芳香物质：

[0053] i) 烃类，举例如 3- 萜烯、 α - 蒎烯、 β - 蒎烯、 α - 萜品烯、 γ - 萜品烯、p- 聚伞花素、没药烯、茨烯、石竹烯、雪松烯、法尼烯、柠檬烯、长叶烯、桂叶烯、罗勒烯、凡伦橘烯、(E, Z)-1, 3, 5- 十一烷三烯、苯乙烯和二苯基甲烷；

[0054] ii) 脂族醇，举例如：己醇，辛醇，3- 辛醇，2, 6- 二甲基庚醇，2- 甲基-2- 庚醇，2- 甲基-2- 辛醇，(E)-2- 己烯醇，(E)- 和 (Z)-3- 己烯醇，1- 辛烯-3- 醇，3, 4, 5, 6, 6- 五甲基-3/4- 庚烯-2- 醇和 3, 5, 6, 6- 四甲基-4- 亚甲基庚-2- 醇的混合物，(E, Z)-2, 6- 壬二烯醇，3, 7- 二甲基-7- 甲氧基辛-2- 醇，9- 癸烯醇，10- 十一烯醇，4- 甲基-3- 癸烯-5- 醇；脂族醛及其缩醛，举例如：己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、十三醛、2- 甲基辛醛、2- 甲基壬醛、(E)-2- 己烯醛、(Z)-4- 庚烯醛、2, 6- 二甲基-5- 庚烯醛、10- 十一烯醛、(E)-4- 癸烯醛、2- 十二烯醛、2, 6, 10- 三甲基-5, 9- 十一烷二烯醛、庚醛-二乙缩醛、1, 1- 二甲氧基-2, 2, 5- 三甲基-4- 己烯和香茅基氧基乙醛；

[0055] iii) 脂族酮及其肟类，举例如：2- 庚酮、2- 辛酮、3- 辛酮、2- 壬酮、5- 甲基-3- 庚酮、5- 甲基-3- 庚酮肟、2, 4, 4, 7- 四甲基-6- 辛烯-3- 酮；脂族含硫化合物，举例如：3- 甲基硫代己醇、3- 甲基硫代己基乙酸酯、3- 巯基己醇、3- 巯基己基乙酸酯、3- 巯基己基丁酸酯、3- 乙酰基硫代己基乙酸酯、1- 薄荷烯-8- 硫醇，和脂族腈（例如，2- 壬烯腈、2- 十三烯腈、2, 12- 十三烯腈、3, 7- 二甲基-2, 6- 辛二烯腈和 3, 7- 二甲基-6- 辛烯腈）；

[0056] iv) 脂族羧酸及其酯类，举例如：(E)- 和 (Z)-3- 己烯基甲酸酯，乙酰乙酸乙酯，乙酸异戊酯，乙酸己酯，3, 5, 5- 三甲基己基乙酸酯，3- 甲基-2- 丁烯乙酸酯，(E)-2- 己烯基乙酸酯，(E)- 和 (Z)-3- 己烯基乙酸酯，乙酸辛酯，乙酸-3- 辛酯，1- 辛烯-3- 基乙酸酯，丁酸乙酯，丁酸丁酯，丁酸异戊酯，丁酸己酯，(E)- 和 (Z)-3- 己烯基异丁酸酯，巴豆酸己酯，异戊酸乙酯，乙基-2- 甲基戊酸酯，己酸乙酯，己酸烯丙酯，庚酸乙酯，庚酸烯丙酯，辛酸乙酯，乙基-(E, Z)-2, 4- 癸二烯酸酯，甲基-2- 辛酸酯，甲基-2- 壬酸酯，烯丙基-2- 异戊基羧乙酸酯和甲基-3, 7- 二甲基-2, 6- 辛二烯酸酯；

[0057] v) 非环萜烯醇，举例如香茅醇；香叶醇；橙花醇；芳樟醇；熏衣草醇；橙花叔醇；法

尼醇 ; 四氢芳樟醇 ; 四氢香叶醇 ; 2, 6- 二甲基 -7- 辛烯 -2- 醇 ; 2, 6- 二甲基辛 -2- 醇 ; 2- 甲基 -6- 亚甲基 -7- 辛烯 -2- 醇 ; 2, 6- 二甲基 -5, 7- 辛二烯 -2- 醇 ; 2, 6- 二甲基 -3, 5- 辛二烯 -2- 醇 ; 3, 7- 二甲基 -4, 6- 辛二烯 -3- 醇 ; 3, 7- 二甲基 -1, 5, 7- 辛三烯 -3- 醇 ; 2, 6- 二甲基 -2, 5, 7- 辛三烯 -1- 醇 ; 及其甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯、异丁酸酯、丁酸酯、异戊酸酯、戊酸酯、己酸酯、巴豆酸酯、顺芷酸酯和 3- 甲基 -2- 丁烯酸酯 ;

[0058] vi) 非环萜烯醛和酮, 举例如 : 香叶醛, 橙花醛, 香茅醛, 7- 羟基 -3, 7- 二甲基辛醛, 7- 甲氧基 -3, 7- 二甲基辛醛, 2, 6, 10- 三甲基 -9- 十一烯醛, [α]- 甜橙醛, [β]- 甜橙醛, 香叶基丙酮, 以及香叶醇的二甲基和二乙基缩醛, 橙花醛和 7- 羟基 -3, 7- 二甲基辛醛 ;

[0059] vii) 环萜烯醇, 举例如 : 薄荷醇, 异胡薄荷醇, α- 松油醇, 萜品烯 -4- 醇, 薄荷烷 -8- 醇, 薄荷烷 -1- 醇, 薄荷烷 -7- 醇, 龙脑, 异龙脑, 氧化芳樟醇, 诺卜醇, 柏木醇, 龙涎醇, 岩兰醇, 愈创醇, 以及 α- 松油醇、萜品烯 -4- 醇、薄荷烷 -8- 醇、薄荷烷 -1- 醇、薄荷烷 -7- 醇、龙脑、异龙脑、氧化芳樟醇、诺卜醇、柏木醇、龙涎醇、岩兰醇、愈创醇的甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯、异丁酸酯、丁酸酯、异戊酸酯、戊酸酯、己酸酯、巴豆酸酯、顺芷酸酯和 3- 甲基 -2- 丁烯酸酯 ;

[0060] viii) 环萜烯醛和酮, 举例如 : 薄荷酮, 异薄荷酮, 8- 巯基薄荷烷 -3- 酮, 香芹酮, 樟脑, 小茴香酮, α- 紫罗酮, β- 紫罗酮, α-n- 甲基紫罗酮, β-n- 甲基紫罗酮, α- 异甲基紫罗酮, β- 异甲基紫罗酮, α- 鸢尾酮, α- 大马酮, β- 大马酮, β- 大马烯酮, δ- 大马酮, γ- 大马酮, 1-(2, 4, 4- 三甲基 -2- 环己烯 -1- 基) -2- 丁烯 -1- 酮, 1, 3, 4, 6, 7, 8a- 六氢 -1, 1, 5, 5- 四甲基 -2H-2, 4a- 亚甲基萘 -8(5H)- 酮, 诺卡酮, 二氢诺卡酮, 乙酰化香柏木油 (柏木甲基酮) ;

[0061] ix) 环醇, 举例如 : 4- 叔丁基环己醇, 3, 3, 5- 三甲基环己醇, 3- 异龙脑环己醇, 2, 6, 9- 三甲基 -Z2, Z5, E9- 环十二烷基三烯 -1- 醇, 2- 异丁基 -4- 甲基四氢 -2H- 吡喃 -4- 醇 ;

[0062] x) 环脂族醇, 举例如 : α, 3, 3- 三甲基环 - 己甲醇, 2- 甲基 -4-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) 丁醇, 2- 甲基 -4-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) -2- 丁烯 -1- 醇, 2- 乙基 -4-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) -2- 丁烯 -1- 醇, 3- 甲基 -5-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) -戊 -2- 醇, 3- 甲基 -5-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) -4- 戊烯 -2- 醇, 3, 3- 二甲基 -5-(2, 2, 3- 三甲基 -3- 环戊 -1- 基) -4- 戊烯 -2- 醇, 1-(2, 2, 6- 三甲基环己基) 戊 -3- 醇, 1-(2, 2, 6- 三甲基环己基) 己 -3- 醇 ;

