

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410095697.1

B01J 13/00 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
D06M 23/12 (2006.01)
A61K 9/50 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100574862C

[22] 申请日 2004. 11. 22

[21] 申请号 200410095697. 1

[30] 优先权

[32] 2003. 11. 20 [33] US [31] 10/718,240

[32] 2004. 11. 5 [33] US [31] 10/983,142

[73] 专利权人 国际香料和香精公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 L·M·波波普莱韦 J·布雷恩

J·G·L·普吕尔 Y·郑

K·D·李

[56] 参考文献

US20030050346A1 2003. 3. 13

CN1285768A 2001. 2. 28

US6143707A 2000. 11. 7

US3798179A 1974. 3. 19

CN1074238A 1993. 7. 14

EP0376385A2 1990. 7. 4

CN1044295A 1990. 8. 1

审查员 贺 隽

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 项 丹

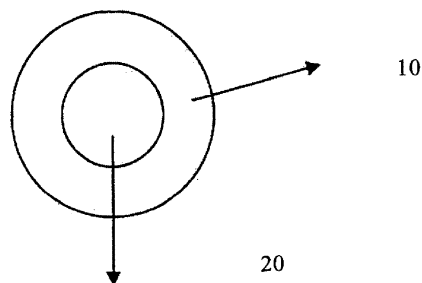
权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 6 页

[54] 发明名称

胶囊包封的材料

[57] 摘要

本发明涉及胶囊颗粒和胶囊包封 Clog P 至少为 3 的非胶囊包封的芳香材料的方法。所述胶囊颗粒包含：(a) 包含以下成分的混溶溶液：选自香料和芳香材料材料，其中，至少 60 重量%的所述材料的 Clog P 大于 3.3；Clog P 大于 3.3 的疏水溶剂，该疏水溶剂可混溶在所述材料中；以及 Clog P 小于 3 的牺牲溶剂，该牺牲溶剂可混溶在所述材料中，所述牺牲溶剂占混溶溶液的至少 5 重量%；以及 (b) 胶囊包封所述混溶溶液的其它材料。



1. 一种胶囊颗粒，它包含：

(a) 包含以下成分的混溶溶液：

选自香料和芳香材料材料，其中，至少 60 重量%的所述材料的 Clog P 大于 3.3；

Clog P 大于 3.3 的疏水溶剂，该疏水溶剂可混溶在所述材料中；以及

Clog P 小于 3 的牺牲溶剂，该牺牲溶剂可混溶在所述材料中，所述牺牲溶剂占混溶溶液的至少 5 重量%；以及

(b) 胶囊包封所述混溶溶液的可渗透的材料，所述可渗透的材料包含氨基系预聚物。

2. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述牺牲溶剂选自乙酸苄酯和辛醇。

3. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述牺牲溶剂的含量占混溶溶液的至少 10 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述牺牲溶剂的含量占混溶溶液的至少 20 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述牺牲溶剂的 Clog P 小于 2。

6. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述牺牲溶剂的 Clog P 小于 1.5。

7. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述胶囊颗粒添加在含有至少 1 重量%的表面活性剂的产品中。

8. 如权利要求 7 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述产品含有至少 10 重量%的表面活性剂。

9. 如权利要求 1 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述胶囊颗粒添加在选自口腔护理产品、洗液、奶油、发胶、抗排汗剂、剃须产品、古龙香水和织物调节剂的产品中。

10. 如权利要求 9 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述口腔护理产品是牙膏，

所述洗液是沐浴液或衣物洗涤剂。

11. 如权利要求 7 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述表面活性剂是阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、或者非离子表面活性剂。

12. 如权利要求 11 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述胶囊颗粒添加在选自衣物洗涤剂、织物调节剂、个人护理产品和食品的产品中。

13. 如权利要求 12 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述个人护理产品是口腔护理产品、发胶、抗排汗剂、剃须产品、古龙香水或沐浴液。

14. 如权利要求 12 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述食品是奶油或饮料。

15. 如权利要求 13 所述的胶囊颗粒，其特征在于，所述口腔护理产品是牙膏。

16. 一种胶囊包封芳香材料的方法，它包括以下步骤：

提供含有非胶囊包封的芳香材料和任选的表面活性剂的产品基料；

提供可渗透的胶囊颗粒，其中，所述可渗透的胶囊颗粒含有 (a) 混溶溶液，该混溶溶液包含：(i) 胶囊包封的芳香材料，其中，至少 60 重量%的所述胶囊包封的芳香材料的 Clog P 大于 3.3；(ii) Clog P 小于 3 的牺牲溶剂；以及任选的 (iii) Clog P 大于 3.3 的溶剂；以及 (b) 胶囊包封所述混溶溶液的可渗透的材料，所述可渗透的材料包含氨基系预聚物；以及

使所述非胶囊包封的芳香材料和可渗透的胶囊颗粒达到平衡，从而将一部分所述非胶囊包封的芳香材料通过可渗透的胶囊颗粒的壁输送，并将该部分的所述非胶囊包封的芳香材料保持在所述可渗透的胶囊颗粒中。

胶囊包封的材料

相关申请的状态

本申请是提交于2003年11月20日，美国专利申请号为10/718,240的申请人的在先申请的部分继续申请，该在先申请的内容全部在本文中引用作为参考。

技术领域

本发明涉及制造胶囊以及含有芳香材料的新的胶囊的方法。所述胶囊适合于个人护理用途、衣物清洗产品以及香水和芳香产品。

背景技术

香料和芳香材料的胶囊包封是本领域所熟知的。胶囊包封使得香料/食用香料产品具有的优点包括通过外壳来保护胶囊核中的香料/食用香料，直到想要将香料/食用香料释放。具体地说，经常将胶囊设计为在所需的时间内通过在该所需时间内损坏胶囊外壳来释放其中的物质。

所述胶囊的外壳可以被许多因素如温度损坏，使得在胶囊开始软化时其中的物质释放出来。或者，胶囊可以通过物理方式如压碎，或其它损坏胶囊的完整性的方式来损坏。另外，胶囊中的物质可通过在所需的时间段内扩散通过胶囊壁来释放。

明显不利的是所述胶囊核提前从外壳中释放出来。通常，在一定的存储条件下，胶囊的外壳在某种程度上对核心物质是可渗透的。在许多胶囊种类，如具有氨基塑料或交联的明胶壁的胶囊存储在水性基料，特别是含有表面活性剂的水性基料中时尤其如此。在这些情况下，虽然胶囊的外壳是完整的，但是在渗漏过程中，香料/食用香料会随着时间的流逝从核中除去。总的渗漏机制可被视为扩散过程，进行了从胶囊核到亲水介质的迁移，接着是输送到或溶解在表面活性剂胶束或泡囊中。用消费品中正常的表面活性剂浓度1-30%与香料/食用香料含量0.3-1%进行比较，可以明显地看出随着时间的流逝，该分布作用有利于表面活性剂的吸收。

性质上基本不亲水的基料，例如基于醇或挥发性的硅氧烷的那些基料也能随

着时间的流逝使胶囊中的香料/食用香料流失。在这些产品类型中，基料溶剂本身会溶解香料/食用香料。

美国专利 6,106,875 公开了一种将两亲挥发性香料或芳香化合物胶囊包封在具有水凝胶外壳和油砂芯的微胶囊的方法。使用胶囊壁中的水将液体中的香料或芳香化合物输送到或溶解在核中，以输送所述材料。该专利公开了，该项工艺提供了之前无法得到的壁的厚度和香味或芳香浓度。

尽管有了上述教导和前述胶囊包封工艺，但是仍对开发香料/食用香料系统有持续的需求，该系统设计为保持香料/食用香料使其损失最小（直到需要时），并且能在适当的时间释放香料/食用香料。

发明内容

已经发现，适宜的胶囊核设计可以减少和/或减慢香料或芳香材料从核中的流失。从这点上可以看到，术语香料和芳香材料可以互换地使用，并且不以任何方式对本发明进行限制。

一方面，本发明提供了一种胶囊颗粒，它包含：（a）包含以下成分的混溶溶液：选自香料和芳香材料的材料，其中，至少 60 重量%的所述材料的 Clog P 大于 3.3；Clog P 大于 3.3 的疏水溶剂，该疏水溶剂可混溶在所述材料中；以及 Clog P 小于 3 的牺牲溶剂，该牺牲溶剂可混溶在所述材料中，所述牺牲溶剂占混溶溶液的至少 5 重量%；以及（b）胶囊包封所述混溶溶液的可渗透的材料，所述可渗透的材料包含氨基系预聚物。

另一方面，本发明提供了一种胶囊包封芳香材料的方法，它包括以下步骤：提供含有非胶囊包封的芳香材料和任选的表面活性剂的产品基料；提供可渗透的胶囊颗粒，其中，所述可渗透的胶囊颗粒含有（a）混溶溶液，该混溶溶液包含：（i）胶囊包封的芳香材料，其中，至少 60 重量%的所述胶囊包封的芳香材料的 Clog P 大于 3.3；（ii）Clog P 小于 3 的牺牲溶剂；以及任选的（iii）Clog P 大于 3.3 的溶剂；以及（b）胶囊包封所述混溶溶液的可渗透的材料，所述可渗透的材料包含氨基系预聚物；以及使所述非胶囊包封的芳香材料和可渗透的胶囊颗粒达到平衡，从而将一部分所述非胶囊包封的芳香材料通过可渗透的胶囊颗粒的壁输送，并将该部分的所述非胶囊包封的芳香材料保持在所述可渗透的胶囊颗粒中。

本发明的一个实施方式是使用 Clog P 值大于 3.3，较好是大于 4 的芳香材料的巨大的优势。在本发明的该实施方式中，大于约 60 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于 3.3。在本发明的另一个非常好的实施方式中，大于 80 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于约 4.0。在最好的实施方式中，大于 90 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于约 4.5。

另一个实施方式是在香料核中使用大量适宜的疏水溶剂。较佳地，大于 30% 的核应由疏水溶剂构成，并且较佳的是，所述溶剂应选自：甘油三酯油、甘油单

酯和甘油二酯、矿物油、硅油、聚 α -烯烃、脂肪醇、邻苯二甲酸二乙酯和肉豆蔻酸异丙酯。

第三个实施方式包括在核中使用疏水聚合物以减少香料流失。通常，所述核含有小于约 80 重量%，较好是小于约 50 重量%，最好是小于约 20 重量%的疏水聚合物。较佳地，所述聚合物选自：乙基纤维素、羟丙基纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙烯乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、以及聚乙烯基吡咯烷酮和酯封端的聚酰胺或酰胺封端的聚酰胺。

在另一个实施方式中，使用 Clog P 值大于 3.3 的芳香材料的巨大的优势与使用大量的适宜的疏水溶剂和/或疏水聚合物相结合。

在本发明的另一个实施方式中，由于胶囊壁是可渗透的，可以使含有疏水溶剂和/或高 Clog P 值的芳香材料的核的胶囊实际吸收来自含有芳香材料的基料中的芳香材料。该方法可以通过一开始就在核中包容溶解度更大的溶剂（当该溶剂置于基料中时，它被核隔开）来改进，该溶剂可以是 Clog P 值较低的芳香材料，从而提供了自由空间，让原本就存在于基料中的芳香材料来占据。

将芳香材料迁移到胶囊中还提供了通过简单地在胶囊中装入高浓度的芳香材料来制造胶囊的方法。较佳地，所述芳香材料将迁移入胶囊的核中。这使得胶囊包封的芳香材料可以通过选择可渗透的胶囊材料和疏水核，并将所述胶囊浸在含有高芳香材料浓度的液体系统中来制造。

值得注意的是，本发明可应用于任何胶囊包封类型，只要外壳壁对所需的活性物质是可渗透的。因此，氨基塑料、蛋白质、聚氨酯、多糖、树胶、纤维素、以及任何其它胶囊包封材料的壁都可以有效地用在本发明中。

本发明的这些及其它实施方式将在下文中作更详细的描述。

附图说明

图 1 是颗粒的截面图。

图 2 是本发明的使用高 Clog P 芳香材料的实施方式的示意图。

图 3 是本发明的使用大量疏水溶剂的实施方式的示意图。

图 4 是本发明的使用产品表面活性剂的实施方式的示意图。

图 5 是芳香材料随着时间流逝的释放与测得的芳香材料的 Clog P 值的关系图。

图 6 是芳香材料随着时间流逝的释放与织物软化剂中芳香材料的 Clog P 值的关系图。

具体实施方式

已经报道了许多香水成分的 Clog P 值，例如，购自 California 州 Irvine 的 Daylight Chemical Information Systems 公司（Daylight CIS）的 Pomona92 数据库。使用购自 Daylight CIS 公司的 Clog P 程序能最方便地计算出这些值。当得自 Pomona 数据库时，该程序还列出了实验测得的 logP 值。该计算的 logP（Clog P）一般通

过 Hansch 和 Leo 的片段方法 (A. Leo 的“综合性药物化学”，第 4 卷，编辑为 C. Hansch、P. G. Sammens、J. B. Taylor 和 C. A. Ransden，第 295 页，Pergamon 出版社，1990) 来测定。该方法基于芳香材料成分的化学结构，并考虑了原子的数量和种类、原子结合性和化学键合。最值得信赖并且广泛地用于评价该物理化学性能的 Clog P 值可以用来代替本发明中使用的实验 LogP 值。有关 Clog P 和 logP 值的进一步的信息可以在美国专利 5,500,138 中找到。应当注意的是，logP 或 Clog P 通常是指辛醇-水分配系数。但是，logP 或 Clog P 值也可以定义为其它溶剂-水系统。这些值通常与辛醇-水 logP 或 Clog P 值线性相关。因此，当下文中以辛醇-水分配系数来描述本发明时，应当认识到也可以利用适当的转换用任何所需的溶剂-水分配系数来描述。

