



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110167667 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 201780082933.1

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

(22) 申请日 2017.01.25

专利代理人 王建秀 刘小立

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110167667 A

(51) Int.CI.

B01J 13/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.23

A01N 25/28 (2006.01)

(30) 优先权数据

PCT/EP2016/082399 2016.12.22 EP

A61K 8/11 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A61K 9/50 (2006.01)

2019.07.10

C09B 67/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C11D 3/50 (2006.01)

PCT/EP2017/051481 2017.01.25

F28D 20/02 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02018/114056 DE 2018.06.28

CN 104918694 A, 2015.09.16

(73) 专利权人 科勒纸业公司

US 2003/202999 A1, 2003.10.30

地址 德国奥伯基希

CN 102712882 A, 2012.10.03

(72) 发明人 C·朱利兹 M·霍恩 C·迈耶

DE 102009002174 A1, 2010.02.11

R·伯特莱姆 P·奥特

权利要求书2页 说明书29页

(54) 发明名称

微胶囊

(57) 摘要

本发明涉及负载高活性成分或活性物质胶囊的领域,其在化妆用制剂、药物、家用产品、清洁剂和工业组合物中的用途,如粘合和涂料组合物,以及胶囊的制备。

1. 微胶囊,含有或由以下成分组成:

(a) 核体

(a1) 含有至少一种、两种或多于两种活性成分,

(a2) 至少一种在25℃下为液体的物质,和

(b) 壳体,其中壳体的壁材料由一种或多种聚合物以及3-氨基苯酚和/或4-氨基苯酚形成,所述一种或多种聚合物由选自:2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)或四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(甘脲)、三聚氰二胺、双三聚氰二胺(bisguanamines)或其混合物的脲衍生物或三聚氰胺衍生物以及脲基化合物形成。

2. 根据权利要求1所述的微胶囊,其特征在于,在3-氨基苯酚和4-氨基苯酚的混合物的情况下,成分3-氨基苯酚:4-氨基苯酚的比例为10:1至1:5。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的微胶囊,其特征在于,三聚氰二胺为苯并胍胺或乙酰胍胺。

4. 根据权利要求1-2中任一项所述的微胶囊,其特征在于,双三聚氰二胺为己二胍胺或戍二胍胺。

5. 一种生产微胶囊的方法,包括以下步骤:

A) 提供一种含有稳定剂和壁形成剂,以及待包覆活性成分的预乳液,

B) 通过改变温度和/或pH,任选通过加入醇或盐析引发聚合反应,

C) 通过

(c1) 加入含有至少一种脲衍生物或三聚氰胺衍生物的分散体,所述脲衍生物或三聚氰胺衍生物选自:2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)或四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(甘脲)、三聚氰二胺、双三聚氰二胺或其混合物,和

在50℃至100℃的温度下,加入3-氨基苯酚和/或4-氨基苯酚,

进行后硬化

D) 加入脲,

E) 冷却反应混合物,并且任选地,

F) 将得到的胶囊喷雾干燥或喷雾造粒。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,3-氨基苯酚和/或4-氨基苯酚以水性形式加入。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,脲以水性形式或固态形式加入。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,其特征在于,在微胶囊的制备中,形成少于5重量%的甲醛。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,三聚氰二胺为苯并胍胺或乙酰胍胺。

10. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,双三聚氰二胺为己二胍胺或戍二胍胺。

11. 3-氨基苯酚和/或4-氨基苯酚在生产权利要求1或2的微胶囊以固化微胶囊的壁材料中的用途。

12. 根据权利要求11所述的用途,其特征在于,在3-氨基苯酚和4-氨基苯酚的混合物的情况下,成分3-氨基苯酚:4-氨基苯酚的比例为10:1至1:5。

13. 3-氨基苯酚和/或4-氨基苯酚用于提高权利要求1或2的微胶囊壳体的稳定性的用途。

14. 洗涤和清洁组合物、化妆用制剂或香料组合物,含有根据权利要求1或2所述的微胶囊或通过权利要求5-7中任一项所述的方法得到的微胶囊。

15. 农用化学品,含有根据权利要求1或2所述的微胶囊或通过权利要求5-7中任一项所述的方法得到的微胶囊。

16. 粘合剂,含有根据权利要求1或2所述的微胶囊或通过权利要求5-7中任一项所述的方法得到的微胶囊。

微胶囊

发明领域

[0001] 本发明涉及负载高活性成分或活性物质胶囊的领域,其在化妆用制剂、药物组合物、家用和清洁产品以及工业组合物中的用途,例如粘合和涂料组合物、染料、涂料、粘合剂、材料如塑料、纸张、纺织品、润滑油、建筑材料、颜料、有机和无机粉末、颜料分散剂、农用化学品、相变材料、阻燃剂,以及胶囊的制备。

现有技术

[0002] 包覆活性成分,特别是芳香剂或香料或活性化妆或药用成分或农用化学物质属于现有技术,并且通常能够稳定装载材料并防止其与介质反应以保持活性成分的效果,并以可控方式释放。

[0003] 除了直径至1cm的宏观粒子,微胶囊特别令人感兴趣。本领域技术人员了解其含义为直径在约0.0001至约5并且优选0.005至0.5mm的球形颗粒,其含有至少一个被至少一种连续壳体包覆的固态或液态核。更具体地,它们是聚合物包覆的精细分散的液相或固相,在其制备过程中,在乳化并且例如凝聚或界面聚合之后聚合物沉积在待包覆的材料上。

[0004] 这类微胶囊的壳体可以由天然、半合成或合成材料构成。

[0005] 使用明胶和多糖,特别是阿拉伯胶包覆的活性成分是许多专利的主题。最初公开是1958至1974年,即US 3,041,288、JP 50 027826 A和JP 51 013387 A。

[0006] 现有技术微胶囊的实例是以下常用产品(壳体材料在括号中给出):Hallcrest微胶囊(明胶,阿拉伯胶)、Coletica Thalospheres(海洋胶原蛋白)、Lipotec millicapsules(海藻酸,明胶)、Induchem Unispheres(乳糖,微晶纤维素、羟丙基甲基纤维素)、Unicerin C30(乳糖、微晶纤维素、羟丙基甲基纤维素)、Kobo Glycospheres(改性纤维素、脂肪酸酯、磷脂)、Softspheres(改性明胶)和Kuhs Probiol Nanospheres(磷脂),以及Primaspheres和Primasponges(壳聚糖、藻酸盐)和Primasys(磷脂)。以及由合成聚合物Micronal®(BASF)制得的胶囊、500和560微胶囊(Koehler SE)、Folco Smartcaps®、Enfinit™、Enseensa™。

[0007] 食品领域的常规包覆方法通常是水基的并且因此仅能制备纯水溶性颗粒。但是由于实质上所有食品都含有水,当加热或食用食品时,常规技术,例如喷雾干燥、喷雾造粒或挤压完全无法或者仅可以在有限的程度上实现想要的释放,

[0008] 包覆在微胶囊中的物质和活性成分通常被称为核材料。

[0009] 通过选择适当的壁材料,可以可控的方式影响微胶囊的物理和化学性质。以粉末形式处理和储存产品使其相当方便用户。

[0010] 各种壁和核材料的用途导致各种可能的用途。

[0011] 微胶囊的成分实例和使用领域在香料领域(香料销售、香料涂层)、芳香剂、染料,例如用于复印纸(微胶囊的最初工业应用,1953专利)、发光涂料、油体和乳化剂(机械负荷下润滑)、粘合剂(压力下黏合)、溶剂、清洁剂、杀菌剂、防腐剂、洗涤组合物(酶)、药物、食品补充剂(延迟释放、阻滞)、农药(对健康危害更小,更容易处理)、阻燃剂、光学增亮剂、活性塑料(环氧树脂、聚氨酯)以及自修复表面涂层和固体材料、钻孔助剂、潜热储存、防腐蚀、过