[0063] xi) 环醚和环脂族醚, 举例如 : 桉树脑, 柏木甲基醚, 环十二烷基甲基醚 ;

[0064] xii) (乙氧基甲氧基) 环十二烷 ; α- 雪松烯环氧化物, 3a, 6, 6, 9a- 四甲基十二氢萘并 [2, 1-b] 呋喃, 3a- 乙基 -6, 6, 9a- 三甲基十二氢萘并 [2, 1-b] 呋喃, 1, 5, 9- 三甲基 -13- 氧杂二环 [10. 1. 0] - 十三 -4, 8- 二烯, 玫瑰醚 (rose oxide), 2-(2, 4- 二甲基 -3- 环己烯 -1- 基) -5- 甲基 -5-(1- 甲基丙基) -1, 3- 二噁烷 - ;

[0065] xiii) 环酮, 举例如 : 4- 叔丁基环己酮, 2, 2, 5- 三甲基 -5- 戊基环戊酮, 2- 庚基环戊酮, 2- 戊基环戊酮, 2- 羟基 -3- 甲基 -2- 环戊烯 -1- 酮, 3- 甲基 -顺 -2- 戊烯 -1- 基 -2- 环戊烯 -1- 酮, 3- 甲基 -2- 戊基 -2- 环戊烯 -1- 酮, 3- 甲基 -4- 环十五烯酮, 3- 甲基 -5- 环十五烯酮, 3- 甲基环十五烷酮, 4-(1- 乙氧基乙基) -3, 3, 5, 5- 四甲基环己酮, 4- 叔戊基环己酮, 5- 环十六烯 -1- 酮, 6, 7- 二氢 -1, 1, 2, 3, 3- 五甲基 -4(5H)- 茛酮, 5- 环十六

烯-1-酮, 8-环十六烯-1-酮, 9-环十七烯-1-酮, 环十七烷酮; 环脂族醛, 例如: 2, 4-二甲基-3-环己烯甲醛, 2-甲基-4-(2, 2, 6-三甲基-环己烯-1-基)-2-丁烯醛, 4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯甲醛, 4-(4-甲基-3-戊烯-1-基)-3-环己烯甲醛;

[0066] xiv) 环脂族酮, 例如: 1-(3, 3-二甲基环己基)-4-戊烯-1-酮, 1-(5, 5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮, 2, 3, 8, 8-四甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-2-萘基甲基-酮, 甲基-2, 6, 10-三甲基-2, 5, 9-环十二碳三烯酮, 叔丁基-(2, 4-二甲基-3-环己烯-1-基)酮;

[0067] xv) 环醇的酯, 例如: 2-叔丁基环己基乙酸酯, 4-叔丁基环己基乙酸酯, 2-叔戊基环己基乙酸酯, 4-叔戊基环己基乙酸酯, 十氢-2-萘基乙酸酯, 3-戊基四氢-2H-吡喃-4-基乙酸酯, 十氢-2, 5, 5, 8a-四甲基-2-萘基乙酸酯, 4, 7-亚甲基-3a, 4, 5, 6, 7, 7a-六氢-5或6-茛基乙酸酯, 4, 7-亚甲基-3a, 4, 5, 6, 7, 7a-六氢-5或6-茛基丙酸酯, 4, 7-亚甲基-3a, 4, 5, 6, 7, 7a-六氢-5或6-茛基-异丁酸酯, 4, 7-亚甲基八氢-5或6-茛基乙酸酯;

[0068] xvi) 环脂族羧酸的酯, 例如: 烯丙基-3-环己基-丙酸酯, 烯丙基环己基羧乙酸酯, 二氢茉莉酮酸甲酯, 茉莉酮酸甲酯, 2-己基-3-氧杂环戊烷甲酸甲酯, 2-乙基-6, 6-二甲基-2-环己烯甲酸乙酯, 2, 3, 6, 6-四甲基-2-环己烯甲酸乙酯, 2-甲基-1, 3-二氧戊环-2-乙酸乙酯;

[0069] xvii) 芳族和脂族醇, 例如: 苄醇, 1-苯乙醇, 2-苯乙醇, 3-苯丙醇, 2-苯丙醇, 2-苯氧基乙醇, 2, 2-二甲基-3-苯丙醇, 2, 2-二甲基-3-(3-甲基苯基)丙醇, 1, 1-二甲基-2-苯乙醇, 1, 1-二甲基-3-苯丙醇, 1-乙基-1-甲基-3-苯丙醇, 2-甲基-5-苯戊醇, 3-甲基-5-苯戊醇, 3-苯基-2-丙烯-1-醇, 4-甲氧基苄醇, 1-(4-异丙基苯基)乙醇;

[0070] xviii) 脂族醇和脂族羧酸的酯, 例如: 乙酸苄酯, 丙酸苄酯, 异丁酸苄酯, 异戊酸苄酯, 2-苯基乙基乙酸酯, 2-苯基乙基丙酸酯, 2-苯基乙基异丁酸酯, 2-苯基乙基异戊酸酯, 1-苯基乙基乙酸酯, α -三氯甲基苄基乙酸酯, α , α -二甲基苄基乙基乙酸酯, α , α -二甲基苄基乙基丁酸酯, 乙酸肉桂酯, 2-苯氧基乙基异丁酸酯, 4-甲氧基苄基乙酸酯; 芳脂族醚, 例如: 2-苯基乙基甲基醚, 2-苯基乙基异戊基醚, 2-苯基乙基-1-乙氧基乙基醚, 苯基乙醛二甲基缩醛, 苯基乙醛二乙基缩醛, 二苯基丙醛 (hydratropaaldehyde) 二甲基缩醛, 苯基乙醛丙三醇缩醛, 2, 4, 6-三甲基-4-苯基-1, 3-二噁烷, 4, 4a, 5, 9b-四氢茛并 [1, 2-d]-m-二氧杂莒, 4, 4a, 5, 9b-四氢-2, 4-二甲基茛并 [1, 2-d]-m-二氧杂莒;

[0071] xix) 芳族和脂族醛, 例如: 苯甲醛; 苯乙醛, 3-苯基丙醛, 二苯基丙醛, 4-甲基苯甲醛, 4-甲基苯乙醛, 3-(4-乙基苯基)-2, 2-二甲基丙醛, 2-甲基-3-(4-异丙基苯基)丙醛, 2-甲基-3-(4-叔丁基苯基)丙醛, 3-(4-叔丁基苯基)丙醛, 肉桂醛, α -丁基肉桂醛, α -戊基肉桂醛, α -己基肉桂醛, 3-甲基-5-苯基戊醛, 4-甲氧基苯甲醛, 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛, 4-羟基-3-乙氧基苯甲醛, 3, 4-亚甲基-二氧苯甲醛, 3, 4-二甲氧基苯甲醛, 2-甲基-3-(4-甲氧基苯基)丙醛, 2-甲基-3-(4-亚甲二氧基苯基)丙醛;

[0072] xx) 芳族和脂族酮, 例如: 苯乙酮, 4-甲基苯乙酮, 4-甲氧基苯乙酮, 4-叔丁基-2, 6-二甲基苯乙酮, 4-苯基-2-丁酮, 4-(4-羟基苯基)-2-丁酮, 1-(2-萘基)乙酮, 二苯甲酮, 1, 1, 2, 3, 3, 6-六甲基-5-茛满基甲基酮, 6-叔丁基-1, 1-二甲基-4-茛

满基甲基酮, 1-[2, 3-二氢-1, 1, 2, 6-四甲基-3-(1-甲基-乙基)-1H-5-茛基]乙酮, 5', 6', 7', 8'-四氢-3', 5', 5', 6', 8', 8'-六甲基-2-萘乙酮;

[0073] xxi) 芳族和芳脂族羧酸及其酯, 举例如: 苯甲酸, 苯基乙酸, 苯甲酸甲酯, 苯甲酸乙酯, 苯甲酸己酯, 苯甲酸苄酯, 苯乙酸甲酯, 苯乙酸乙酯, 苯乙酸香叶酯, 苯乙酸苯乙酯, 肉桂酸甲酯, 肉桂酸乙酯, 肉桂酸苄酯, 肉桂酸苯乙酯, 肉桂酸肉桂酯, 苯氧乙酸烯丙酯, 水杨酸甲酯, 水杨酸异戊酯, 水杨酸己酯, 水杨酸环己酯, 水杨酸顺-3-己烯酯, 水杨酸苄酯, 水杨酸苯乙酯, 2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯, 3-苯基甘油酸乙酯, 3-甲基-3-苯基甘油酸乙酯;