具有较低的 logP 或 Clog P 值的芳香材料 (这些术语在说明书中可以相互替换地使用) 通常显示出较高的水溶解度。因此，当这些材料位于置于亲水系统中的胶囊的核中时，如果胶囊的外壳对所述芳香材料是可渗透的，则这些材料有很大的倾向扩散到基料中。不想受到理论的限制，可以相信，从胶囊中渗漏的机制在水性基料中通过三个步骤来进行。首先，芳香材料溶解在与壳壁水合的水中。其次，溶解的芳香材料扩散通过壳壁进入大体积水相中。再次，水相中的芳香材料被分散在基料中的表面活性剂的疏水部分吸收，从而使得渗漏继续进行。类似的过程发生在水性基料不含表面活性剂而含有吸收香料的油脂相的情况下。吸收香料的油脂相可以在许多食品，如蛋黄酱、调味品、汤、烘焙食品、奶蛋糊等中找到。能吸收香料的油脂包括，但是不限于，豆油、玉米油、棉籽油、葵花油、猪油、牛脂等。

这种情况可以通过本发明的一个实施方式来改善，该实施方式包括使用高 Clog P 芳香材料的巨大的优势。在本发明的该实施方式中，大于约 60 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于 3.3。在另一个本发明的非常好的实施方式中，大于约 80 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于 4.0。在本发明的最好的实施方式中，大于约 90 重量%的芳香材料的 Clog P 值大于 4.5。这些实施方式以图示示出，用图 2 中优选程度的增加来描述。前述芳香材料的使用减少了在特定的时间、温度和浓度条件下芳香材料通过胶囊壁扩散进入基料中。

应当注意的是，虽然 Clog P 和水溶解度粗略相关，但是存在 Clog P 值近似而水溶解度差异很大的材料。在香料行业中，Clog P 是传统食用的亲水性的量度，它

形成描述本发明的基础。但是，本发明还进一步由下述实施方式更精致地限定：大于 60 重量%的芳香材料具有大于 3.3 的 Clog P 值和小于约 350ppm 的水溶解度。在本发明的另一个非常好的实施方式中，大于 80 重量%的芳香材料具有大于 4.0 的 Clog P 值和小于 100ppm 的水溶解度。在本发明的最好的实施方式中，大于 90 重量%的芳香材料具有大于约 4.5 的 Clog P 值和小于 20ppm 的水溶解度。在任何情况下，优选具有较低水溶解度的材料。

表 1 中列出的以下芳香成分最适用于本发明的胶囊：

表 1

| 香料成分 | Clog P |
|--|--------|
| 环己烷丙酸烯丙酯 | 3.935 |
| 黄葵内酯 | 6.261 |
| 苯甲酸戊酯 | 3.417 |
| 肉桂酸戊酯 | 3.771 |
| 戊基肉桂醛 | 4.324 |
| 戊基肉桂醛二甲缩醛 | 4.033 |
| 水杨酸异戊酯 | 4.601 |
| Aurantiol (羟基香茅醛-甲基氨基苯甲酸酯的商品名) | 4.216 |
| 水杨酸苄酯 | 4.383 |
| 乙酸对叔丁基环己酯 | 4.019 |
| 异丁基喹啉 | 4.193 |
| β -石竹烯 | 6.333 |
| 杜松烯 | 7.346 |
| 雪松醇 | 4.530 |
| 乙酸柏木酯 | 5.436 |
| 甲酸柏木酯 | 5.070 |
| 肉桂酸肉桂酯 | 5.480 |
| 水杨酸环己基 | 5.265 |
| 仙客来醛 | 3.680 |
| 二苯甲烷 | 4.059 |
| 二苯醚 | 4.240 |
| 十二烷内酯 | 4.359 |
| Iso E Super (1-(1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2,3,8,8-四甲基-2-萘基)-乙酮的商品名) | 3.455 |
| 巴西酸乙二醇酯 | 4.554 |
| 十一碳烯酸乙酯 | 4.888 |

| | |
|---|-------|
| Exaltolide (15-羟基十五酸的商品名, 内酯) | 5.346 |
| Galaxolide (1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环戊- γ -2-苯并呋喃的商品名) | 5.482 |
| 邻氨基苯甲酸香叶酯 | 4.216 |
| 苯乙酸香叶酯 | 5.233 |
| 十六烷内酯 | 6.085 |
| 水杨酸己烯酯 | 4.716 |
| 己基肉桂醛 | 5.473 |
| 水杨酸己酯 | 5.260 |
| α -鸢尾酮 | 3.820 |
| Lilial (对叔丁基- α -甲基氢化肉桂醛的商品名) | 3.858 |
| 苯甲酸芳樟酯 | 5.233 |
| 甲基二氢茉莉酮 | 4.843 |
| γ -正甲基紫罗兰酮 | 4.309 |
| 麝香 2,3-二氢-1-茛酮 | 5.458 |
| 西藏麝香 | 3.831 |
| 氧杂十六烷内酯-10 | 4.336 |
| 氧杂十六烷内酯-11 | 4.336 |
| 绿叶醇 | 4.530 |
| Phantolide (5-乙酰基-1,1,2,3,3,6-六甲基茛满的商品名) | 5.977 |
| 苯甲酸苯乙酯 | 4.058 |
| 苯乙基苯基乙酸酯 | 3.767 |
| 苯基庚醇 | 3.478 |
| α -白檀油烯醇 | 3.800 |
| Thibetolide (15-羟基十五酸的商品名, 内酯) | 6.246 |
| δ -十一内酯 | 3.830 |
| γ -十一内酯 | 4.140 |
| 乙酸香根酯 | 4.882 |
| 衣兰烯 | 6.268 |

优选高 Clog P 值的材料, 这意味着 Clog P 值为 4.5 的那些材料要比 Clog P 值为 4 的那些芳香材料好; 而 Clog P 值为 4 的那些材料要比 Clog P 值为 3.3 的那些芳香材料好。

本发明的芳香制剂应当具有至少约 60 重量%的 Clog P 值大于 3.3 的材料, 较好是大于约 80, 更好是大于约 90 重量%的 Clog P 值大于 4.5 的材料。

本领域技术人员理解, 芳香制剂通常是许多芳香成分的复杂的混合物。一种

香水通常具有几千种芳香化学物质作用而成。本领域技术人员理解，本发明可以包含一个单一的成分，但是更有可能的是本发明将包含至少 8 种或更多种芳香化学物质，更可能是本发明将包含 12 种或更多，并且经常是 20 种或更多种芳香化学物质。本发明试图使用在一种芳香制剂中含有 50 种或更多种芳香化学物质，75 种或更多，或者甚至是 100 种或更多种的芳香化学物质的复杂的芳香制剂。

优选的芳香材料具有高 Clog P 值和高蒸气压。具有这些性能的材料包括：对甲基·异丙基苯、caphene、mandarinal firm、Vivaldie™、萘品烯、Verdox™、乙酸萘酯、异戊酸环己酯、manzanate、月桂烯、herbavert、异丁酸异丁酯、四氢柠檬醛、罗勒烯和石竹烯。

如本文中所描述的，本发明较好地适用于各种熟知的消费品，如衣物洗涤剂 and 织物软化剂、液体盘碟清洁剂、翻转式烘干板、口腔护理产品、个人护理产品、食品、饮料、自动盘碟清洁剂、牙膏、漱口水、以及洗发水和头发调节剂。这些产品使用熟知的表面活性剂和乳化系统。例如，织物软化剂系统描述在美国专利 6,335,315、5,674,832、5,759,990、5,877,145、5,574,179、5,562,849、5,545,350、5,545,340、5,411,671、5,403,499、5,288,417、4,767,547 和 4,424,134 中。液体盘碟清洁剂描述在美国专利 6,069,122 和 5,990,065 中。自动盘碟清洁剂产品描述在美国专利 6,020,294、6,017,871、5,968,881、5,962,386、5,939,373、5,914,307、5,902,781、5,705,464、5,703,034、5,703,030、5,679,630、5,597,936、5,581,005、5,559,261、4,515,705、5,169,552 和 4,714,562。可以使用本发明的液体衣物洗涤剂包括描述在美国专利 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 中的那些系统。可以使用本发明的洗发水和头发调节剂包括描述在美国专利 6,162,423、5,968,286、5,935,561、5,932,203、5,837,661、5,776,443、5,756,436、5,661,118、5,618,523、5,275,755、5,085,857、4,673,568、4,387,090 和 4,705,681 中的那些系统。可以使用本发明的牙膏和其它口腔护理产品包括描述在美国专利 6,361,761、6,616,915、6,696,044、6,193,956、6,132,702、6,004,538、5,939,080、5,885,554、6,149,894、5,505,933、5,503,823、5,472,685、5,300,283 和 6,770,264 中的那些系统。

除了在本发明中要胶囊包封的芳香材料以外，本发明还试图加入溶剂材料。所述溶剂材料是可混溶在本发明中使用的芳香材料中的疏水材料。适宜的溶剂是那些对芳香化学物质具有合理的亲和力，并且 Clog P 值大于 3.3，较好是大于 6，最好是大于 10 的溶剂。这些实施方式，包括本发明的优选实施方式示于图 3。适宜的材料包括，但是不限于，甘油三酯油、甘油单酯和甘油二酯、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。在一个非常好的实施方式中，所述溶剂材料与具有前列高 Clog P 值的芳香材料结合。应当注意的是，选择相互之间具有高亲和力的溶剂和芳香材料将会导致稳定性的显著改善。该具体的亲和力可以通过测定芳香材料的溶剂-水分配系数来测得。适宜的溶剂可以选自以下非限制性的例子：

- 脂肪酸和甘油的单、二和三酯，以及它们的混合物。该脂肪酸链可以是 C₄-C₂₆ 的。并且，该脂肪酸链可以具有任意的不饱和度。例如，称为 Neobee M5 (Stepan 公司) 的癸酸/辛酸三甘油酯。其它适宜的例子是 Abitec 公司的 Capmul 系列。例如，Capmul MCM。

- 肉豆蔻酸异丙酯。
- 聚丙三醇低聚物的脂肪酸酯：

$R_2CO-[OCH_2-CH(OCOR_1)-CH_2O-]_n$ ，式中，R₁ 和 R₂ 可以是 H 或 C₄₋₂₆ 脂族链，或者它们的混合物，n 为 2-50，较好是 2-30。

- 非离子脂肪醇烷氧基化物，如 BASF 公司的 Neodol 表面活性剂、Shell 公司的 Dobanol 表面活性剂或者 Stepan 公司的 BioSoft 表面活性剂。所述烷氧基是乙氧基、丙氧基、丁氧基或者它们的混合物。另外，这些表面活性剂可以用甲基封端的，以增加它们的疏水性。

- 含有二和三脂肪酸链的非离子、阴离子和阳离子表面活性剂，以及它们的混合物。

- 聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇的脂肪酸酯，或者它们的混合物。
- 聚 α -烯烃，如 ExxonMobil PureSym™ PAO 系列。
- 酯，如 ExxonMobil PureSyn™ Esters。
- 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。
- 己二酸二异癸酯。

在所述胶囊包封的芳香材料的核中的溶剂的量应大于约 30 重量%，较好是大于约 50 重量%，最好是大于约 70 重量%。除了所述溶剂以外，较佳的是使用具有较高 Clog P 值的芳香材料。较佳的是，超过约 60 重量%，较好是超过 80，更好是超过约 90 重量%的所述芳香化学物质的 Clog P 值大于约 3.3，较好是大于约 4，最好是大于约 4.5。本领域技术人员将理解，通过使用各种溶剂和芳香化学物质，可以形成多种配方。比之具有较低 Clog P 值的芳香化学物质，使用高含量高 Clog P 值的芳香化学物质将可能需要较低含量的疏水溶剂，就可达到类似的操作稳定性。如本领域技术人员所理解的，在一个非常好的实施方式中，高 Clog P 值的芳香化学物质和疏水溶剂包含大于约 80，较好是大于约 90，最好是大于 95 重量%的芳香组合物。如上所述，可以在候选溶剂与水之间测定用于含有在核中的芳香材料的具体的 Clog P 值。使用该方法，可以得到最优溶剂选择。事实上，由于大多数的芳香材料具有多种成分，较佳的是可以测定溶剂和水中具体的芳香混合物的分布，以确定任何材料相互作用的效果。

还已发现，将疏水聚合物加入核中，通过减缓来自核的芳香材料的扩散，也可以改善稳定性。所述聚合物的含量通常小于核的 80 重量%，较好是小于 50%，最好是小于 20%。对聚合物的基本要求是它可与核中的其它成分，即芳香材料和其它溶剂混溶或相容。较佳的是，该聚合物还使核增厚或凝胶化，从而进一步减少了扩散。聚合物可以选自下述非限制性的例子：

- 乙烯的共聚物，乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物（DOW 公司的 Elvax 聚合物），乙烯和乙烯醇的共聚物（Kuraray 公司的 EVAL 聚合物），乙烯/丙烯酸弹性体，如 Dupont 公司的 Vamac 聚合物。

- 聚乙烯基聚合物，如聚乙酸乙烯酯。

- 烷基取代的纤维素，如乙基纤维素（DOW 公司生产的 Ethocel）、羟丙基纤维素（Hercules 公司的 Klucel 聚合物）；购自 Eastman Chemical 公司的乙酸丁酸纤维素。