程助剂如催化剂、交联剂或流变助剂、消泡剂和表面活性剂。

[0012] 现有技术颗粒的问题是胶囊壳体。在储存于提取用途制剂的情况下(例如表面活性剂溶液),特别是为了实现芳香剂或香料的高负载,在其使用前,芳香剂或香料通常会扩散出胶囊壳体。

[0013] 因此,本发明的目的是制备稳定的胶囊,其含有活性成分或物质并且在使用制剂中具备至少8周的储存稳定性。本发明的另一个主题是研发胶囊,其能够改变负载量,并且可以实现活性成分的高负载量,使得胶囊可以具备最广泛的应用性,这意味着胶囊可以包覆各个领域的活性成分,如洗涤和清洁组合物、粘合剂、涂料组合物、农用化学品,以及化妆和药物领域,并因此可以被相应地加入各种不同产品。

发明内容

[0014] 本发明首先提供微胶囊,含有或由以下成分组成:

[0015] (a) 核体

[0016] (a1) 含有至少一种、两种或多于两种活性成分,

[0017] (a2) 至少一种在25°C下为液体的物质,和

[0018] (b) 壳体

[0019] (b1) 其中壳体的壁材料由一种或多种聚合物以及至少一种含有至少一个羟基和至少一个氨基的至少五元环芳香族或杂芳香族成分形成,和

[0020] (b2) 其中两个基团通过至少一个芳香族或杂芳香族未取代的原子隔离。

[0021] 其次,本发明还涉及微胶囊,含有或由以下成分组成:

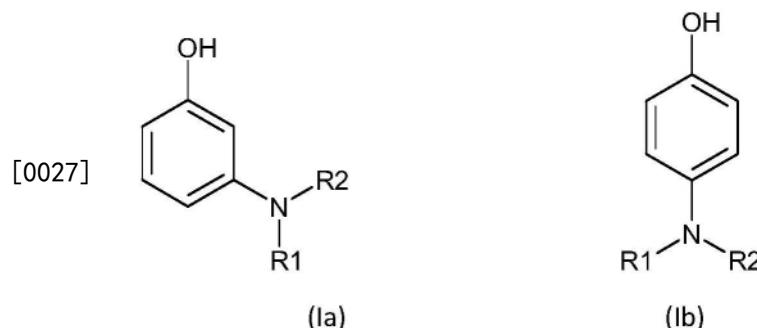
[0022] (a) 含有至少一种、两种或多于两种活性成分的核体,和

[0023] (b) 壳体,

[0024] 其中壳体的壁材料由一种或多种氨基树脂构成,其由

[0025] (i) 至少一种脲衍生物或三聚氰胺衍生物,和一种羧基化合物,以及

[0026] (ii) 至少一种式(Ia)和/或(Ib)的氨基苯酚成分,



[0028] 其中R1和R2相互独立地代表氢、甲基或乙基。

[0029] 已经令人惊异地发现,微胶囊,其壁材料由至少一种氨基苯酚成分(Ia)或(Ib)或其混合物形成,在含有表面活性剂的使用制剂中储存特别稳定。

[0030] 本发明胶囊的另一个优势是其稳定性,这使得胶囊可以在各种不同领域应用,从而根据使用需求向相应的介质引入想要的不同活性成分或活性物质,并按需释放。

[0031] 用于包覆的活性成分

[0032] 待包覆活性成分的选择是非关键的并且主要由寻求的最终用途主导。可以是例如

染料。优选包覆的活性成分源自洗涤和清洁组合物领域、粘合剂、涂料组合物例如颜料和涂料、粘合剂、材料如塑料、纸张、纺织品、润滑油、建筑材料、颜料、有机和无机粉末、颜料分散剂、相变材料、阻燃剂、农用化学品以及化妆和药物领域的材料。