[0074] xxii) 含氮芳香化合物, 举例如: 2, 4, 6-三氮-1, 3-二甲基-5-叔丁基苯, 3, 5-二氮-2, 6-二甲基-4-叔丁基苯乙酮, 肉桂腈, 5-苯基-3-甲基-2-戊烯腈, 5-苯基-3-甲基戊腈, 邻氨基苯甲酸甲酯, 甲基-N-甲基邻氨基苯甲酸酯, 邻氨基苯甲酸甲酯的席夫碱带7-羟基-3, 7-二甲基辛醛、2-甲基-3-(4-叔丁基苯基)丙醛或2, 4-二甲基-3-环己烯甲醛, 6-异丙基喹啉, 6-异丁基喹啉, 6-仲丁基喹啉, 吡啶, 粪臭素, 2-甲氧基-3-异丙基吡嗪, 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪;

[0075] xxiii) 苯酚, 苯基醚和苯基酯, 举例如: 草蒿脑, 茴香脑, 丁香油酚, 丁香酚甲基醚, 异丁香油酚, 异丁香油酚甲基醚, 百里酚, 香芹酚, 二苯基醚, β -萘甲基醚, β -萘乙基醚, β -萘基异丁基醚, 1, 4-二甲氧基苯, 丁香酚乙酸酯, 2-甲氧基-4-甲基苯酚, 2-乙氧基-5-(1-丙烯基)苯酚, 苯乙酸对甲苯酯;

[0076] xxiv) 杂环化合物, 举例如: 2, 5-二甲基-4-羟基-2H-咪唑-3-酮, 2-乙基-4-羟基-5-甲基-2H-咪唑-3-酮, 3-羟基-2-甲基-4H-吡啶-4-酮, 2-乙基-3-羟基-4H-吡啶-4-酮;

[0077] xxv) 内酯, 举例如: 1, 4-辛内酯, 3-甲基-1, 4-辛内酯, 1, 4-壬内酯, 1, 4-癸内酯, 8-癸烯-1, 4-内酯, 1, 4-十一内酯, 1, 4-十二内酯, 1, 5-癸内酯, 1, 5-十二内酯, 1, 15-十五内酯, 顺式和反式11-十五碳烯-1, 15-内酯, 顺式和反式12-十五碳烯-1, 15-内酯, 1, 16-十六内酯, 9-十六烯-1, 16-内酯, 10-氧杂-1, 16-十六内酯, 11-氧杂-1, 16-十六内酯, 12-氧杂-1, 16-十六内酯, 1, 12-十二烷二酸乙二酯, 1, 13-十三烷二酸乙二酯, 香豆素, 2, 3-二氢香豆素和八氢香豆素; 以及

[0078] xxvi) 精油, 凝结物 (concretes), 净油 (absolute), 树脂, 浸膏 (resinoid), 香胶, 酊剂, 举例如: 龙涎香酊, 檀香油, 当归籽油, 当归根油, 洋茴香油, 缬草油, 罗勒油, 树苔净油, 月桂油, 艾蒿油, 安息香浸膏, 香柠檬油, 无水蜂蜡, 桦木焦油, 苦杏仁油, 香旱芹油, 布枯叶油, 巴西檀木油, 杜松油, 菖蒲油, 樟脑油, 卡南迦油, 小豆蔻油, 卡藜油, 肉桂油, 金合欢净油, 海狸香净油, 雪松叶油, 雪松木油, 岩蔷薇油, 香茅油, 柠檬油, 苦配巴香脂, 苦配巴香脂油, 芫荽油, 广木香根油, 茴香油, 柏树油, 印蒿油, 蒔萝草油, 蒔萝子油, 淡布忽 (eau de brouts) 净油, 橡苔净油, 榄香油, 龙蒿油, 柠檬桉油, 桉树油 (桉树脑型), 茴香油, 冷杉针油, 白松香油, 白松香树脂, 天竺葵油, 葡萄柚油, 愈创木油, 古芸香胶, 古芸香胶油, 蜡菊净油, 蜡菊油, 姜油, 鸢尾根 (iris root) 净油, 鸢尾根油, 茉莉净油, 菖蒲油, 蓝甘菊油, 罗马甘菊油, 胡萝卜籽油, 香苦木油, 松针油, 留兰香油, 页蒿油, 岩蔷薇油, 岩蔷薇净油, 岩蔷薇树脂, 杂薰衣草净油, 杂薰衣草油, 薰衣草净油, 薰衣草油, 柠檬草油, 圆叶当归油, 蒸馏酸橙油, 压榨酸橙油, 沉香油, 山苍子油, 桂叶油, 肉豆蔻油, 马郁兰油, 椴柑油, 香厚壳桂 (皮)

油,含羞草净油,黄葵籽油,麝香酊,鼠尾草油,肉豆蔻油,没药净油,没药油,桃金娘油,丁香叶油,丁香花蕾油,橙花油,乳香净油,乳香油,红没药 (opopanax) 油,橙花净油,橙油,牛至油,玫瑰草油,广藿香油,紫苏油,秘鲁香脂油,芫荽叶油,芫荽籽油,橙叶油,薄荷油,辣椒油,甘椒油,松油,胡薄荷油,玫瑰净油,花梨木油,玫瑰油,迷迭香油,达尔马提亚鼠尾草油,西班牙鼠尾草油,檀木油,芹菜籽油;穗薰衣草油,八角茴香油,苏合油,万寿菊油,冷杉针油,茶树油,松脂油,百里香油,塔鲁香脂,零陵香豆净油,晚香玉净油,香草提取物,紫罗兰叶净油,马鞭草油,香根草油,杜松子油,酒糟油,苦艾油,冬青油,依兰油,海索草油,灵猫净油,肉桂叶油,肉桂皮油,及其馏分或自其分离的成分。

[0079] 在一些实施方式中,被包封芳香油的含量在所述内核-外壳胶囊悬浮液或胶囊浆液总量的约 80%~约 5%,优选在所述胶囊悬浮液或胶囊浆液总量的约 60%~约 10%,且最优选在所述胶囊悬浮液或胶囊浆液总量的约 50%~约 20%。

[0080] 在一些实施方式中,被包封芳香油的含量是所述杂合胶囊制剂总重的约 5%~约 60%,优选是所述杂合胶囊制剂总重的约 10%~约 50%。

[0081] 在所述芳香材料以外,本发明还考虑纳入其它内核添加剂,包括溶剂、软化剂、颗粒、聚合内核改性剂和/或内核改性材料,它们由所述包封聚合物包封。

[0082] 溶剂材料是能与本发明所用芳香材料混溶的疏水材料。合适的溶剂是那些对所述芳香化合物有合理亲和力且 $Clog P$ 大于 3.3 的化合物, $Clog P$ 优选大于 6 且最优选大于 10。合适的材料包括但不限于甘油三酯油,单甘酯和二甘酯,矿物油,硅油,邻苯二甲酸二乙酯,聚 α 烯烃,蓖麻油和肉豆蔻酸异丙酯。在高度优选的实施方式中,所述溶剂材料与如上所述具有高 $Clog P$ 值的芳香材料联用。应注意,选择彼此具有高亲和力的溶剂和芳香物质会得到稳定性的最显著改善。这种特定的亲和力可以通过对所述芳香材料测定溶剂-水分配系数来测得。合适的溶剂包括但不限于:脂肪酸和甘油的单、二和三酯,及其混合物。脂肪酸链可以在 C4-C26 范围。同时,脂肪酸链可以具有任意水平的不饱和度。例如,辛酸/癸酸甘油三酯已知为 NEOBEE M5 (Stepan 公司)。其它合适的示例有 Abitec 公司的 CAPMUL 系列产品,例如 CAPMUL MCM。聚甘油寡聚体的肉豆蔻酸异丙酯脂肪酸酯包括 $R_2CO-[OCH_2-CH(OCOR_1)-CH_2O-]_n$, 其中 R_1 和 R_2 可以是 H 或 C4-26 脂链,或其混合物, n 的范围在 2-50, 优选 2-30。非离子脂肪醇烷氧化物如 BASF 公司的 NEODOL 表面活性剂, Shell 公司的 DOBANOL 表面活性剂,或 Stepan 公司的 BIOSOFT 表面活性剂,其中烷氧基团是乙氧基、丙氧基、丁氧基,或其混合物。此外,这些表面活性剂可以末端封端有甲基以提高其疏水性。还考虑了含有二脂肪酸链或三脂肪酸链的非离子、阴离子和阳离子表面活性剂及其混合物,以及聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇的脂肪酸酯,或它们的混合物。还可包括聚 α 烯烃如 EXXONMOBIL PURESYS PAO 产品系列;酯类如 EXXONMOBIL PURESYN 酯类;矿物油;硅油如聚二甲基硅氧烷和聚二甲基环硅氧烷;邻苯二甲酸二乙酯;和己二酸二异癸酯。在某些实施方式中,酯油在分子内有至少一个酯基团。可用于本发明的一类常用酯油是脂肪酸单酯或多酯,例如辛酸鲸蜡酯,异壬酸辛酯 (octyl isonanoate), 乳酸肉豆蔻酯,乳酸鲸蜡酯,肉豆蔻酸异丙酯,肉豆蔻酸肉豆蔻酯,棕榈酸异丙酯,己二酸异丙酯,硬脂酸丁酯,油酸癸酯,异硬脂酸胆固醇酯,单硬脂酸甘油酯,二硬脂酸甘油酯,三硬脂酸甘油酯,乳酸烷酯,柠檬酸烷酯和酒石酸烷酯;蔗糖酯和聚酯,山梨糖醇酯,等等。第二类可用的酯油主要由甘油三酯和改性甘油三酯组成。这些包括植物油如霍霍巴、大豆、菜籽、葵花、红花、米糠、鳄梨、杏仁、