- 聚丙烯酸酯。例子为：(i) Amphomer、Demacryl LT 和 Dermacryl 79，由 National Starch & Chemical 公司制造，(ii) Amerchol 公司的 Amerhold 聚合物，(iii) ISP 公司

Acudyne 258。

• 丙烯酸或甲基丙烯酸以及丙烯酸或甲基丙烯酸的脂肪酯的共聚物。它们是侧链晶化的。典型的这类聚合物列于美国专利 4,830,855、5,665,822、5,783,302、6,255,367 和 6,492,462 中。这些聚合物的例子为 Landec 公司生产的 Intelimer Polymers。

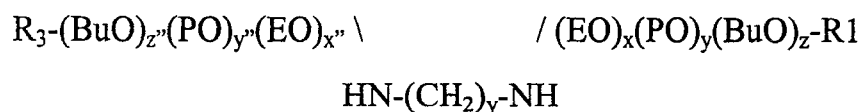
- 聚环氧丙烷。
- 聚四氢呋喃的聚环氧丁烷。
- 聚对苯二甲酸乙二酯。
- 聚氨酯 (National Starch 公司的 DynamX)。
- 聚(甲基乙烯基醚)的烷基酯-马来酸酐共聚物, 如 ISP 公司的 Gantrez 共聚物和 Omnirez 2000。

• 聚胺的羧酸酯。其例子为 Arizona Chemical 公司生产的酯封端的聚酰胺 (ETPA)。

• 聚乙烯基吡咯烷酮 (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。已知的是 BASF 公司的 Pluronic 和 Synperonic 聚合物/分散剂。

• 另一类的聚合物包括环氧乙烷/环氧丙烷/环氧丁烷的比例是任意的、具有导致净理论正电荷或电荷为零 (两性) 的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-环氧丁烷共聚物。其总体结构为:



式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为 H 或任何具有脂肪烷基链基团的烷基。这些聚合物的例子为 BASF 公司的商品名为 Tetronics 的市售商品。

我们已经发现, 当胶囊的核中含有非常大比例的具有上述适宜的 Clog P 值的溶剂和/或高 Clog P 值的芳香化学物质时, 胶囊包封的材料实际上能吸收来自含表面活性剂产品基料的芳香化学物质。如本领域技术人员所熟知的, 所述产品例如, 但是不限于, 织物软化剂、衣物洗涤剂、牙膏、漂白产品、洗发水和头发调节剂, 在它们的基料制剂中含有功能材料, 如表面活性剂、乳化剂、洗涤剂增效

助剂、增白剂等，连同芳香化学物质。这些产品通常强烈地吸收芳香成分，这主要是由于部分疏水的表面活性剂的缘故。同样地，许多食品也含有高含量的能吸收香料的脂肪及其它油脂。

大多数消费品是使用含有表面活性剂的水性基料制得的，但是也有些产品使用乙二醇、多元醇、醇或硅油作为主要溶剂或载体。如果核适当地设计并以适宜的含量用在基料中，则也可以从这些基料中吸收。这些产品的例子包括多种除臭剂和抗排汗剂。

在产品基料中，芳香材料用以提供消费者愉快的芳香（在使用产品时或使用之后）或者掩盖来自产品中使用的某些功能成分的不愉快的气味。如上所述，一个长久存在于产品基料中芳香材料的使用的问题是，在芳香材料的输送所需的最优时间之前，会损失芳香材料。我们已经发现，通过在胶囊的核中适当地选用溶剂和/或发现化学物质，并使核的利用处于适当的水平，胶囊将会在存储过程中成功地保留存在于水性产品中的芳香化学物质。最终，核吸收了大量的芳香材料，并且在核中建立了平衡水平的芳香材料，该平衡基于基料中的初始核组成和浓度，基料中的芳香材料的种类和浓度，基料的组成（尤其是表面活性剂的种类和浓度），以及存储条件。这一将来自产品基料，特别是那些含有高浓度的表面活性剂的产品基料的芳香材料载入胶囊中的能力，明确地表明了，适当地选择核的组成，可以在核中得到良好的芳香材料稳定性。

因此，在本发明的另一个实施方式中，提供了一种通过将来自产品基料的芳香材料再平衡入胶囊中来制造胶囊包封的芳香产品的方法。该方法包括：提供含有芳香材料的产品基料和具有可渗透的外壳的胶囊，该胶囊含有上述溶剂或具有高 Clog P 值的香料。所述溶剂和高 Clog P 值的芳香材料对所述芳香材料具有亲和力。为了吸收先前不存在于胶囊的核中的芳香材料，使之再平衡入胶囊的核中，较佳的是所述胶囊含有一些空隙空间或者含有一些能从胶囊中分配出来进入产品基料的低 Clog P 值的材料。本申请描述了具有适合程度的可渗透性的胶囊外壳。

如上所述，载有溶剂和/或具有高 Clog P 值的芳香材料的胶囊将吸收来自产品的其它芳香材料。在本发明的这一实施方式中，在存储过程中，胶囊的核与表面活性剂和产品的基本上亲水的介质一同竞争存在于产品基料中的芳香

材料。最终，核吸收了大量的芳香材料，并且在核中建立了平衡水平的芳香材料，该平衡基于基料中给定的初始核组成和浓度，基料中的芳香材料的种类和浓度，基料的组成，以及存储条件。所述在具有高浓度的表面活性剂的基料中核的自动装载，也表明了通过适当地选择核的组成，可以在核中得到良好的芳香材料稳定性。

如本文中所使用的，在室温或更高的温度下测量产品的稳定性至少一周。更好的是，本发明的胶囊可以存储在室温下超过约2周，较好是超过约一个月。

更具体地说，本发明提供了胶囊包封芳香材料的方法，它包括：

提供含有非胶囊包封的芳香材料和表面活性剂材料的产品基料；

提供可渗透的胶囊颗粒，其中，所述可渗透的胶囊核含有大于约70重量%的 Clog P 值大于约3.3的芳香材料和/或适宜的疏水溶剂；

使所述非胶囊包封的芳香材料和含有该芳香材料的可渗透的胶囊材料达到平衡，从而所述非胶囊包封的芳香材料通过可渗透的外壳壁输送入胶囊的内部，并保持可渗透的胶囊中芳香材料的含量。

在本发明的这一实施方式中，提供了一种增加胶囊中的芳香材料的含量的方法，它包括：提供含有表面活性剂和芳香材料的水性基料产品；提供对存储于基料中的芳香材料可渗透的胶囊，所述胶囊含有大于约60重量%的选自疏水溶剂和 Clog P 值大于约3.3的芳香化学物质的成分；存储所述水性产品基料和多孔胶囊至少约一周，从而使得水性基料中提供的芳香化学物质通过胶囊壁输送。如进一步描述的，选用溶剂和具有正确 Clog P 值的芳香化学物质会导致胶囊具有高芳香材料负载。所述高芳香材料负载导致比先前在水性基料中提供的芳香材料或包括在基料中的油中提供的芳香材料更高的芳香材料输送。例如，当胶囊使用在织物调节剂产品中时，通过使胶囊破碎以及测量顶部空间中的芳香材料，发现本发明的胶囊沉积的芳香材料比同一块布上沉积的芳香材料本身或者芳香材料与溶剂的组合多100%还多。在一些情况下，所述顶部空间测定表明，当使用具有高 Clog P 值的材料和/或适宜的溶剂的胶囊时，与芳香材料或芳香材料与溶剂的组合相比，顶部空间中测得的芳香材料增加了超过200%，增至超过约300%。

在本发明的另一个实施方式中，一开始就在胶囊中设置牺牲溶剂。所述牺牲溶剂是具有低 Clog P 值（小于约3），通常是约1-2.75，较好是约1.25-2.5，最好

是约 1.5-2 的溶剂。如果所述牺牲溶剂的 Clog P 值太低，它会在胶囊材料的制造过程中损失。适宜的牺牲溶剂包括乙酸苄酯和辛醇。核中使用的牺牲溶剂的量应大于 10%，较好是大于 20%，最好是大于 30%。较佳的是，核中的剩余物由 Clog P 值大于 3.3，较好是大于 4.0，最好是大于 6.0 的材料组成。

本发明提供了一种制造在其中包含了芳香材料的胶囊的方法，它包括以下步骤：

以至少 10% 的含量在胶囊核中提供 Clog P 值约为 1-3 的牺牲溶剂；

用可渗透的胶囊包封材料胶囊包封含有所述牺牲溶剂的核；

在含有芳香材料的液体环境中提供含有所述胶囊包封的牺牲溶剂的核；

使所述含有牺牲溶剂的胶囊与含有所述高 Clog P 值的芳香材料的环境达到平衡，从而将至少 20 重量%的牺牲溶剂从胶囊迁移入环境中。

较佳的是，超过 30，更好是超过 40 重量%的牺牲溶剂将从胶囊迁移入环境中，从而使得胶囊中的芳香材料的含量增加超过 10 重量%，较好是超过 20，最好是超过 30 重量%（与原本在胶囊中存在的芳香材料的原始重量相比）。

所述牺牲溶剂从可渗透的胶囊内迁移入环境中（以在胶囊中形成为具有高 Clog P 值的材料迁移进入胶囊中所需的空间）的时间短至 7-10 天。这一作用描述在图 5 中，其中，具有低 Clog P 值的材料比具有高 Clog P 值的那些材料更快地从核中迁移。这意味着在正常的产品制造、运输和分配过程中，牺牲溶剂将有足够的时间从胶囊内迁移出去，从而形成了自由空间，使得优选的芳香材料迁移到其中。当然，时间更长会使更大量的牺牲溶剂离开胶囊壁，形成更多的自由空间，最终在给定的温度下达到真正的平衡，而牺牲溶剂从胶囊中移出以及芳香材料移入胶囊也将最终停止。

所述迁移工艺的一个重要的优点是含有牺牲溶剂的胶囊可以大批量的制备，并置于各种芳香材料环境中。这意味着通过适当地选择芳香材料、胶囊和牺牲溶剂，可以制备胶囊包封的芳香材料，而不必胶囊包封各个特定的选用的芳香材料。

本发明还试图制造含有中间产品的浆液，所述浆液具有含有高疏水性核的胶囊（核中具有或没有牺牲溶剂）。中间产品是那些不出售给消费者但是用在制造过程中的产品。在一个优选的实施方式中，可以胶囊包封具有高 Clog P

值的溶剂材料和/或芳香材料，并作为浆液提供。向其中加入一定量的非胶囊包封的香料或芳香材料。所述非胶囊包封的或自由的香料或芳香材料分子将择优地迁移入胶囊中，并保留在胶囊中。任何存在的牺牲溶剂都将从胶囊中渗透出来，从而在胶囊中形成空隙，使得更多的香料或芳香材料分配到胶囊中。该项工艺产生了制造效率，因为胶囊包封的牺牲溶剂可置于含有游离香料或芳香材料的环境中，然后通过适宜的分配作用，就可以处理所需的胶囊包封的香料或芳香材料。该项工艺的使用允许使用适宜的胶囊包封的溶剂材料，而不需要胶囊包封每一种香料或芳香材料。这对于中间产品的制备而言是理想的，这些产品包含在液体环境中的香料和芳香材料处理的胶囊，从而可以较好地使用所列的时间来分配牺牲溶剂和香料或芳香材料。较佳的是，该液体环境是含有溶剂或其它调节剂的水性环境，它促进或加速了芳香材料的输送。

本发明的各个实施方式都提供了一种胶囊核组合物，它能在胶囊核中保留大量的芳香材料，并在所需的时间输送大量其中所含的芳香材料。我们发现，在各种产品基料中，在规定时间的次数、温度和浓度条件下，本发明的胶囊产品保留超过约 10 重量%，较好是超过 30，最好是超过 70 重量%的原本胶囊包封的芳香材料。

如“发明内容”部分所述，本发明可以用任何可渗透的胶囊壁材料来操作。较佳的胶囊包封聚合物包括密胺-甲醛或脲醛缩合物，以及相似种类的氨基塑料。另外，较佳的是，还食用通过明胶的简单或复杂凝聚制得的具有涂层的胶囊。由聚氨酯、聚酰胺、聚烯烃、多糖、蛋白质、硅氧烷、油脂、改性的纤维素、树胶、聚丙烯酸酯、聚磷酸酯、聚苯乙烯和聚酯、或者这些材料的组合组成的具有外壳壁的胶囊也是有用的。

在本发明中用于胶囊包封的适宜的聚合物包括氨基系预聚物，如脲-、密胺-、苯胍胺-和 glycouril-甲醛树脂，以及二羟甲基二羟基亚乙基脲型预聚物。这些预聚物可以用作与聚乙烯醇、聚乙烯胺、丙烯酸酯（优选酸功能性）、胺、多糖、聚脲/聚氨酯、聚氨基酸和蛋白质的混合物和交联剂。其它适宜的聚合物包括：聚酯（包括可生物降解的聚酯）、聚酰胺、聚丙烯酸酯和聚丙烯酰胺，聚乙烯基聚合物及其与聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚、聚脲、聚碳酸酯的共聚物，天然形成的聚合物，如聚酞、聚磷嗪、聚噁唑啉和紫外固化的聚烯烃。