[0033] 本发明的微胶囊优选含有活性成分,或优选通过本发明的方法包覆活性成分,其选自组包括:香料、芳香油、维生素、矿物质、抗氧化剂、花青素、辅酶10、粘合剂、矿物油、蜡和润滑脂、杀生物剂、杀菌剂、除草剂、农药、杀虫剂、肥料、分散染料、和染料溶液或用于合成塑料的单体。

[0034] 优选香料或芳香油。

[0035] 芳香油

[0036] 芳香油包括天然芳香剂与合成芳香剂的混合物。天然芳香剂包括花(百合、薰衣草、玫瑰、茉莉、橙花、依兰)、茎和叶(天竺葵、广藿香、苦橙)、水果(茴香、胡荽、香菜、杜松)、果皮(佛手柑、柠檬、橙)、根(肉豆蔻、当归、芹菜、小豆蔻、木香、虹膜、菖蒲)、木材(松木、檀香、愈创木、雪松木、花梨木)、草本植物和禾本植物(龙蒿、柠檬草、鼠尾草、百里香)、松针和树枝(云杉、冷杉、松树、矮松)、树脂和香脂(格蓬、榄香脂、安息香、没药、乳香、红没药)的提取物。还可使用动物原料,例如麝猫香和海狸香。典型的合成芳香剂化合物是酯、醚、醛、酮、醇和烃类产物。酯类芳香剂化合物实例是乙酸苄酯,异丁酸苯氧基乙酯、环己基乙酸p-叔丁酯、乙酸芳樟酯、乙酸二甲基苄基原酯(dimethyl benzyl carbinal acetate)、乙酸苯乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄酯、苯基甘氨酸乙基甲酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。醚类包括,例如苄基乙基醚;而醛类包括,例如含有8至18个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁红醛。适当的酮类的实例是紫罗兰酮、 α -异甲基紫罗酮和甲基柏木酮。适当的醇类是茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芳樟醇、苯乙醇和松油醇。烃类主要包括萜烯类和香脂类。然而,优选使用不同芳香剂化合物的混合物,它们一起产生令人愉快的香味。其它适当的芳香油为大多用作芳香成分的挥发性较低的精油。实例是鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、莱姆花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油、岩蔷薇油和熏衣草油。以下为单独或以混合形式优选使用的物质:佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、己基肉桂醛、香叶醇、苄丙酮、仙客来醛、芳樟醇、乙氧基甲氧基环十一烷、龙涎呋喃、吲哚、二氢茉莉酮酸甲酯(hedione)、sandelice、柑橘类精油、柑橘油、橙油、乙醇酸烯丙基戊酯、cyclovertal、醒目熏衣草油、鼠尾草油、大马酮、波旁香叶油、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苯乙酸、乙酸香叶酯、乙酸苄酯、玫瑰醚、romilat、2-乙基-己酸乙酯(irotyl)和2-叔丁基环己基乙基碳酸酯(floramat)。

[0037] 此外,本发明的另一个优选实施方案是含有上述活性成分或活性物质的胶囊,也含有下文提到的用于化妆和洗涤和清洁组合物的成分或活性成分或活性物质。

[0038] 生产方法

[0039] 本发明还涉及一种生产微胶囊的方法,包括以下步骤:

[0040] A) 提供一种含有稳定剂和壁形成剂,以及待包覆活性成分的预乳液,

[0041] B) 通过改变温度和/或pH,任选通过加入醇或盐析引发聚合反应,

[0042] C) 通过

[0043] (c1) 加入含有至少一种脲衍生物或三聚氰胺衍生物的分散体,或

[0044] (c2) 脲和/或三聚羟胺和醛的相应前体,和在50°C至100°C的温度下,加入氨基苯酚成分(Ia)和/或(Ib),优选以水性形式,

[0045] 进行后硬化

[0046] D) 加入脲,优选以水性形式或固态形式,

[0047] E) 冷却反应混合物,并且任选地,

[0048] F) 将得到的胶囊喷雾干燥或喷雾造粒。

[0049] 已经令人惊讶地发现,通过本发明的制备方法得到了储存稳定并且仅含少量甲醛的微胶囊。自由醛类的浓度优选低于400ppm,更优选低于300ppm,最优选低于100ppm。