橄榄、芝麻、桃仁、蓖麻、椰子和貂油。也可使用合成的甘油三酯,前提是它们在室温下为液体。改性甘油三酯包括的材料如乙氧化和马来酸化甘油三酯衍生物,前提是它们为液体。专有的酯质混合品如 FINETEX 公司出售的 FINSOLV 也适合,乙基己酸甘油酯也是。第三类酯油是二羧酸和二醇反应形成的液体聚酯。适用于本发明的聚酯的示例有 EXXONMOBIL 公司以商品名 PURESYN ESTER 上市的聚酯。

[0083] 纳米级的固体微粒 (particulate) 材料如美国专利号 7,833,960 中所述的那些也可纳入内核,并可选自但不限于:金属或金属性颗粒 (particle),金属合金,聚合物颗粒,蜡质颗粒,无机微粒,矿物和粘土颗粒。

[0084] 所述金属颗粒可选自如下非限制性清单:主族元素、过渡金属和后过渡金属元素,包括铝 (Al)、硅 (Si)、钛 (Ti)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铜 (Cu)、金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt) 和钯 (Pd)。

[0085] 产生液体内核且物理尺寸落入所述范围的任意化学组成和性质的聚合物颗粒都适用于本发明。所述聚合物颗粒可选自如下非限制性清单:聚乙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚乙交酯、乙烯马来酸酐共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯、聚脲、纤维素和纤维素、基于聚苯乙烯的聚合物和共聚物,以及这些聚合物的组合和混合物。

[0086] 无机微粒可选自以下非限制性清单:包括二氧化硅、二氧化钛 (TiO_2)、氧化锌 (ZnO)、 Fe_2O_3 和其它金属氧化物,例如但不限于 NiO 、 Al_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 ZnO 、 CdO 、 RuO_2 、 FeO 、 CuO 、 AgO 、 MnO_2 , 以及其它过渡金属氧化物。

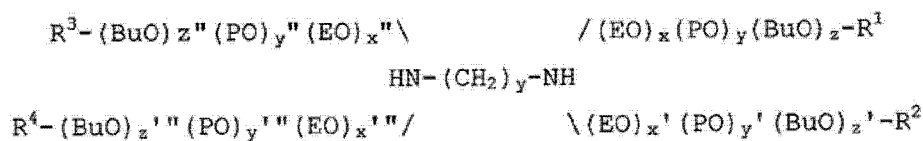
[0087] 纳米级材料的示例包括 AEROSIL R812,根据生产商 Degussa 公司的说明书所述其粒径小于 25nm。来自 Degussa 公司的其它合适材料包括但不限于:AEROSIL R972、AEROSIL R974、AEROSIL R104、AEROSIL R106、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL R812、AEROSIL R812S、AEROSIL R816、AEROSIL R7200、AEROSIL R9200 和 AEROXIDE $\text{TiO}_2\text{P}25$ 、AEROXIDE T805、AEROXIDE LE1、AEROXIDE LE2、AEROXIDE $\text{TiO}_2\text{NKT} 90$ 、AEROXIDE Alu C805、二氧化钛 PF2、SIPERNAT D110、SIPERNAT D-380。特别优选来自 Degussa 公司的疏水材料例如包括 AEROSILE R812 和 R972。

[0088] 也可使用 BASF 公司生产的纳米级材料如 UVINUL TiO_2 和 Z-COTE HP1 以及 TI-PURE 二氧化钛、TI-PURE R-700 和 TI-SELECT。其它合适材料包括 Dupont 公司的 TS-6200 和马里兰州格雷格港 (Havre De Grace, Md) 的 J. M. Huber 公司的 ZEROFREE 516、HUBERDERM 2000 和 HUBERDERM 1000。也可使用 Grace Davison 公司的二氧化硅产品如 SYLOID 63、244、72、63FP 244FP、72FP、SYLOX15、2 和沸石如 SYLOSIV A3、SYLOSIV A4 和 SYLOSIV K300。

[0089] 还考虑到聚合内核改性剂。发现添加疏水聚合物至内核还能通过减慢芳香物质自内核扩散而改善稳定性。聚合物的水平按重量计通常低于内核的 80%,优选低于 50%,最优选低于 20%。对聚合物的基本要求是能与内核的其它组分(即,芳香物质和其它溶剂)混溶或相容。优选地,所述聚合物还使内核增稠或成胶,从而进一步减缓扩散。聚合内核改性剂包括乙烯共聚物;乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物(DOW 公司的 ELVAX 聚合物);乙烯和乙醇的共聚物(Kuraray 公司的 EVAL);乙烯/丙烯酸弹性体如 Dupont 公司的 VALNAC 聚合物;聚乙烯基聚合物如聚乙酸乙烯酯;烷基取代纤维素如乙基纤维素(DOW 公司生产的 ETHOCEL)和羟丙基纤维素(Hercules 公司的 KLUCCEL 聚合物);可获自 Eastman 化学公司的纤维素乙酸丁酸酯;聚丙烯酸酯(例如,国民淀粉与化学品公司(National Starch

and Chemical Company) 生产的 AMPHOMER、DEMACRYL LT 和 DERMACRYL 79, Amerchol 公司的 AMERHOLD 聚合物, 和 ISP 公司的 ACUDYNE 258); 丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酸或甲基丙烯酸脂肪酯的共聚物, 如 Landec 公司生产的 INTELIMER POLYMERS (另见美国专利号 4, 830, 855, 5, 665, 822-5, 783, 302-6, 255, 367 和 6, 492, 462); 聚环氧丙烷; 聚四氢呋喃的聚环氧丁烷; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚氨酯 (国民淀粉的 DYNAM X); 聚甲基乙烯醚的烷基酯; 马来酸酐共聚物, 如 ISP 公司的 GANTREZ 共聚物和 OMNIREZ 2000; 多胺的羧酸酯, 例如亚利桑那化学品公司 (Arizona Chemical Company) 生产的酯封端聚酰胺 (ETPA); 聚乙烯吡咯烷酮 (BASF 公司的 LUVISKOL 系列); 环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或环氧丁烷的嵌段共聚物, 包括如 BASF 公司的 PLURONIC 和 SYNPERONIC 聚合物 / 分散剂。其它类的聚合物包括任意环氧乙烷 / 环氧丙烷 / 环氧丁烷比例的的环氧乙烷 / 环氧丙烷 / 环氧丁烷共聚物, 其阳离子基团导致净理论电荷为正或等于零 (两性)。通式结构为:

[0090]



[0091] 其中, R^1, R^2, R^3 和 R^4 独立为 H 或任何烷基或脂肪烷基链基团。此类聚合物的示例有 BASF 公司市售的名为 TETRONICS 的聚合物。