本发明还试图使用所有上述聚合物材料、环氧-交联的聚醇、聚胺和聚氨酯/聚脲的紫外固化产品，以及上述物质的多壳产品。

聚合物系统是本领域所熟知的，它们的非限制性的例子包括描述在英国 GB2006709 A 中的氨基塑料胶囊和胶囊包封的颗粒；具有壁的微胶囊的制造包括使苯乙烯-马来酸酐与密胺-甲醛预缩合物反应，如 US 4,396,670 中所公开的；丙烯酸-丙烯酰胺共聚物与密胺-甲醛树脂的交联公开在 US 5,089,339 中；由阳离子密胺-甲醛缩合物组成的胶囊公开在 US 5,401,577 中；密胺-甲醛微胶囊化公开在 US 3,074,845 中；酰氨基-乙醛树脂原地聚合的胶囊公开在 EP 0 158 449 A1 中；醚化的脲-甲醛聚合物公开在 US 5,204,185 中；密胺-甲醛微胶囊公开在 US 4,525,520 中；交联的油溶性密胺-甲醛预缩合物公开在 US 5,011,634 中；由阳离子和阴离子密胺-甲醛预缩合物（然后交联）的复合物形成胶囊壁材料，如 US 5,013,473 中所述；由加成聚合物如缩聚物、酚醛、脲乙醛或丙烯酸聚合物制造的聚合物外壳，如 US 3,516,941 中所述；脲-甲醛胶囊，如 EP 0 443 428 A2 中所述；密胺-甲醛的化学，如 GB 2 062 570 A 中所述；由呈酸式盐形式的苯乙烯磺酸的聚合物或共聚物组成胶囊，胶囊与密胺-甲醛交联，如 US 4,001,140 中所述。

由带负电荷的、含有羧基的聚合电解质与脲和甲醛组成的胶囊公开在 US 4,406,816 中。含有密胺-甲醛交联的聚合物或共聚物（具有磺酸基）的胶囊壁，如 WO 02/074430 A1 中所述。

包含脲-甲醛或密胺-甲醛聚合物，以及含有一种或多种酸酐的聚合物或共聚物，较好是乙烯/马来酸酐聚合物的第二聚合物的胶囊壁，如 US 4,100,103 中所述；胶囊壁包含密胺-甲醛预缩合物和含有羧酸基团的聚合物，如 EP 1 393 706 A1 中所述；具有内表面和外表面的胶囊包封的外壳，如 PCT 92/13448 中所述。包含醚化的氨基系预聚物，如脲-、密胺-、苯胍胺-和 glycouril-甲醛树脂的胶囊壁是本领域已知的。

异氰酸酯系胶囊壁工艺公开在 PCT 2004/054362、EP 0 148149（还公开了聚酰胺、聚酯、聚磺酰胺和聚碳酸酯胶囊）、EP 0 017 409 B1、US 4,417,916、US 4,124,526、US 5,583,090、US 6,566,306、US 6,730,635、PCT 90/08468、PCT WO 92/13450、US 4,681,806、US 4,285,720 和 US 6,340,653 中。

其它适宜的交联/化学公开在 US 6,500,447 中；含有游离羧基，具有聚酰胺、

聚酯结构和交联结构的胶囊壁公开在 US 4,946,624 中；由通过凝聚工艺形成微胶囊的材料，较好是明胶，较佳的是通过戊二醛交联的，组成壁的材料公开在 US 6,194,375 B1 中。

其它示例的工艺包括芳香材料被吸收在有机微粒中，所述有机微粒的外部具有聚乙烯醇。所述颗粒由乙烯基共聚物、苯乙烯共聚物、丙烯酸聚合物和它们的混合物，以及它们的交联产物组成，如 US 3,726,803 所述。处理现有的液体渗透的胶囊壁的方法，其中，包含至少两个成分的胶囊壁处理系统中的一个成分通过化学络合或其它结合方式保持在胶囊壁材料渗透通道中，如 PCT 03/020864 中所述。

具有基于油和热塑性的混合物的连续相和非连续相（其本身），和/或含有有益介质和/或着色剂的胶囊，如 6,740,631 B2 中所述。

用于织物护理产品所需的多组分控制输送系统的胶囊包封方法公开在 US 4,448,929 中。包含聚乙烯醇和甲基乙烯基醚/马来酸的接枝共聚物的壁公开在 US 5,846,554 和 4,448,929 中。

通常，芳香材料以约 0.2-2 重量%的量加入消费品中。表面活性剂通常以约 1-30 重量%的量存在。在某些情况下，表面活性剂的含量可以超过配成产品的 85 重量%，通常是超过 95 重量%，甚至超过约 99 重量%，比如在翻转式烘干板中。我们发现，当使用上述发明时，另一个因素提供了改善的稳定性。与表面活性剂的含量相比，优选使用高含量的总核（芳香材料+溶剂+聚合物）。因此，只要在可能的情况下，应当使用最大为 20:1，较好是 10:1，最好是 3:1 的表面活性剂与核之比。本发明的这一实施方式示于图 4。

适用于本发明的表面活性剂包括那些普遍用在消费品，如衣物洗涤剂、织物软化剂等中的表面活性剂。这些产品通常包括还可用作织物软化剂的阳离子表面活性剂，以及非离子和阴离子表面活性剂。

非离子合成洗涤剂公开在美国专利 4,557,853 中，它包含一类化合物，这类化合物可以广义地定义为通过性质上亲水的烯化氧基团与有机疏水化合物（性质上是脂族的或烷基芳香族的）的缩合制得的化合物。可以容易地调整与任何特定的疏水基团缩合的亲水的或聚氧化烯基团的长度，以产生在亲水元素和疏水元素之间具有理想的平衡度的水溶性化合物。

例如，熟知的非离子洗涤剂通过市场上以商品名“Pluronic”出售的产品来获

得。这些化合物通过环氧乙烷与疏水基料（通过环氧丙烷与丙二醇的缩合形成）的缩合来形成。所述分子的疏水部分（当然是显示水不溶性）的分子量约为 1500-1800。向该疏水部分加入聚氧乙烯基团会在总体上增加分子的水溶性，并且产品的液体特性保持一个较高的点上，即，聚氧乙烯的含量约为缩合产物总重量的 50%。

其它适宜的非离子合成洗涤剂包括：

(i) 烷基酚的聚环氧乙烷缩合物，例如，具有含约 6-12 个碳原子的直链或支链构形的烷基的烷基酚与环氧乙烷的缩合产物，所述环氧乙烷以 10-50mol 环氧乙烷/mol 烷基酚的量存在。该化合物中的烷基取代基可以得自，例如聚合的丙烯、二异丁烯、辛烷和壬烷。

(ii) 那些得自环氧乙烷与得自环氧丙烷和乙二胺的反应的产物的缩合得到的产品，该产品可以根据疏水元素与亲水元素之间所需的平衡来改变组成。它们的例子为含有约 40-80 重量%的聚氧化烯，且分子量约为 5000-11,000 的、得自环氧乙烷基团与疏水基料（由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物构成）的反应的化合物，所述基料的分子量为 2500-3000 这一数量级是令人满意的。

(iii) 具有 8-18 个碳原子的呈直链或支链构形的脂族醇与环氧乙烷的缩合产物，例如，具有 10-50mol 环氧乙烷/mol 椰子醇的椰子醇环氧乙烷缩合物，椰子醇部分具有 10-14 个碳原子。

(iv) 三烷基氧化胺和三烷基氧化磷，其中，一个烷基具有 10-18 个碳原子，另两个烷基具有 1-3 个碳原子；所述烷基可以含有羟基取代基。具体的例子为十二烷基二（2-羟乙基）氧化胺和十四烷基二甲基氧化磷。

本发明中使用的非离子表面活性剂公开在美国专利 5,173,200 中，包括环氧乙烷与由环氧丙烷和丙二醇的缩合形成的疏水的聚氧化烯基料的缩合产物。这些化合物的疏水部分具有足够高的分子量，使之不溶于水。向该疏水部分中添加聚氧乙烯部分从总体上增加了分子的水溶性，并且产品的液体特性保持一个较高的点上，即，聚氧乙烯的含量约为缩合产物总重量的 50%。这类化合物的例子包括特定的市售 Pluronic™ 表面活性剂（BASF Wyandotte 公司），尤其是那些聚氧丙烯醚的分子量约为 1500-3000 且聚氧乙烯的含量约为分子的 35-55 重量%的化合物，即 Pluronic™ L-62。

优选的非离子表面活性剂包括 C₈-C₂₂ 烷基醇与 2-50mol 环氧乙烷/mol 醇的缩

合产物。这类化合物的例子包括： C_{11} - C_{15} 脂肪醇与 3-50mol 环氧乙烷/mol 醇的缩合产物，购自 Shell Chemical 公司，Houston, Tex.，即 Neodol™ 23-6.5 (C_{12} - C_{13} 脂肪醇与约 7mol 环氧乙烷缩合)，购自 Olin Chemicals 公司的 PolyTergent™ SLF 系列或者购自 Union Carbide 公司的 Tergitol™ 系列，即 Tergitol™ S-15，它通过约 15mol 的环氧乙烷与 C_{11} - C_{15} 仲链烷醇的缩合来形成；Tergitol™ N-6，它是约 6mol 环氧乙烷与异月桂醇（CTFA 命名：isolaureth-6）的缩合产物；Incropol™ CS-12，它是十八烷醇和十六烷醇与约 12mol 环氧乙烷缩合的混合物（Croda 公司）；Incropol™ L-7，它是月桂醇与约 7mol 环氧乙烷的缩合产物（Croda 公司）。

优选的非离子表面活性剂还包括： C_8 - C_{24} 脂肪酸酰胺，如二十酸和二十二酸的混合物的单酰胺（Kenamide™ B，Humko Chem.公司，Memphis, Tenn.），以及 C_8 - C_{22} 脂肪酸的单或二链烷醇酰胺，如椰子酸、月桂酸、肉豆蔻酸或硬脂酸的二乙醇酰胺、单乙醇酰胺或单异丙醇酰胺，或者它们的混合物。例如，Monamide™ S 是硬脂酸的单乙醇酰胺（Mona Industries 公司，Paterson, N.J.），Monamide™ MEA 是花生酸的单乙醇酰胺（Mona 公司）。

其它可以使用的非离子表面活性剂的例子包括 C_6 - C_{12} 烷基酚的环氧乙烷酯，如（壬基苯氧基）聚氧乙烯醚。特别有用的是通过约 8-12mol 环氧乙烷与壬基酚的缩合制备的酯，如 Igepal™.CO 系列（GAF 公司，New York, N.Y.）。

其它有用的非离子表面活性剂包括：烷基硫醇的环氧乙烷酯如十二烷基硫醇聚氧化烯硫醚，脂肪酸的环氧乙烷酯如聚乙二醇的月桂酸酯，即，PEG 600 单硬脂酸酯（Akzo Chemie 公司制造）和甲氧基聚乙二醇的月桂酸酯；脂肪酸酰胺的环氧乙烷酯，环氧乙烷与山梨糖醇的部分脂肪酸酯的缩合产物，如山梨聚糖聚乙二醇醚的月桂酸酯，以及其它类似的材料，其中，环氧乙烷与酸、苯酚、酰胺或醇的摩尔比约为 5-50:1。

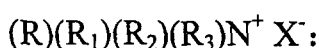
美国专利 4,557,853 公开了适用于本发明的适宜的阴离子表面活性剂。最普通的一类阴离子合成表面活性剂可以广义地描述为在分子结构中具有含约 8-22 个碳原子的烷基以及选自磺酸和硫酸酯自由基的基团的有机硫酸反应产物的水溶性盐，特别是碱金属盐。这些合成洗涤剂的重要的例子为：烷基硫酸钠、烷基硫酸铵或烷基硫酸钾，尤其是那些通过硫酸化由降解牛脂或椰子油的甘油酯制得的高级醇所得的产品；烷基苯磺酸钠或钾，其中，所述烷基含有约 9-15 个碳原子，尤其是那些

描述在美国专利 2,220,099 和 2,477,383 中的类型,这些专利在本文中引用作为参考;烷基甘油醚磺酸钠,尤其是那些得自牛脂和椰子油的高级醇的醚;椰子油脂肪酸单甘油酯硫酸钠和磺酸钠; 1mol 高级脂肪醇(例如,牛脂或椰油醇)与约 3mol 环氧乙烷的反应产物的硫酸酯的钠盐或钾盐;每 mol 具有约 4 个单元的环氧乙烷并且其中的烷基含有约 9 个碳原子的烷基酚环氧乙烷醚硫酸酯的钠盐或钾盐;用羟乙磺酸酯化并用氢氧化钠中和的脂肪酸的反应产物,其中,例如所述脂肪酸得自椰子油;甲基牛磺酸的脂肪酸酰胺的钠盐或钾盐,其中,例如所述脂肪酸得自椰子油;以及其它现有技术中已知的产品,许多这些产品列于美国专利 2,486,921、2,486,922 和 2,396,278 中。

另一大类的表面活性剂是阳离子表面活性剂,它们可以被称为季铵盐,或“quats.”这些材料描述在美国专利 5,173,200 中,并且还可以用来调节干燥的织物以及减少静电粘附和皮棉附着。所述织物被软化,因为它们的光泽、柔软度和/或手感通过主观或客观的评价得到改善。

这些材料的再细分类在本领域中被称为单甲基三烷基季铵盐、咪唑啉鎓季铵盐、二甲基烷基苄基季铵盐、二烷基二甲基季铵盐、甲基二烷氧基烷基季铵盐、二酰氨基胺系季铵盐和二烷基甲基苄基季铵盐,其中,所述“烷基”部分较好是 C₈-C₂₄ 烷基,所述季铵盐是氯化物或甲基硫酸盐。

方便起见,一小类脂族季铵可以定义为以下结构:



式中,R 为苄基,或低级(烷基)苄基;R₁ 为 10-24 个碳原子,较好是 12-22 个碳原子的烷基;R₂ 为 C₁₀-C₂₄-烷基、C₁-C₄-烷基或(C₂-C₃)羟烷基,R₃ 为 C₁-C₄-烷基或(C₂-C₃)羟烷基,X 表示能赋予水溶性或分散性的阴离子,包括氯、溴、碘、硫酸根和甲基硫酸根。这些脂族季铵中特别优选的种类包括:正 C₁₂-C₁₈-烷基-二甲基苄基氯化铵(氯化肉豆蔻烷氧鎓(myrisalkonium chloride))、正 C₁₂-C₁₄-烷基二甲基(乙基苄基)氯化铵(季铵 14)、二甲基(苄基)氯化铵、月桂基(三甲基)氯化铵、以及它们的混合物。这些化合物作为得自 Onyx Chemical 公司(Jersey City, N.J.)的 BTC 系列售出。例如,BTC 2125M 是氯化肉豆蔻烷氧鎓与季铵-14 的混合物。二氢化的牛脂甲基苄基氯化铵是购自 Sherex Chem.公司(Dublin, Ohio)的甲基苄基氯化铵。

其它有用的脂族季铵包括其中 R 和 R₁ 均为 C₈-C₂₄ 烷基的那些物质,如 N,N-

二-(高级)-C₁₀-C₂₄-烷基-N,N-二(低级)-C₁-C₄-烷基-季铵盐, 如二硬脂酰(二甲基)氯化铵、二氢化的牛脂(二甲基)氯化铵、二牛脂(二甲基)氯化铵(Arquad™ 2HT-75, Akzo Chemie 公司, McCook, Ill.)、二硬脂酰(二甲基)甲基硫酸铵和二氢化的牛脂(二甲基)甲基硫酸铵(Varisoft™ 137, Sherex)。

其它有用的季铵抗静电剂包括具有以下通式的(高级(烷基)-酰氨基(低级)-烷基)-二烷基-胺的酸盐:



式中, A 是 C₁₄-C₂₄ 直链或支链烷基, Y 是亚乙基、亚丙基或亚丁基, R₁ 和 R₂ 独立地为 H、C₁-C₄(低级)烷基或(C₁-C₃)羟烷基, 或者一同形成-CH₂-CH₂YCH₂-CH₂-部分, 其中, Y 是 NH、O 或 CH₂; R₃ 与 R₁ 相同, 或者也是[A(C=O)Y-], X 是有机酸的盐。这类化合物以 Incromate™ 系列的商品名购自 Croda 公司 (New York, N.Y.), 例如, Incromate™ IDL[异硬脂酰胺基丙基(二甲基)乳酸胺]、Incromate™ ISML[异硬脂酰胺基丙基(吗啉鎓)乳酸盐]和 Incromate™ CDP[椰油酰氨基丙基(二甲基)丙酸胺]。甲硫酸二牛脂二酰氨基酯(季铵 53)以 Incrosoft™ T-75 购自 Croda 公司。

优选的咪唑啉鎓盐包括: (甲基-1-牛脂-酰氨基)乙基-2-牛脂咪唑啉鎓甲基硫酸盐, 以 Varisoft™ 475 购自 Sherex Chemical 公司; (甲基-1-油烯基酰氨基)乙基-2-油烯基咪唑啉鎓甲基硫酸盐, 以 Varisoft™ 3690 购自 Sherex Chemical 公司; 牛脂咪唑啉鎓甲基硫酸盐(Incrosoft™ S-75, Croda 公司)和烷基咪唑啉鎓甲基硫酸盐(Incrosoft™ CFI-75, Croda 公司)。

其它有用的胺盐为可溶于水的硬脂酰胺盐, 如硬脂酰-二甲基胺盐酸盐、二硬脂酰胺盐酸盐、溴化癸基吡啶、月桂酸的乙酰基酰氨基乙酯的氯化吡啶衍生物、乙酸癸胺和二-[(油酰基)-(5,8)-乙醇氧基]-牛脂(C₁₄-C₁₈)胺氢磷酸盐(Necon™ CPS-100)等。

虽然本发明的许多描述都针对芳香化学物质和芳香消费品, 本发明还较好地使用了胶囊包封的香料。本领域技术人员明白, 口腔护理产品, 如牙膏、凝胶、漱口水、口腔清洗剂、口香糖和口沫, 以及食品和饮料都可以使用胶囊包封的香料成分。上文中列出的芳香材料的 Clog P 的计算方法也可用于香料。本领域技术人员将很好地理解, 食品级的材料可用于本发明的具有胶囊包封的香料的实践中。如本文中所使用的, 术语“食品”包括用于人或动物的固体和液体可食材料, 这些材料通常

具有（但不是必要）营养价值。因此，食品包括食用产品，如肉、肉汤、汤、方便食品、麦芽、醇、以及其它饮料、牛奶和乳制品，海产食品，包括鱼、甲壳动物、软体动物等，糖果、蔬菜、谷物、软饮料、快餐、口香糖、狗和猫的食品、其它兽用食品等。

本领域技术人员明白，特定的表面活性剂可以使用在这些食品级的产品中。表面活性剂包括描述在美国专利 6,770,264 中的那些，包括选自以下物质的那些：阴离子高泡沫表面活性剂，如直链 C₁₂₋₁₈ 烷基硫酸钠；在分子中含有 2-6 个二醇醚基团的 C₁₂₋₁₆ 直链烷基聚二醇醚硫酸钠；烷基-(C₁₂₋₁₆)-苯磺酸盐；直链链烷烃-(C₁₂₋₁₈)-磺酸盐；磺基琥珀酸单烷基-(C₁₂₋₁₈)-酯；硫酸化的脂肪酸单甘油酯；硫酸化的脂肪酸链烷醇酰胺；磺基乙酸烷基-(C₁₂₋₁₈)-酯；以及在酰基部分含有 8-18 个碳原子的酰基肌氨酸、酰基氨基乙磺酸盐和酰基异硫代磺酸盐。非离子表面活性剂，如脂肪酸单和二甘油酯的乙氧基化物、脂肪酸山梨糖酯和环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合物也是适合的。特别优选的表面活性剂是月桂基硫酸钠和肌氨酸钠。也可以使用这些表面活性剂的组合。

另外的表面活性剂描述在美国专利 6,361,761 中，包括牛磺酸盐表面活性剂。说明书中使用的术语“牛磺酸盐表面活性剂”是 N-酰基 N-烷基牛磺酸盐金属盐。优选的牛磺酸盐表面活性剂以 Tauranol™ WHSP 购自 Finetex 公司。

有代表性的牛磺酸盐表面活性剂包括 N-椰油基-N-甲基牛磺酸盐、N-棕榈酰-N-甲基-牛磺酸盐和 N-油烯基-N-甲基牛磺酸盐，以及它们的月桂酰、肉豆蔻酰、硬脂酰、乙基、正丙基和正丁基同系物。

在美国专利 6,696,044 中，硬脂酸钠被描述为用于口香糖组分的优选表面活性剂。硬脂酸钠通常以与棕榈酸钠的约 50/50 混合物，以及单和/或二甘油酯的至少一种柠檬酸酯的混合物购得。后一种市售的去污剂的合适的例子是 Condea Vista 公司出售的 IMWITOR 370™。更优选的表面活性剂是单甘油酯和二甘油酯的乳酸酯的混合物。

美国专利 6,616,915 描述了一大类适用于口腔卫生产品的表面活性剂。阴离子表面活性剂的典型的例子为：肥皂、烷基苯磺酸盐、链烷烃磺酸盐、烯烃磺酸盐、烷基醚磺酸盐、甘油醚磺酸盐、 α -甲酯磺酸盐、磺基脂肪酸、烷基硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、甘油醚硫酸盐、混合的羟基醚硫酸盐、单甘油酯（醚）硫酸盐、脂肪酸

酰胺（醚）硫酸盐、单和二烷基磺基琥珀酸盐、单和二烷基磺基琥珀酰胺盐、磺基三甘油酯、酰氨基皂、醚羧酸和它们的盐、脂肪酸羟乙磺酸盐、脂肪酸肌氨酸盐、脂肪酸氨基乙磺酸盐、N-酰胺酸（例如，酰基乳酸盐、酰基酒石酸盐、酰基谷氨酸盐和酰基天冬氨酸盐）、烷基寡葡萄糖苷硫酸盐、蛋白质脂肪酸缩合物（尤其是基于小麦的植物产品）和烷基（醚）磷酸盐。如果阴离子表面活性剂含有聚二醇醚链，这些表面活性剂可显示为常规的，但是较佳的是较窄的同系物分布。非离子表面活性剂的典型例子为：脂肪醇聚乙二醇醚、烷基酚乙二醇醚、脂肪酸乙二醇酯、脂肪酸酰胺聚乙二醇醚、脂肪酰氨基聚乙二醇醚、烷氧基化的甘油三酯、混合的醚、各自的混合的甲缩醛、可能部分氧化的烷基（烯基）寡葡萄糖苷、各自的葡萄糖酸衍生物、脂肪酸-N-烷基葡萄糖酰胺、蛋白质水解产物（尤其是基于小麦的植物产品）、多元醇脂肪酸酯、糖酯、山梨糖酯、聚山梨酸酯和氧化胺。如果非离子表面活性剂含有聚乙二醇醚链，这些表面活性剂可显示常规的，但是较佳的是较窄的同系物分布。由于应用工艺的原因—尤其是与口腔粘膜和起泡性的相容性，优选使用烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、单甘油酯（醚）硫酸盐、烯炔磺酸盐、以及烷基和/或链烯基寡葡萄糖苷，以及它们的混合物，它们可以用作含水的糊剂，但是较佳的是用作无水粉末或颗粒，它们可以通过，例如气流干燥器（Flash-Dryer）或 SKET 程序来得到。

可用于调香产品，如牙膏和口腔护理产品的常规调香材料包括：饱和的脂肪酸、不饱和的脂肪酸和氨基酸；醇，包括伯和仲醇；酯；羰基化合物，包括酮（除了本发明的二烯烷基酰胺）和醛；内酯；其它的环状有机材料，包括苯衍生物，无环化合物，杂环化合物如呋喃、吡啶、吡嗪等；含硫化合物，包括硫醇、硫化物、二硫化物等；蛋白质；油脂，碳水化合物；所谓的香料增效剂，如谷氨酸单钠、谷氨酸镁、谷氨酸钙、鸟苷酸钙和肌苷酸钙；天然调香材料，如水解产物、可可粉、香草和焦糖；香精油和提取物如茴香油、丁香油等，以及人造调香材料如香草醛、乙基香草醛等。

具体的优选香料助剂包括，但是不限于以下物质：茴香油；乙基-2-丁酸甲酯；香草醛；顺-3-庚醇；顺-3-己醇；反-2-庚烯醛；戊酸丁酯；2,3-二乙基吡嗪；甲基环戊烯醇酮；苯乙醛；缬草油；3,4-二甲氧基-苯酚；乙酸戊酯；肉桂酸戊酯； γ -丁酰内酯；糠醛；三甲基吡嗪；苯乙酸；异戊醛；乙基麦芽酚；乙基香草醛；戊酸乙酯；丁酸乙酯；可可提取物；咖啡提取物；薄荷油；绿薄荷油；丁香油；茴香脑；豆蔻

油；冬青油；肉桂醛；乙基-2-戊酸甲酯； γ -己烯基内酯；2,4-癸二烯醛；2,4-庚二烯醛；甲基噻唑醇(4-甲基-5- β -羟乙基噻唑)；2-甲基丁烷硫醇；4-巯基-2-丁酮；3-巯基-2-戊酮；1-巯基-2-丙烷；苯乙醛；糠醛；糠醇；2-巯基丙酸；烷基吡嗪；甲基吡嗪；2-乙基-3-甲基吡嗪；四甲基吡嗪；聚硫化物；二丙基二硫化物；甲基苄基二硫化物；烷基噻吩；2,3-二甲基噻吩；5-甲基糠醛；乙酰基呋喃；2,4-癸二烯醛；guaiacol；苯基乙醛； β -癸内酯；d-柠檬烯；乙偶姻；乙酸戊酯；麦芽酚；丁酸乙酯；乙酰基丙酸；胡椒醛；乙酸乙酯；正辛醛；正庚醛；正己醛；二乙酰基；谷氨酸单钠；谷氨酸单钾；含硫氨基酸，例如，半胱氨酸；水解的蔬菜蛋白质；2-甲基呋喃-3-硫醇；2-甲基二氢呋喃-3-硫醇；2,5-二甲基呋喃-3-硫醇；水解的鱼蛋白；四甲基吡嗪；丙基丙烯基二硫化物；丙基丙烯基三硫化物；二烯丙基二硫化物；二烯丙基三硫化物；二丙烯基二硫化物；二丙烯基三硫化物；4-甲基-2-[(甲基-硫代)-乙基]-1,3-二硫戊环；4,5-二甲基-2-(甲基硫代甲基)-1,3-二硫戊环；以及 4-甲基-2-(甲基硫代甲基)-1,3-二硫戊环。这些香料成分以及其它的香料成分公开在美国专利 6,110,520 和 6,333,180 中。

胶囊中芳香材料的保留可以在存储后以所需的温度和时间段，如六周、两个月、三个月或更长时间直接地测得。优选的方式是以特定的时间测量产品的总的顶部空间，并且通过直接添加所有存在的芳香材料的总量作为对照产品，将所得的结果与对照产品（设置为 0% 保留）的顶部空间相比较。或者，可以在存储后对产品基料进行性能测试，并通过分析或感觉评价将其性能与新产品相比较。这一更间接的测定方式通常包括测定与产品一同使用的基材上的芳香材料的顶部空间，或者对同一基材进行气味评价。