[0092] 还可包括牺牲性的内核成分。这些成分设计为在生产过程期间或之后流失, 包括但不限于高度水溶性或挥发性的材料。

[0093] 由包封聚合物包封在内核中的溶剂材料、颗粒或聚合内核改性剂的水平应大于约 10 重量%, 优选大于约 30 重量%, 且最优选大于约 70 重量%。除溶剂外, 优选采用更高 Clog P 的芳香材料。优选大于约 60 重量%, 优选大于约 80 重量%, 更优选大于约 90 重量%的芳香化学品的 Clog P 值大于约 3.3, 优选大于约 4 且最优选大于约 4.5。本领域技术人员会了解可用不同溶剂和芳香化学品产生多种制剂。采用高水平的高 Clog P 芳香化学品需要的疏水溶剂水平很可能低于用较低 Clog P 芳香化学品来实现相似表现稳定性所需的溶剂水平。本领域技术人员会理解, 在高度优选的实施方式中, 高 Clog P 芳香化学品和疏水溶剂占芳香组合物的超过约 80 重量%, 优选超过约 90 重量%且最优选超过 95 重量%。如上所述, 对待纳入内核的芳香材料可在候选溶剂与水之间测得具体 Clog P 值。以此方式, 可以做出最优的溶剂选择。事实上, 由于大多数芳香物质会具有很多成分, 优选测得特定芳香混合物在溶剂和水中的分配情况, 从而确定任何材料相互作用的影响。

[0094] 可包括在本发明所述胶囊内的其它活性材料包括抗微生物剂如百里酚, 2- 羟基 -4, 2, 4- 三氯二苯基醚, 三氯卡班; 有机防晒活性物质如羟苯甲酮, 甲氧基肉桂酸辛酯, 丁基甲氧基二苯甲酰 (dibenzoyln) 乙烷, 对氨基苯甲酸和二甲基对氨基苯甲酸辛酯; 维生素如维生素 A, 维生素 C 和 E 或其酯; 和恶臭消解成分, 包括但不限于 α, β - 不饱和羧酰化合物, 包括但不限于美国专利号 6, 610, 648 和 EP 2, 524, 704 中公布的那些, 戊基肉桂醛, 二苯甲酮, 苯甲酸苄酯, 苄基异丁香油酚, 苯基乙酸苄酯, 水杨酸苄酯, 肉桂酸丁酯, 丁酸肉桂酯, 异戊酸肉桂酯, 丙酸肉桂酯, 乙酸癸酯, 十四烷酸乙酯, 肉桂酸异丁酯, 水杨酸异戊酯, 苯甲酸苄乙酯, 苯基乙酸苄乙酯, 柠檬酸三乙酯, 二缩三丙二醇正丁基醚, 双环 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 羧酸的异构体, 乙基酯和十一碳烯醇。

[0095] 如本文所用,嗅觉有效量理解为香味组合中单独组分的化合物的含量能够贡献其特定的嗅觉特性,但是该芳香组合物的嗅觉效果是每种芳香成分的效果之和。因此本发明的芳香物质可以用来通过改变组合中另一成分贡献的嗅觉反应来改变香料组合物的香气特性。含量将根据许多因素而变化,这些因素包括其它成分、它们的相对含量以及所需的效果。

[0096] 喷雾干燥通常包括破开乳液成所需大小的液滴,例如在喷嘴中、从旋转盘或有孔离心雾化器形成液滴,并在干燥环境中去除水分来固化液滴中的包衣材料以形成固体颗粒。干燥环境优选是热的干燥空气,例如在喷雾干燥塔中。该过程所产生颗粒的特征为多孔结构,由包衣材料基质(matrix)中内核材料的多个分散球体组成。喷雾干燥的任何适当方法可与本发明联用,包括但不限于:喷雾干燥塔或连续流化床喷雾造粒(参见例如 WO 00/36931)。可用的喷雾塔包括来自 Anhydro 公司、Niro 公司或 Nubilosa 公司的干燥器。

[0097] 应用。本发明很适用于个人护理产品,包括但不限于:除臭剂和止汗剂,香波,护发素,冲洗型护发剂,毛发清新剂,沐浴露,皂类产品等。在特定实施方式中,本发明的制剂用于气溶胶止汗剂、止汗棒、滚抹止汗剂、乳液喷涂止汗剂、透明乳状止汗棒、软性固体止汗剂、乳液滚抹止汗剂、透明乳状止汗棒、不透明乳剂止汗棒、透明胶状止汗剂、透明除臭棒或除臭喷剂。实施例 8-14 提供示例性个人护理产品制剂。

[0098] 本发明还很适用于织物护理产品如漂洗调理剂、液体去污剂或粉末去污剂;家用护理产品如,万能清洁剂或织物清新剂,个人卫生产品如手部消毒液,和口腔护理产品如牙粉,所有产品都是本领域已知的。液体衣物洗涤剂包括美国专利 5,929,022、5,916,862、5,731,278、5,565,145、5,470,507、5,466,802、5,460,752、5,458,810、5,458,809、5,288,431、5,194,639、4,968,451、4,597,898、4,561,998、4,550,862、4,537,707、4,537,706、4,515,705、4,446,042 和 4,318,818 中记载的那些系统。美国专利号 6,069,122 和 5,990,065 中描述了液体餐具洗涤剂。

[0099] 以下非限制性实施例进一步说明本发明。

[0100] 实施例 1:用溶胶-凝胶前体制备内核-外壳二氧化硅胶囊

[0101] 本实施例说明用前体制备二氧化硅胶囊,前体中的中心硅原子配位有四个烷氧基团。经验式为 $\text{Si}(\text{OR})_4$,其中 -OR 是烷氧基团且在分散入水中时可水解。通常,所述方法涉及制备浓缩的芳香乳化物,稀释芳香乳液至所需浓度,并添加原硅酸四乙酯 (TEOS)。

[0102] 制备浓缩的芳香乳液。称取 206 克芳香油并放入圆底容器。在另一容器中,通过在蒸馏水中溶解所需量的 30% 鲸蜡基三甲基氯化铵 (CTAC) 表面活性剂溶液来制得 1.0% 表面活性剂水溶液 (120g)。然后将油相倒入水相并将混合物在高剪切混合器 (Ultra Turrax T 25 基本型, IKA, Werke) 中匀浆。加入四滴消泡剂来抑制泡沫产生。

[0103] 制备稀释的芳香乳液。稀释的芳香乳液通过混合浓缩芳香乳液与所需量的水以产生所需浓度而制得。

[0104] 制备二氧化硅胶囊。二氧化硅胶囊的形成是通过添加单一前体至已稀释的芳香乳液来实现。添加的前体量由所需的壁聚合物水平常规决定,且通常在最终制剂的 1%~30%。通常,称取所需量的前体,原硅酸四乙酯 TEOS (本实施例中为 35.91g),并放入清洁干燥的滴液漏斗。然后在恒速混合下将 TEOS 滴加入经稀释的芳香乳液中。TEOS 添加完成后立即降低混合速度。该系统随后留置室温并用延长的持续时间固化。系统的 pH 保持在约

3 ~ 4。所形成的胶囊充分分散且通常粒径在亚微米到 100 微米范围内,具体取决于所用乳化剂和剪切速率。

[0105] 实施例 2:杂合喷雾芳香物质包封制剂

[0106] 如下制备由三部分组成的杂合二氧化硅凝胶胶囊 / 淀粉制剂。

[0107] 制备 A 部分。A 部分通过称取所需量的自来水和 CAPSUL 淀粉 (新泽西州桥水 (Bridge water, NJ) 的国民淀粉公司 (National Starch)) 放入合适容器来制备。混合物随后加热到 50 ~ 55°C 并加入麦芽糖 (日本三菱公司 (Mitsubishi)) 和 METHOCEL 纤维素醚 (密歇根州米德兰 (Middle Land, Mich.) 的陶氏化学品公司 (Dow Chemical))。混合物保持 55°C 并用顶挂式混合器搅拌至得到均匀溶液。A 部分通过浸入冰浴冷至 19°C 以避免芳香成分的过早挥发。

[0108] 制备 B 部分。B 部分通过称取所需量的 DIMODAN PH320 (蒸馏的甘油单酯,密歇根州米德兰的陶氏化学品公司) 并加热至材料液化来制备。然后加入所需量的芳香物质,同时恒定混合直至得到均相。

[0109] 制备 C 部分。C 部分通过将固体 LUVISKOL K30 溶解入去离子水制备 30% LUVISKOL K-30 (聚乙烯吡咯烷酮; BASF 公司) 来制备。溶液随后在恒定搅拌下混入二氧化硅胶囊浆液。混合再继续 30 分钟以确保得到均匀混合物。

[0110] 制备芳香乳液。通过将 B 部分加至 A 部分来制得芳香乳液。混合物用高剪切匀浆器 (Greenco 11 型 2001, 配有发动机 Baldor Industrial Motor) 混合,混合时仍浸在冰浴中。制得乳液的粒径为 3 微米。

[0111] 制备用于喷雾干燥的溶液。在用顶挂式混合器的恒定搅拌下合并 C 部分的混合物与上述芳香乳液。混合物随后进料入 Niro 喷雾干燥器。入口温度保持在 190°C 且乳液以足以使出口气温保持 90°C 的速度进料。

[0112] 制备含有不同的芳香乳液对胶囊浆液比例的制剂,每个都含有 45.1% 的芳香物质载量。如上制得配方 1 (表 1; 90/10 比例) 和配方 2 (表 2; 70/30 比例)。如上制得配方 3 (表 3; 90/10 比例) 和配方 4 (表 4; 70/30 比例),但是芳香物质被直接加入到淀粉溶液中。如上制得配方 5 (表 5; 90/10 比例) 和配方 6 (表 6; 70/30 比例),但是芳香物质被直接加入到淀粉溶液中,该淀粉溶液的组成是 HI-CAP 100 (源自蜡状玉米的改性食品淀粉)。

[0113] 在本发明内容中,淀粉 / 内核-外壳胶囊的比例定义为 (淀粉的干重) 与 (内核-外壳胶囊悬浮液减去悬浮液中水量的干重) 的比例。因此,内核-外壳胶囊的干重是制备内核-外壳胶囊所用的胶囊壁聚合物、油 / 芳香内核和胶囊形成助剂的加和重量。

[0114] 表 1

[0115]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	880.000	
	CAPSUL 淀粉	416.000	41.600
	麦芽糖	41.200	4.120
	METHOCEL A4M	23.000	2.300
B	DIMODAN PH 320	17.000	1.700
	芳香物质	382.800	38.280
C	LUVISKOL K-30 30%溶液	20.000	2.000
	二氧化硅胶囊浆液	100.000	10.000
	总固体进量	1000.00	100.000

[0116] * 单位, 克

[0117] 表 2

[0118]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	665.0	

[0119]

	CAPSUL 淀粉	383.5	38.35
	麦芽糖	46.0	4.6
	METHOCEL A4M	23.000	2.300
B	DIMODAN PH 320	13.0	1.300
	芳香物质	199.5	19.95
C	LUVISKOL K-30 30%溶液	35.000	3.5
	二氧化硅胶囊浆液	300.000	230.0
	总固体进量	1000.00	100.000

[0120] * 单位, 克

[0121] 表 3

[0122]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	834.0	
	胶囊淀粉	452.0	45.2
	麦芽糖	46.0	4.6
	芳香物质	382.0	38.2
B	LUVISKOL K-30 30%溶液	20.0	2.0
	二氧化硅胶囊浆液	100	10
	总固体进量	1000.000	100.00

[0123] * 单位, 克

[0124] 表 4

[0125]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	665.0	
	胶囊淀粉	411.5	41.15
	麦芽糖	54.0	5.4
	芳香物质	199.5	19.95
B	LUVISKOL K-30 30%溶液	35	3.5
	二氧化硅胶囊浆液	300	30
	总固体进量	1000.000	100.00

[0126] * 单位, 克

[0127] 表 5

[0128]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	880.0	
	HI-CAP 100	498.0	49.8

[0129]

	芳香物质	382.0	38.2
B	LUVISKOL K-30 30%溶液	20.0	2.0
	二氧化硅胶囊浆液	100.0	10
	总固体进量	1000.000	100.00

[0130] * 单位, 克

[0131] 表 6

[0132]

部分	成分	份数*	干重(%)
A	市政水	665.0	
	HI-CAP 100	415.0	41.5
	芳香物质	250.0	25.0
B	LUVISKOL K-30 30%溶液	35.0	3.5
	二氧化硅胶囊浆液	300.0	30.0
	总固体进量	1000.000	100.00

[0133] * 单位, 克

[0134] 实施例 3 : 杂合芳香包封物的物理特性

[0135] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 来鉴定本发明的制剂。样品用医用刀片切开。比较仅用淀粉制备的芳香包封物 (图 1) 和按本发明所述制得的芳香包封物 (图 2)。SEM 结果清楚表明本发明的芳香包封物具有包埋入 SD 的胶囊留下的大孔 (1-5 μm)。

[0136] 实施例 4 :杂合芳香包封物在止汗剂 / 棒中由水分和剪切引发的芳香物质释放情况

[0137] 为评估所述杂合芳香包封物的性能,将按配方 6 制备的样品配制入止汗 (AP) 棒基料 (表 7)。

[0138] 表 7

[0139]

成分	重量 (%)
环戊硅氧烷	至 100%
甘油四氯水合铝锆	22-26%
硬脂醇	12-15%
氢化蓖麻油 (MP80)	2.5-5.0%
硬脂醇聚醚 100	0.2-1.0%
矿物油	8-12%
棕榈酸异丙酯	16-20%
PPG-14 丁基醚	8-10%
苯甲酸 C12-C15 烷基酯	14-18%
蜡	12%
聚乙烯	0.5-2%

[0140]

[0141] 用内部的如下感官测试方案评估性能。参与者 (30-35 名,男女混杂) 被指令在评估当日用无香肥皂沐浴。为了对比分析,一侧腋下施用测试样品,另一侧用对照样品。样品有 0.35g AP 棒基料,称取并包入蜡纸以便于施用至皮肤。样品的施用对两侧腋下作对侧平衡。在施用 0、8、12 和 24 小时后,按 0-10 的强度评级评估芳香强度。强度评分由参与者在指定时间输入到自动数据登录系统 (COMPUSENSE 手持式 (at-hand))。对各样品在参与者之间取强度分值的平均,并用双向 ANOVA 分析 ($p < 0.1/90\% \text{ CI}$)。该分析的结果如图 3 和 4 所示。

[0142] 实施例 5 :杂合芳香包封物中胶囊的持续和引发释放

[0143] 按实施例 4 所述配制样品,并在 8、12 和 24 小时后评估包封物的性能。该分析的结果如图 5 所示。该分析清晰表明按本发明所述制得的含有被包封芳香物质的制剂在 8、12 和 24 小时产生的强度显著高于仅含纯芳香物质的制剂。

[0144] 实施例 6 :AP/ 气溶胶基料中杂合芳香包封物的感官评估

[0145] 还评估了杂合芳香包封物在 AP/ 气溶胶基料配方 (表 8) 中的性能,过程类似于实

施例 4 所述,但样品的施用包括在 15cm 距离外向腋下喷雾两次。

[0146] 表 8

[0147]

成分	重量(%)
环甲硅油	至 100%
水合氯化铝	5-6%
二硬脂二甲铵锂蒙脱石	0.5-1.0%
丁烷、异丁烷、丙烷 152A	85-89%
碳酸亚丙酯	~0.1%
PPG14-丁二醇	~4.0%
棕榈酸异丙酯	0-5.0%
聚二甲基硅氧烷醇 (dimethiconol)	0-4.0%

[0148] 结果如图 6 所示。该分析表明本发明所述的含有被包封芳香物质的制剂在 8、12 和 24 小时产生的强度显著高于仅含纯芳香物质的制剂。

[0149] 实施例 7 :杂合芳香包封物的稳定性

[0150] 通过将包封的芳香物质以 0.75% NOE 加入 AP/ 棒基料制得样品。样品以室温和 40°C 储存并在不同时间间隔测定漏出的芳香物质的量。如图 7 所示,所有样品即使在 13 周以后的泄漏仍低于 20%,表明本发明制剂的强稳定性。

[0151] 实施例 8 :透明除臭棒制剂

[0152] 表 9 提供示例性的透明除臭棒制剂。

[0153] 表 9

[0154]

成分	百分比
水	20
磷脂酰甘油/二磷脂酰甘油	55
硬脂酸钠	6
PEG-4	15
抗菌剂	0.1

[0155] 实施例 9 :止汗乳液喷雾制剂

[0156] 表 10 提供示例性的止汗乳液喷雾制剂。

[0157] 表 10

[0158]