芳香材料的胶囊包封是现有技术中已知的，参见例如，美国专利 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。另一篇有关芳香材料胶囊包封的讨论记载在 Kirk-Othmer 百科全书中。对芳香材料胶囊包封的优选的公开记载在美国专利申请 2004/0142828 和 2004/0138093 中，它们都在 2004 年 7 月公开。

在胶囊包封了所述芳香材料后，可以将带阳离子电荷的水溶性聚合物施加到所述胶囊包封了芳香材料的聚合物中。所述水溶性的聚合物也可以是两性聚合物，其阳离子官能团与阴离子官能团的比例导致净总电荷为零和正电荷，即，阳离子。本

领域技术人员明白，可以通过改变 pH 来调节这些聚合物的电荷，依使用该项工艺的产品而定。可以使用任何适宜的在胶囊包封的芳香材料上涂布带阳离子电荷的材料。适用于帮助胶囊输送到界面的带阳离子电荷的聚合物的性质根据与胶囊壁的化学性质的相容性来确定，因为其与胶囊壁必然有一些缔合。该缔合可以是通过物理作用，如氢键键合、离子作用、疏水作用、电子传输作用形成的，或者聚合物涂层可以化学地（共价键）接枝到胶囊或颗粒表面。胶囊或颗粒表面的化学改性是使聚合物涂层对胶囊或颗粒表面的附着最优化的另一种方法。此外，胶囊和聚合物需要去到所需的界面上，因此，需要与该界面的化学性质（例如，极性）相容。因此，根据使用的胶囊的化学性质和界面（例如，棉花、聚酯、头发、皮肤、木材），阳离子聚合物可以选自一种或多种具有总的为零（两性的：阳离子和阴离子官能团的混合物）或者净正电荷的聚合物，基于以下聚合物主链：多糖、多肽、聚碳酸酯、聚酯、聚烯烃（乙烯基、丙烯酸、丙烯酰胺、聚二烯烃）、聚醚、聚醚、聚氨酯、聚噁唑啉、聚胺、硅氧烷、聚磷嗪、olyaromatic、聚杂环或聚紫罗烯，分子量（MW）约为 1,000-1000,000,000，较好是约 5,000-10,000,000。本文中使用的分子量是重均分子量。任选地，这些阳离子聚合物可以通过凝聚成型的方式与非离子和阴离子聚合物以及表面活性剂结合使用。

可以用来涂布胶囊包封的芳香材料的阳离子聚合物的更详细的列表公开在待批普通转让的美国专利申请 2004/0142828 和 2004/0138093 中，它们都公开于 2004 年 7 月。

多糖包括瓜尔豆胶、海藻盐、淀粉、黄原胶、壳聚糖、纤维素、葡聚糖、阿拉伯树胶、角叉菜、透明质酸盐。这些多糖可以与以下物质一同使用：

(a) 阳离子变体和烷氧基-阳离子变体，如以 Celquat L-200 (Polyquaternium-4)、Polyquaternium-10 和 Polyquaternium-24 购自 National Starch 公司 (Bridgewater, N.J.) 的阳离子羟乙基、阳离子羟基普罗皮纶；

(b) 乙醛、羧基、琥珀酸盐、乙酸盐、烷基、酰胺、磺酸盐、乙氧基、丙氧基、丁氧基、以及这些官能团的结合；

(c) 任何疏水变体（与多糖主链的极性作比较）。

上述 (a)、(b) 和 (c) 中描述的变体可以是任何比例，并且其官能化的程度达到完成所有官能团的取代，而且聚合物的理论净电荷为零（阳离子和阴离子官

能团的混合物)或者较佳的是正的。此外,多达5种不同类型的官能团可以连接在多糖上。而且,聚合物的接枝链的改性可以与主链的改性不同。抗衡离子可以是任何卤素离子或有机抗衡离子,公开于美国专利 6,297,203 和 6,200,554 中。

另一来源的阳离子聚合物含有可质子化的胺基,从而使得总的净电荷为零(两性的:阳离子和阴离子官能团的混合物)或者正的。例子为蚕丝蛋白、玉米蛋白、明胶、角蛋白、胶原蛋白以及任何多肽,如聚赖氨酸。

其它阳离子聚合物包括聚乙烯聚合物,如聚乙烯胺及其与 N-乙烯基甲酰胺的共聚物,已知为购自 BASF 公司的 Lupamin 9095。其它含有羟基烷基乙烯基胺单元的适宜的阳离子聚合物公开在美国专利 6,057,404 中。

另一类材料是聚丙烯酸酯,选自那些含有阳离子单体丙烯酸二甲基氨基乙基甲酯(DMAEMA)或甲基丙烯酸氨基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)的聚合物。DMAEMA 可以在得自 ISP 公司的 Gafquat 和 Gaffix VC-713 聚合物中找到。MAPTAC 可以在 BASF 公司的 Luviquat PQ11 PN 和 ISP 公司的 Gafquat HS100 中找到。

可以使用的另一组聚合物是那些在主链中含有阳离子基团的物质。该组中包括的物质如下:

(1) 聚亚烷基亚胺,如聚亚乙基亚胺,以 Lupasol 购自 BASF 公司。本发明中可以使用任意分子量和任意交联程度的该聚合物;

(2) 具有以下通式的紫罗烯:

$-[N(+R_1R_2-A1-N(R_5)-X-N(R_6)-A2-N(+R_3R_4-A3)]_n-2Z-$, 如美国专利 4,395,541 和 4,597,962 中所述;

(3) 己二酸/二甲基氨基羟丙基二亚乙基三胺共聚物,如购自 Sandoz 公司的 Cartaretin F-4 和 F-23;

(4) 通式为 $-[N(CH_3)_2-(CH_2)_x-NH-(CO)-NH-(CH_2)_y-N(CH_3)_2]-(CH_2)_z-O-(CH_2)_p]_n-$ 的聚合物,式中, $x, y, z, p=1-12$, n 根据分子量的需要来定。例子为 Polyquaternium 2 (Mirapol A-15)、Polyquaternium-17 (Mirapol AD-1) 和 Polyquaternium-18 (Mirapol AZ-1)。

其它聚合物包括阳离子聚硅氧烷和具有有净理论正电荷或者电荷为零(阳离子和阴离子官能团的混合物)的碳接枝部分的阳离子聚硅氧烷。它包括阳离子基团封端的

官能化的硅氧烷（例如 Polyquaternium-80）。适宜的聚硅氧烷的例子可以在美国专利 4,395,541、4,597,962 和 6,200,554 中找到。可用来改善胶囊/颗粒的沉积的另一组聚合物是用阳离子聚硅氧烷改性的磷脂。这些聚合物的例子记载在美国专利 5,849,313、PCT 专利申请 9518096A1 和欧洲专利 EP0737183B1 中。

此外，也可以使用硅氧烷、多糖和蛋白质的共聚物，它们作为 Crodasone 系列产品出售。

另一类聚合物包括具有所得的阳离子基团的、环氧乙烷/环氧丙烷/环氧丁烷的比例为任意的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-环氧丁烷聚合物。这些聚合物的例子是市售的商品名为 TETRONIC 的聚合物。

适宜的聚杂环（在主链中出现不同的分子）聚合物包括 Isamu Kashiki 和 Akira Suzuki 公开在 Ind. Eng. Chem. Fundam.（1986 年，第 25 期，第 120-125 页）中的哌嗪-亚烷基主链共聚物。

含有在主聚合物链中具有阳离子电荷的单体的共聚物也适用于本发明。可以使用多达 5 种不同类型的单体。也可以使用任何得自说明书中所列类型的共聚单体。这些聚合物的例子为 DADMAC 与乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、咪唑、咪唑啉鎓卤化物等的聚二烯丙基二甲基卤化铵（聚 DADMAC）共聚物。这些聚合物公开在 Henkel 公司的 EP0327927A2 和 PCT 专利申请 01/62376A1 中。购自 Ondo Nalco 公司的 Polyquaternium-6（Merquat 100）、Polyquaternium-7（Merquats S、550 和 2200）、Polyquaternium-22（Merquats 280 和 295）和 Polyquaternium-39（Merquat Plus 3330）也是适合的。

这些聚合物的亲和性可以通过形成具有阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和乳化剂的配方，或者通过在表面活性剂与聚合物之间或者不同的聚合物之间的凝聚成形来进一步的改善。为了达到这一目的，可以使用聚合物系统（包括前述的那些系统）的组合以及公开在 EP1995/000400185 中的那些系统。

此外，将上述所列的单体聚合成为嵌段、接枝或星形（具有许多的臂）聚合物通常能增强对各种表面的亲和性。各种嵌段部分、接枝部分和臂中的单体可选自说明书中列出的各类聚合物。

在一个优选的实施方式中，称为沉积助剂的聚合物也可以是阳离子的，它可以

来自以下的来源:

“用于化妆品的聚合物和稠化剂百科全书”, Robert Lochhead 和 William From 的文章 “Cosmetics & Toiletries” 第 108 卷, 1993 年 5 月, 第 95-138 页;

“改性的淀粉: 性能和用途”, O. B. Wurzburg 著, CRC 出版社, 1986 年, 具体是第 3、8 和 10 章;

美国专利 6,190,678 和 6,200,554, 以及转让给 Henkel 公司的 PCT 专利申请 WO 01/62376A1。

优选的带阳离子电荷的材料选自阳离子改性的淀粉和阳离子改性的瓜尔豆胶、包含聚二烯丙基二甲基卤化铵 (聚 DADMAC) 的聚合物、以及 DADMAC 与乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、咪唑、咪唑啉鎓卤化物等的共聚物。例如, 购自 Onco Nalco 公司的 Polyquaternium-6、7、22 和 39。

优选的阳离子淀粉的分子量约为 100,000-500,000,000, 较好是约 200,000-10,000,000, 最好是约 250,000-5,000,000。优选的阳离子淀粉产品是 HI-CAT CWS42 和 HI-CAT 02, 它们购自 ROQUETTE AMERICA 公司。

优选的阳离子瓜尔豆胶的分子量约为 50,000-5,000,000。优选的阳离子瓜尔豆胶产品是购自 Rhodia 公司的 Jaguar C-162 和 Jaguar C-17。

阳离子聚合物的量约为含芳香材料的组合物的 1-3000%, 较好是约 5-1000%, 最好是约 10-500%, 以折干计算的芳香材料的比例计。

胶囊包封聚合物与芳香材料的重量比约为 1:25 至 1:1。优选的产品的胶囊包封聚合物与芳香材料的重量比约为 1:10 至 4:96。

例如, 如果胶囊混合物具有 20 重量%的芳香材料和 20 重量%的聚合物, 则聚合物的比例为 $(20/20) \times 100 (\%) = 100\%$ 。

优选的胶囊包封聚合物包括由密胺-甲醛或脲-甲醛缩合物, 以及近似种类的氨基塑料形成的那些聚合物。另外, 较佳的是, 通过明胶的简单或复杂凝聚形成的胶囊还要进行涂布。具有由聚氨酯、聚酰胺、聚烯烃、多糖、蛋白质、硅氧烷、油脂、改性的纤维素、树胶、聚丙烯酸酯、聚磷酸酯、聚苯乙烯和聚酯、或者这些材料的组合组成的胶囊壁的胶囊也是有用的。

用于氨基塑料胶囊包封的有代表性的方法公开在美国专利 3,516,941 中, 但是应该明白, 对材料和方法步骤进行的许多改变也都是可行的。用于明胶胶囊包封的

有代表性的方法公开在美国专利 2,800,457 中，但是应该明白，对材料和方法步骤进行的许多改变也都是可行的。这些方法分别在用于美国专利 4,145,184 和 5,112,688 中所述的消费品的芳香材料胶囊包封的内容部分进行了讨论。

颗粒和胶囊的粒径可以是约 10nm-1000 μ m，较好是约 50nm-100 μ m，最好是约 2-15 μ m。胶囊的分布可以是窄的、宽的、或者多样的。多样的分布可由不同类型的胶囊化学性质决定。

除了上述聚合物以外，还可以使用熟知的材料如溶剂、表面活性剂等来胶囊包封芳香材料，而不会偏离本发明的范围。要明白，术语“胶囊包封的”是指所述芳香材料基本上完全被包住。胶囊包封可以提供孔隙或晶隙孔，依使用的胶囊包封工艺而定。更好的是使用本发明的整个芳香材料部分。

在本发明中，胶囊包封的芳香材料较好地适用于清洗产品。清洗产品是指那些在给定的时间段内使用，然后去除的产品。这些产品常见于一些地方如洗衣店，包括洗涤剂、织物调节剂等；以及个人护理产品，包括洗发水、洗发液、沐浴液、肥皂、牙膏等。

如本文中所描述的，本发明较好地适用于各种熟知的消费品，如衣物洗涤剂和织物软化剂、液体盘碟清洁剂、自动盘碟清洁剂、以及洗发水和调节剂。这些产品利用熟知的表面活性剂和乳化系统。例如，织物软化剂系统描述在美国专利 6,335,315、5,674,832、5,759,990、5,877,145、5,574,179、5,562,849、5,545,350、5,545,340、5,411,671、5,403,499、5,288,417、4,767,547、4,424,134 中。液体盘碟清洁剂描述在 6,069,122 和 5,990,065 中；自动盘碟清洁剂产品描述在 6,020,294、6,017,871、5,968,881、5,962,386、5,939,373、5,914,307、5,902,781、5,705,464、5,703,034、5,703,030、5,679,630、5,597,936、5,581,005、5,559,261、4,515,705、5,169,552 和 4,714,562 中。可以使用本发明产品的液体衣物洗涤剂包括描述在 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 中那些系统。可以使用本发明产品的洗发水和调节剂包括描述在 6,162,423、5,968,286、5,935,561、5,932,203、5,837,661、5,776,443、5,756,436、5,661,118、5,618,523、5,275,755、5,085,857、4,673,568、4,387,090 和 4,705,681 中的那些。可以使用本发明产品的牙膏和口腔护