成分	百分比
水	至 100
二甲基硅氧烷	6
水合氯化铝	5-6
EDTA	0.15
月桂基 PEG-9 聚二甲基甲硅烷氧基乙基二甲基硅氧烷	0.3
苯氧基乙醇	0.3
异丁烷	70

[0159] 实施例 10 :止汗乳液滚抹制剂

[0160] 表 11 提供示例性的止汗乳液滚抹制剂。

[0161] 表 11

[0162]

成分	百分比
水	至 100
水合氯化铝或甘油四氯水合铝锆	32-36
硬脂醇聚醚-2, 硬脂醇聚醚-20	0.5-4
二氧化硅	1-5
甘油	3-5
二甲基硅氧烷	0.5

[0163] 实施例 11 :止汗透明乳状棒制剂

[0164] 表 12 提供示例性的止汗透明乳状棒制剂。

[0165] 表 12

[0166]

成分	百分比
水	40
甘油四氯水合铝锆	20
硬脂醇	30
苯甲酸 C12-C15 烷基酯	25
甘油	7
二甲基硅氧烷	0.07

[0167] 实施例 12 :止汗不透明乳状棒制剂

[0168] 表 13 提供示例性的止汗不透明乳状棒制剂。

[0169] 表 13

[0170]

成分	百分比
水	至 100
水合氯化铝	40
棕榈酸异丙酯	9
二甲基硅氧烷	5.8
合成蜡	9
二十二烷基聚醚(Beheneth)-10	2
聚甘油基-3-二异硬脂酸酯	0.3
丙烯酸酯共聚物	0.3
PEG/PPG-18/18 二甲基硅氧烷	2
苯氧乙醇	0.5
戊二醇	0.5
鲸蜡基 PEG/PPG-10/1 二甲基硅氧烷	2

[0171]

[0172] 实施例 13 :除臭喷雾制剂

[0173] 表 14 提供示例性的除臭喷雾制剂。

[0174] 表 14

[0175]

成分	百分比
变性醇	45
聚氨基丙基二胍硬脂酸酯	0.2-0.5
丁烷, 异丁烷, 丙烷, 152A	55

[0176] 实施例 14 :止汗透明凝胶制剂

[0177] 表 15 提供示例性的止汗透明凝胶制剂。

[0178] 表 15

[0179]