理组合物包括描述在美国专利 6,361,761、6,616,915、6,696,044、6,193,956、6,132,702、6,004,538、5,939,080、5,885,554、6,149,894、5,505,933、5,503,823、5,472,685、5,300,283 和 6,770,264 中的那些。其它消费品包括个人护理产品，它包括，但是不限于，洗液、奶油、发胶、抗排汗剂、剃须产品、古龙香水和沐浴液。

改善的芳香性能包括较长时间的持续芳香、芳香材料对布的改善的亲合性、或者提供改善的芳香吸引力(例如通过使用本发明而得到特定的芳香吸引力)的能力。

虽然以上的描述主要针对织物清洗调节剂产品，但是对洗发水、洗涤剂和其它清洁产品的附加的研究同样能得到这些产品的优选的实施方式。

虽然优选的涂料可以简单地溶解在水中并在加入最终产品中之前与胶囊的悬浮液混合，但是也可以使用其它的涂布方式。这些方式包括干燥涂料液与用于干燥产品如粉末洗涤剂的胶囊悬浮液，或者使用高浓度的涂料使凝胶结构形成，或者将涂料液与其它聚合物或者用来改善物理性能或与基料的相容性的助剂结合。也可以在添加涂料之前干燥或胶囊悬浮液或减少其水含量，较佳的是在使用一些涂料时。此外，当使用一些涂料时，可以将涂料加入与胶囊包封的芳香材料分开的应用基料中。

也可以与涂料一起使用除水以外的溶剂或共溶剂。可以使用的溶剂为：(i) 多元醇，如乙二醇、丙二醇、丙三醇等，(ii) 高极性有机溶剂，如吡咯烷、乙酰胺、乙二胺、哌嗪等，(iii) 用于极性聚合物的湿润剂/增塑剂，如单糖(葡萄糖、蔗糖等)。氨基酸、脲和羟乙基改性的脲等，(iv) 用于弱极性聚合物的增塑剂，如己二酸二异癸酯(DIDA)、邻苯二甲酸酯等。

也可以将涂布聚合物加入含有反应成分的胶囊的悬浮液中，使得涂料化学地(共价地)接枝到胶囊壁上，或者可以在胶囊壁的交联阶段加入涂布聚合物，使得发生涂料的共价的部分接枝。

本发明还包括将硅氧烷(silicone)或硅氧烷(siloxane)材料加入含有本发明的胶囊包封的芳香材料的产品中。如本文中所使用的，“硅氧烷”包括硅氧烷和硅氧烷材料。硅氧烷材料的定义中还包括硅氧烷的阳离子产物和季铵化产物。这些材料是本领域熟知的，包括直链和支链聚合物。

除了硅氧烷以外，本发明还包括使用与硅氧烷材料类似的物质，即，矿物油、甘油三酯油和蔗糖聚酯材料。简言之，这些材料应理解为包括在说明书中使用的术

语“硅氧烷”中，除非另有说明。本领域技术人员也将明白，可以将硅氧烷与矿物油等合并以实现本发明。

较佳地，所述硅氧烷材料在胶囊包封了芳香材料后混合到含胶囊包封的芳香材料的产品中。任选地，所述硅氧烷材料可以在加入胶囊包封的芳香材料之前或之后直接与产品基料混合。

适宜的硅氧烷材料包括：amodiemthicone、聚甲基烷基硅氧烷、聚二甲基烷基硅氧烷、二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷共聚醇、聚二甲基硅氧烷醇、二硅氧烷、环己硅氧烷、环甲基硅氧烷、环戊基硅氧烷、苯基二甲基硅氧烷、苯基三甲基硅氧烷、硅氧烷季铵材料（包括季铵-8 和季铵-12）、三甲基甲硅烷氧基酰氨基二甲基硅氧烷、三甲基甲硅烷氧基硅酸盐等。这些材料是熟知的市售材料，购自供应商如 Dow Corning 公司、Shin-Etsu 公司、Wacker Silicones 公司等。优选的硅氧烷是 Dow Corning 245 Fluid（Dow Corning 公司，Midland, Michigan），它被描述为含有大于约 60 重量%的十甲基环戊硅氧烷和小于或等于约 4 重量%的二甲基环硅氧烷。

也可以较好地使用氨基官能化的硅氧烷，如描述在美国专利 6,355,234 和 6,436,383 中的那些。

当置于消费品基料的普通亲水表面活性剂分散液中时，通过各种方法，包括密胺-甲醛聚合、脲-甲醛聚合、适宜的聚合物的密胺-甲醛交联、以及适宜的聚合物的脲-甲醛聚合制得的胶囊对芳香材料分子是可渗透的。因此，芳香材料分子从胶囊的核中渗出到外部基料中，从而导致芳香性能随时间下降。

本领域技术人员将会明白，芳香材料的扩散根据各种因素（包括芳香材料的选用、胶囊包封聚合物、产品中的表面活性剂含量、以及胶囊包封的颗粒的物理参数）来确定。物理性能指以下因素，如核的厚度、外壳的厚度、以及颗粒的相对粒径。参看图 1，简单地描述了颗粒的外壳壁 10 与含有芳香材料和溶剂稳定剂的核 20。本领域技术人员将会明白，对胶囊包封的芳香材料的其它描述也是可以的，包括其它特征，例如在外壳壁上的任意的第二涂层，为了清楚的目的不对其进行描述。

为了证明本发明，做了以下实施例。所有在本文中引用的美国专利和专利申请的内容作为整体在本文中引用作为参考。提供以下内容对本发明进行举例说明。

除非另有说明，所有的重量都指重量%，本文中使用的所有芳香化学物质都购自 International Flavors & Fragrances 公司（New York, NY）。在阅读了前述内容

之后，阅读者可以进行许多改编、修改和改变。这些改编、修改和改变将落在本发明的范围内。因此，应当参阅所附的权利要求书来确定本发明的范围。

实施例 1

通过以所需的量混合未涂布的含芳香材料的胶囊和阳离子沉积助剂来制备涂布了阳离子聚合物的胶囊。这一混合可以在胶囊的制造过程中进行或者通过快速地加入阳离子沉积助剂作为溶液来进行。所述未涂布的胶囊通过芳香材料小滴的界面聚合来制备。为了制造胶囊浆液，首先要将丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物连同甲基化的密胺-甲醛树脂分散在水中。使这两种组分在酸性条件下反应。然后，将芳香材料加入溶液中，并通过高剪切均化作用得到所需尺寸的小滴。通过将温度升高到 50-85°C 实现围绕所述芳香材料小滴的聚合物层的固化。

实施例 2

用浓缩的织物调节剂混合具有实施例 1 中所述的由用密胺-甲醛树脂交联的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物组成的外壳壁的胶囊的浆液。所述织物调节剂市售得到，并且不含芳香材料。所述胶囊浆液含有约 25 重量%的芳香材料和约 10 重量%的外壳壁材料。加入产品中的芳香材料的量为 0.8%，并在通过固相微萃取 (SPME) 进行了顶部空间测定后渗出。

从图 6 中可以看出，在环境温度下存储了 6 周后，芳香材料的释放与 Clog P 值成反比。

实施例 1-2 中使用的芳香材料由相等重量%的以下材料组成：

戊酸乙基-2-甲酯 (manzanate)、柠檬烯、DH 月桂烯醇、苯乙醇、乙酸苜酯、香叶醇、乙酸二甲基苄基碳酸酯、甲基壬基乙醛、乙酸三环癸烯酯、甲氧基萘 (yara yara)、 β -紫罗酮、新铃兰醛、水杨酸己酯和吐纳麝香。

实施例 3

用购得的浓缩的织物调节剂 (DOWNY, Procter & Gamble 公司) 混合具有由用密胺-甲醛树脂交联的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物组成的外壳壁的胶囊的浆液。所述胶囊浆液含有以下列出的量的芳香材料，以及约 10% 的外壳壁材料。加入产品中

的芳香材料的量为 0.8%，并在通过固相微萃取 (SPME) 进行了顶部空间测定后渗出。使用的芳香材料由新铃兰醛 ($\log P=4.4$, 浆液含量=14%) 或乙酸三环癸烯酯 ($\log P=3.3$, 浆液含量=24%) 组成。

DOWNY (Procter & Gamble 公司, Cincinnati, Ohio) 芳香释放织物软化剂购自当地的杂货店, 其含有约 25% 的阳离子表面活性剂作为活性成分。从下表中可以看出, 在环境温度下存储, 最多 5 周后, 新铃兰醛的释放量较低且相对恒定, 而乙酸三环癸烯酯的释放量较高且不断增加。

| | %释放的芳香材料 | | |
|-----------|----------|-----|-----|
| | 1 周 | 2 周 | 5 周 |
| 新铃兰醛胶囊 | 3 | 2 | 12 |
| 乙酸三环癸烯酯胶囊 | 62 | 72 | 87 |

实施例 4

用模型洗发水基料混合上述制得的具有由用密胺-甲醛树脂交联的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物组成的外壳壁的胶囊的浆液。所述胶囊浆液含有以下列出的量的芳香材料, 以及约 10% 的外壳壁材料。加入产品中的芳香材料的量为 0.8%, 并在通过固相微萃取 (SPME) 进行了顶部空间测定后渗出。使用的芳香材料由新铃兰醛 ($\log P=4.4$, 浆液含量=14%) 或乙酸三环癸烯酯 ($\log P=3.3$, 浆液含量=24%) 组成。

所述洗发水基料具有浓度为 10% 的阴离子表面活性剂作为主要活性成分, 并含有聚氧乙烯月桂基醚 (3) 硫酸钠。

洗发水中的其它成分包括椰油酰氨基丙基甜菜碱、MEA 酰胺、溶剂、调节剂 (硅氧烷、阳离子聚合物等) 等。

从下表中可以看出, 在环境温度下存储, 最多 6 周后, 新铃兰醛的释放量较低且相对恒定, 而乙酸三环癸烯酯的释放量较高且随着时间的推移不断增加。

| 洗发水基料 | %释放的芳香材料 | | |
|---------|----------|-----|-----|
| | 1 周 | 3 周 | 6 周 |
| 新铃兰醛 | 5 | 7 | 14 |
| 乙酸三环癸烯酯 | 32 | 105 | 91 |

该实施例证明了，尽管实施例 3-4 中的基料不同并且各基料成分的性质不同，但是新铃兰醛胶囊总是比乙酸三环癸烯酯要好。

实施例 5

用含有 0.2% 同样的模型芳香材料的织物软化剂基料混合具有由用密胺-甲醛树脂交联的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物组成的外壳壁、且含有 NEOBEE M5 油(Stephan 公司, Northfield, IL) 的胶囊(含量为 35%) 的浆液。使用含有约 9% 季胺作为主要活性成分的实验室制得的织物软化剂基料。对照产品中不添加浆液。将两种试样调节到具有相同浓度的织物软化剂活性成分。基料中使用的 NEOBEE M5 (胶囊包封的) 的量为 5%。在 40°C 熟化所述两种试样 2 周，然后在相同的实验室台架实验中用来漂洗布样。将织物风干，并在用钢珠轴承搅拌以使完整的胶囊破裂之前及之后分析相同质量织物的顶部空间。

| | 对照实验 | | 胶囊 | |
|------------|------|-----|------|-----|
| | 未搅拌的 | 搅拌的 | 未搅拌的 | 搅拌的 |
| 顶部空间 | 14 | 36 | 115 | 838 |
| 搅拌的/未搅拌的之比 | - | 3 | - | 7 |

明显地，胶囊的存在扩大了胶囊破裂前后的顶部空间。更重要的是，由于芳香材料存储在胶囊中，在含有胶囊的实验中于搅拌之后观察到的顶部空间是搅拌之前的约 7 倍，而具有净芳香材料的对照实验的顶部空间仅比非常低的未搅拌的测定所得增加了 3 倍。

织物也可以通过台架最高灵敏度测试来评价。这些用胶囊处理的织物的气味明显地比对照实验(由其感觉不到芳香)的明显和强烈。该实施例证明了，具有 NEOBEE M5 油的胶囊吸收芳香材料并将其保持在胶囊中。这清楚地证明了适当的核设计和用量将渗出的芳香材料转变为吸收入胶囊中的芳香材料的能力。

实施例 6

以下数据示出了核溶剂及其含量如何影响胶囊的性能。

分别在胶囊中使用 20%、50% 和 80% 的 NEOBEE M5 油，而剩余部分(分别

为 80%、50%和 20%) 为购自 IFF 公司的芳香织物软化剂芳香材料, 制得三种胶囊试样。同时, 制备在核中含有 20 重量%的己二酸二异癸酯和 80 重量%的相同的芳香材料的胶囊。

使用各个胶囊试样和净芳香材料(对照实验)作为织物软化剂试样中的唯一芳香材料源。使用实验室制得的织物软化剂基料, 它含有约 9%的季胺作为主要活性成分。所有的试样具有相同量的添加的芳香材料。在存储之前测试这四个试样, 然后在 37°C 熟化 2 周并再次测试。对这两种测试, 将试样稀释在水中, 然后在相同的实验室台架实验中用来漂洗布样。将织物风干, 并在用钢珠轴承搅拌以使完整的胶囊破裂之前及之后分析相同质量织物的顶部空间。顶部空间越大, 性能越好。初始的性能, 即, 在存储之前, 表明刚开始所有的试样具有类似的性能。

以下用于存储的试样的数据表明, 随着油的含量从 20%增加到 80%, 顶部空间值在存储后保持不变, 这很好地支持了下述观点: 所述溶剂通过减少芳香材料从胶囊中的渗出并且使芳香材料存储在胶囊中, 有助于稳定胶囊中的芳香材料。

当使用 20%的“DIDA”溶剂(己二酸二异癸酯)时, 顶部空间的浓度仅为 1236, 远小于在同样的 20%的含量时 NEOBEE M5 的 2985 的顶部空间浓度。这表明溶剂的选择对于达到稳定性也是重要的。

| NEOBEE % | 存储前搅拌的顶部空间 | 37°C时搅拌的顶部空间(2周) |
|---------------|------------|------------------|
| 对照实验 | 471 | 361 |
| 20% | 7204 | 2985 |
| 50% | 6349 | 4946 |
| 80% | 7869 | 8611 |
| 20% NEOBEE M5 | 7204 | 2985 |
| 20% DIDA | 11829 | 1236 |

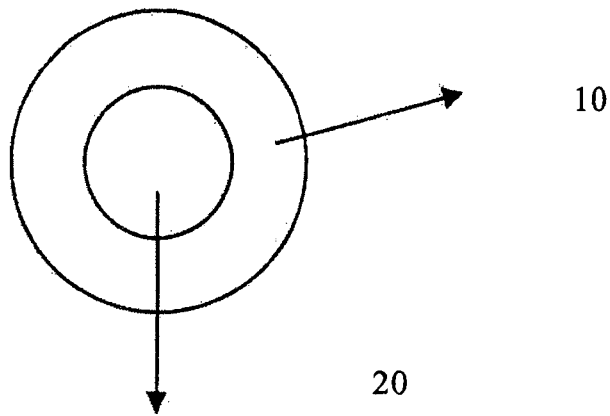
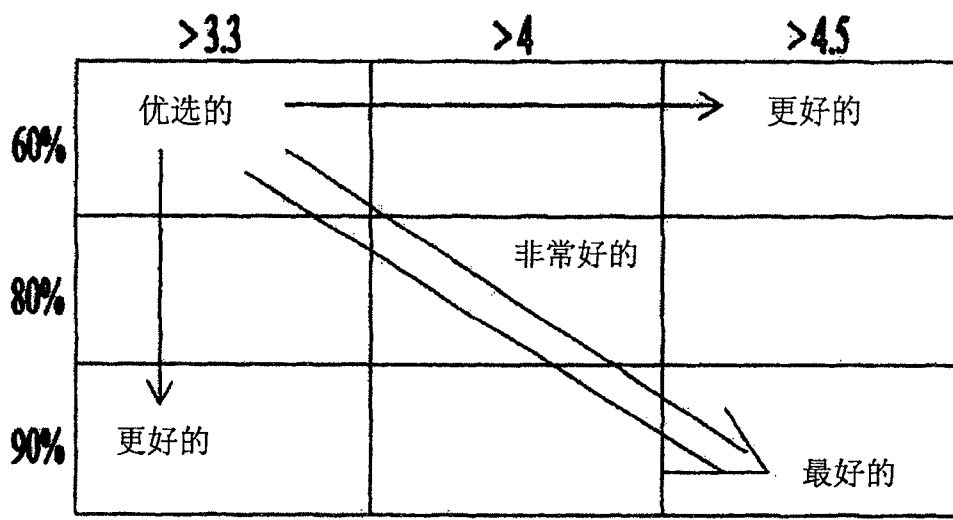
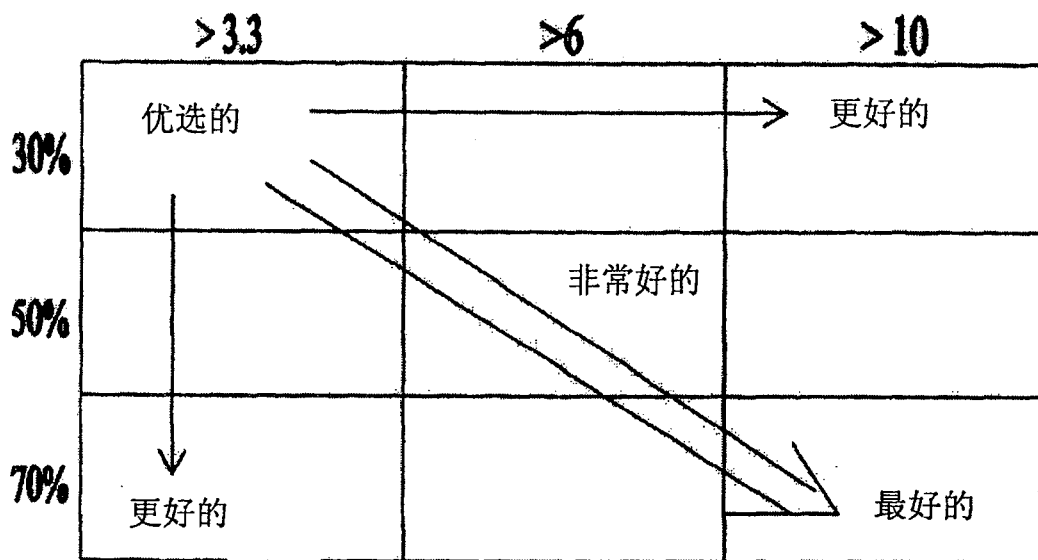


图 1



X轴是香料的Clog P值
Y轴是最小的香料含量（重量%）

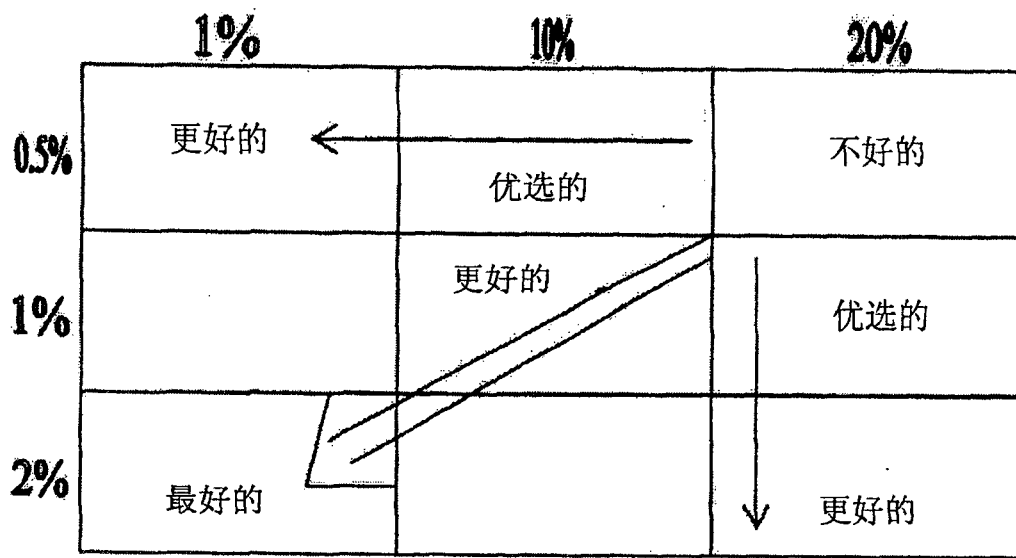
图 2



X轴是溶剂的Clog P值

Y轴是最小的溶剂含量（重量%）

图 3



X轴是产品中的表面活性剂含量
Y轴是胶囊包封的香料和溶剂的重量%

图 4

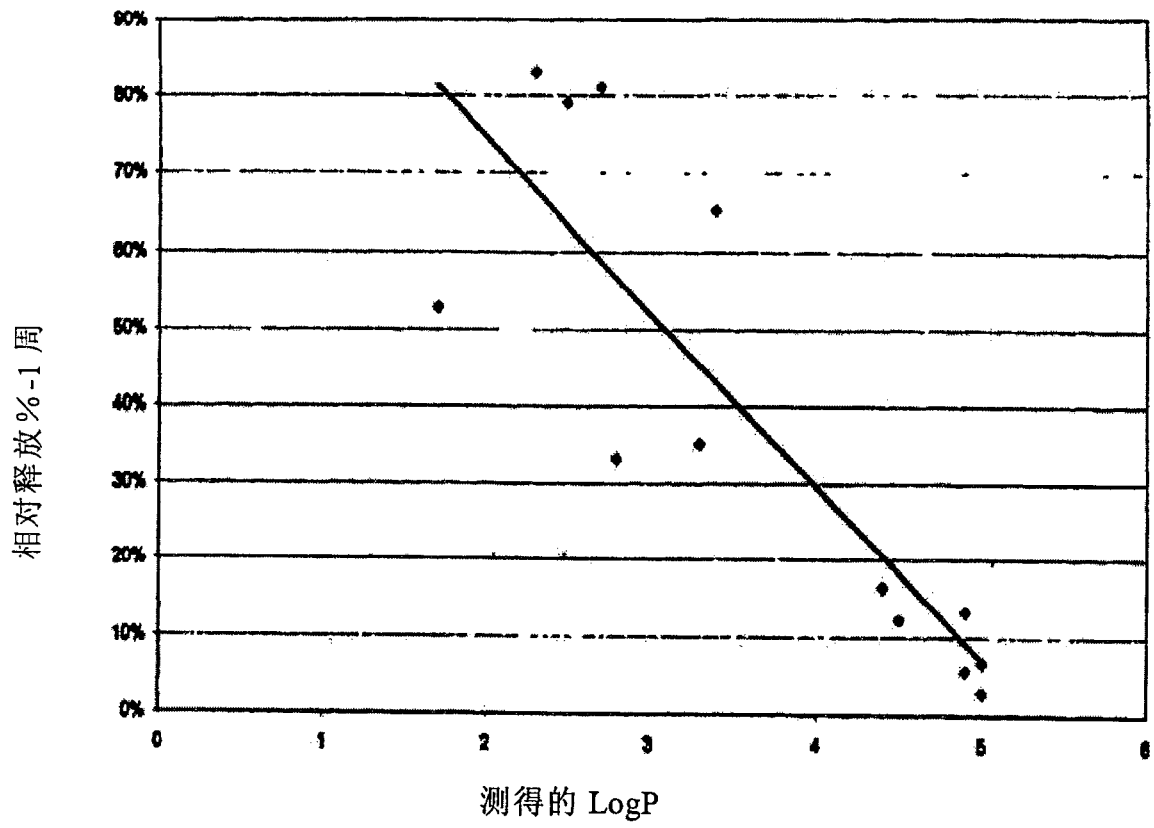


图 5

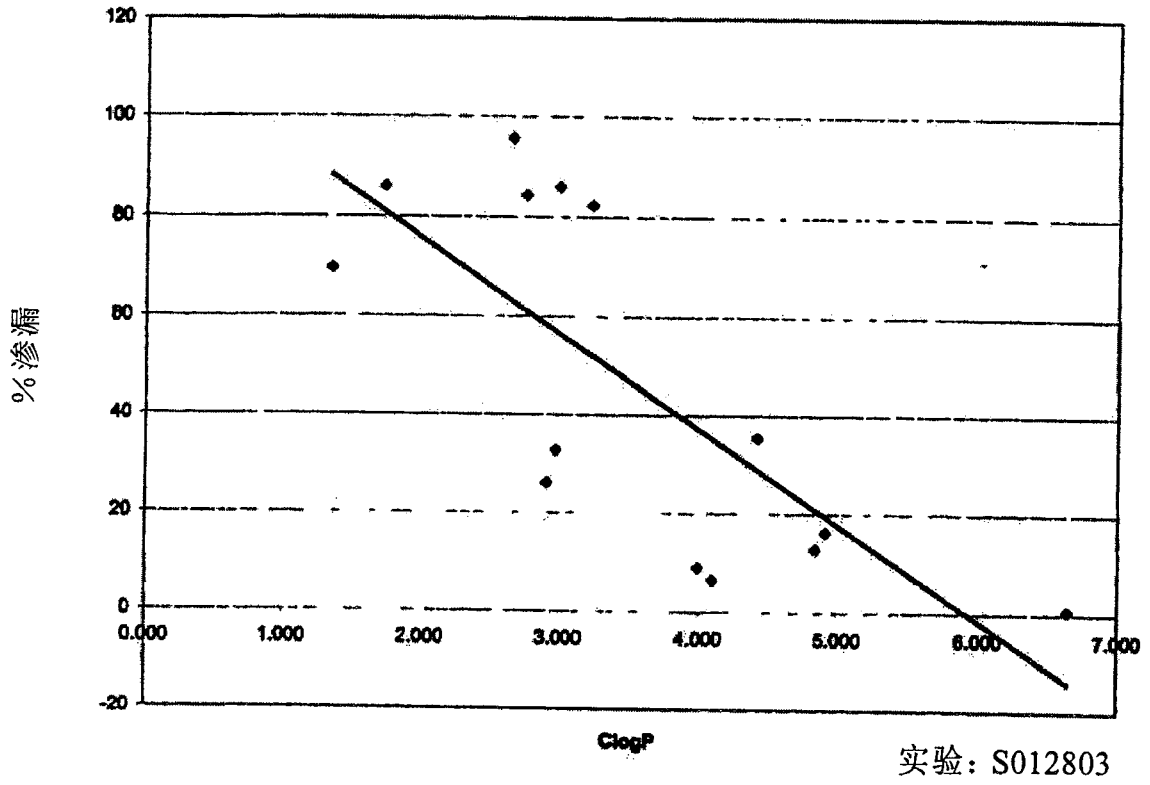


图 6