成分	百分比
水	20
甘油四氯水合铝锆	25
二甲基硅氧烷	40
磷脂酰甘油	10
乳化剂	10

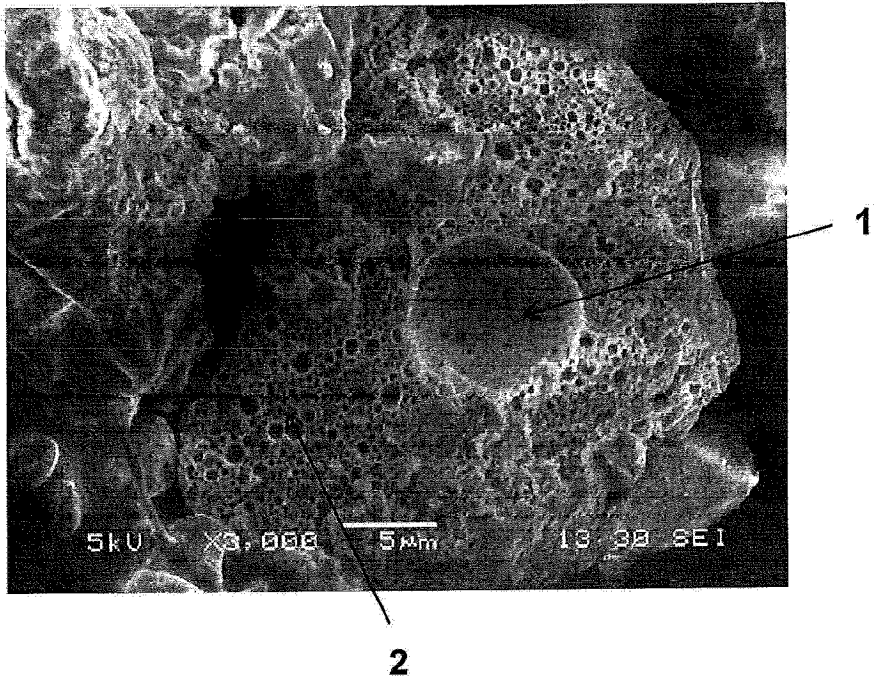


图 1

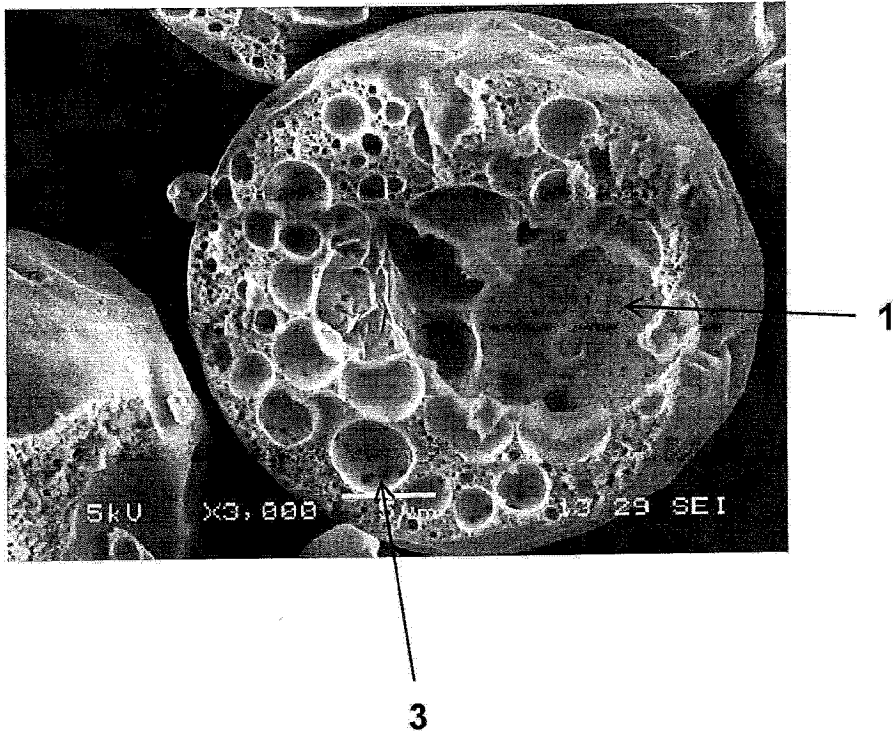


图 2

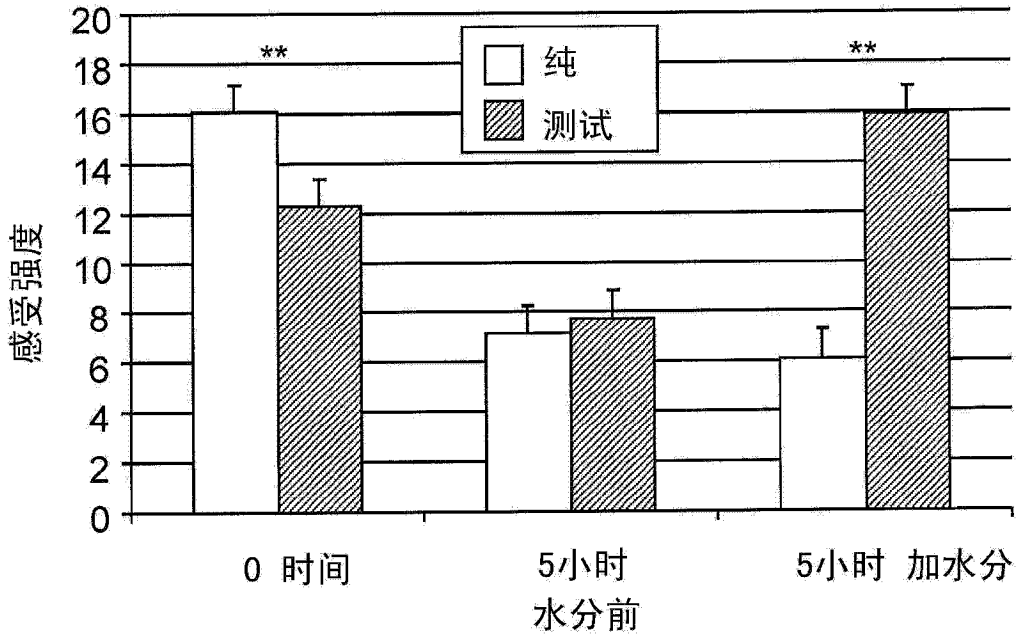


图 3

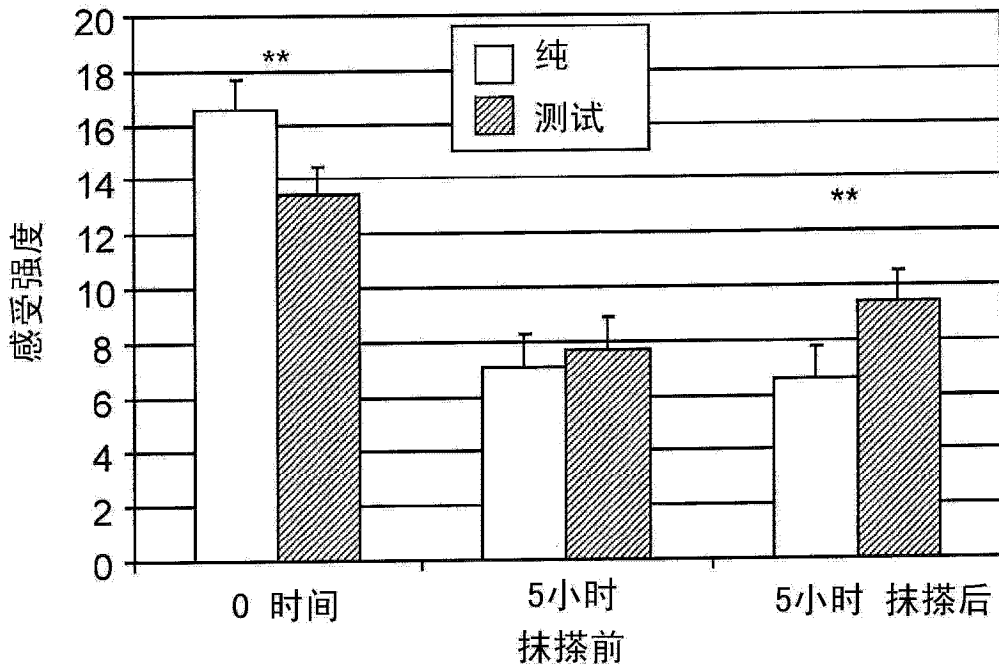


图 4

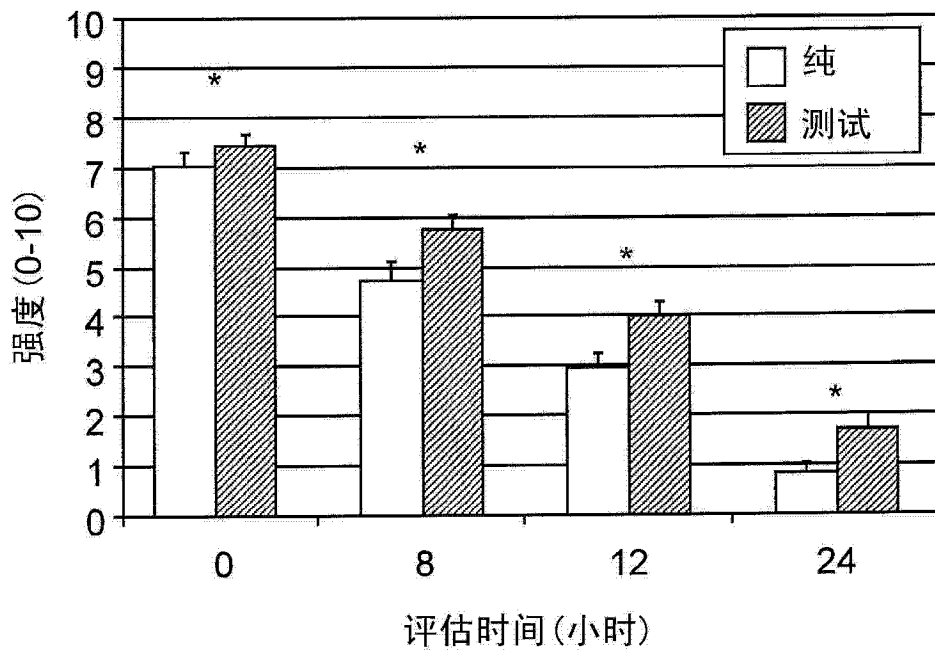


图 5

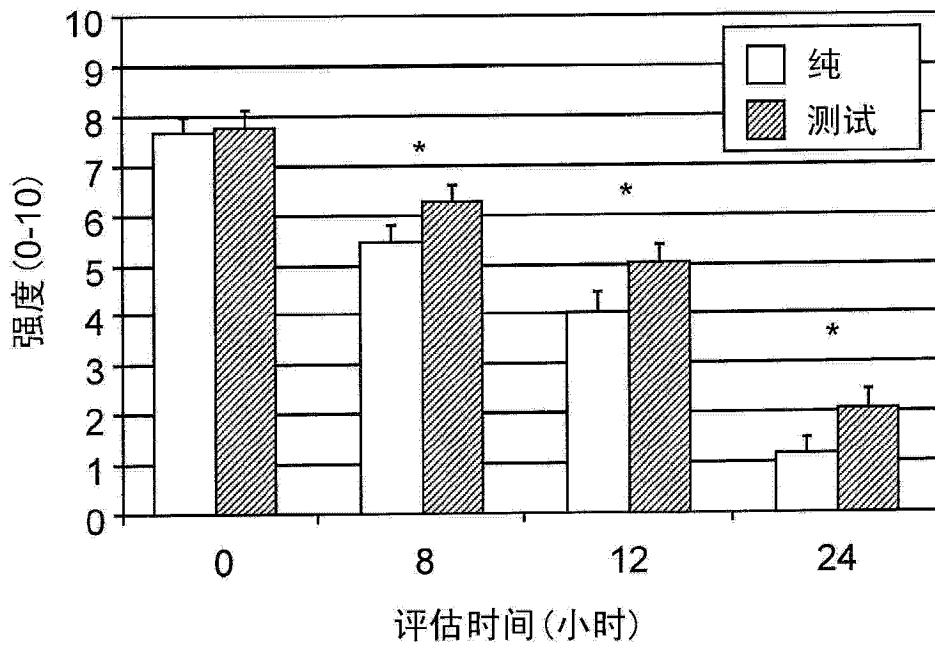


图 6

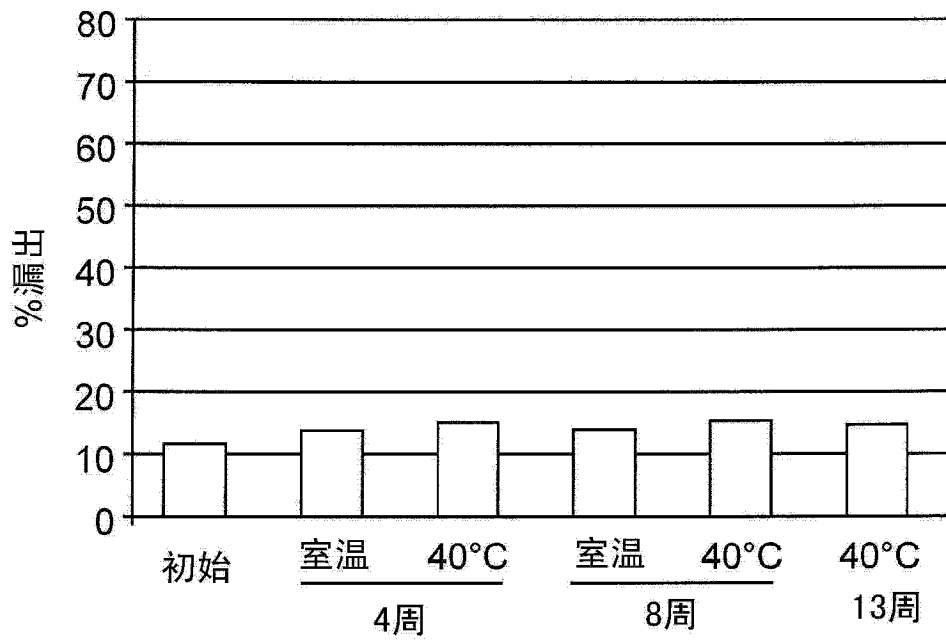


图 7