[0050] 由此制备的微胶囊因此可以加入不同产品。

[0051] 因此,一个优选的实施方案是本发明的方法,其中在微胶囊的制备中,形成少于5重量%的甲醛,基于制备的总组合物计。根据本发明自由甲醛量优选为0.001%至5重量%,优选0.01%至3重量%,更优选0.01重量%至1重量%,基于微胶囊的总组合物计。

[0052] 包覆

[0053] 壁形成剂和稳定剂在搅拌下溶解在水中。将溶液调节至10至100°C,优选30至90°C的温度。随后,加入核材料并在该混合物中乳化。在较高的搅拌输出和较长时间下形成较小的胶囊,反之亦然。有用的其他添加剂包括酸类,如乙酸、甲酸、柠檬酸或矿物酸,例如氢氯酸或硫酸,由此将溶液的pH值控制在约3至5的酸性范围内。由于混合物有形成泡沫的趋势,可以加入市售例如有机硅消泡剂。

[0054] 胶囊的固化或交联

[0055] 胶囊仍然具备柔软的壳体,其不具备任何显著的稳定性并因此无法得到想要的扩散密度。为此,进行壳体固化或交联。

[0056] 为了固化,加入水性三聚羟胺分散体并在约60至约70°C下搅拌约30分钟至约1小时。随后加热至约80°C并加入水性氨基苯酚溶液并在约80°C至约90°C下搅拌约30分钟至约1小时。

[0057] 随后,加入溶液或固体形式的脲衍生物并再次在约80°C至约90°C下搅拌约30分钟至约1小时。随后冷却。

[0058] 本发明的胶囊分散体优选含有非常高的活性成分负载量,其可以根据使用需求改变。优选地,本发明的胶囊含有10至60重量%,优选20至45重量%,最优选25至40重量%的活性成分负载量,基于胶囊分散体的总组合物计。活性成分或活性物质的负载量取决于胶囊的最终用途并因此根据使用领域改变。负载量可以相应改变并根据使用需求调节。

[0059] 上述负载量应当被视为可能的示例参数,并不旨在对可生产的负载量进行任何限制。

[0060] 优选地,本发明的胶囊可以具备1至1000μm,优选2至80μm的平均直径。颗粒尺寸可以改变并根据使用需求相应改变。因此,上述胶囊尺寸可以认为是可能的示例参数,并不旨在对可生产的颗粒尺寸进行任何限制。

[0061] 在本发明中,术语“胶囊”等同于术语“颗粒”。两个术语是等价的并应当被认为是可相互交换的。

[0062] 此外,可以选择包覆本发明微胶囊形成第二壳体的壁材料。其可以由一种或多种

选自中性、半合成、合成聚合物材料或其混合物的聚合物构成。

[0063] 天然壳体材料是例如阿拉伯胶、明胶、琼脂、麦芽糊精、海藻酸或其盐,例如海藻酸钠或钙、脂肪和脂肪酸、十六醇、胶原、壳聚糖、卵磷脂、明胶、白蛋白、虫胶、多糖如淀粉或右旋糖酐、多肽、蛋白质水解物、蔗糖和蜡。

[0064] 半合成壳体材料包括化学改性纤维素,特别是纤维素酯和醚,例如乙酸纤维素、乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟甲基纤维素、淀粉衍生物,特别是淀粉酯和醚。合成壳体材料是例如聚合物如聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚乙烯醇、氨基树脂、酚醛树脂或聚乙烯吡咯烷酮。

[0065] 用于形成本发明胶囊的脲衍生物或三聚羟胺衍生物优选自2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(三聚氰胺)或四氢咪唑[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮(甘脲)、三聚氰二胺如苯并胍胺和乙酰胍胺、双三聚氰二胺(bisguanamines)如己二胍胺和戊二胍胺或其混合物。

[0066] 在固化本发明微胶囊中使用的氨基苯酚优选化合物(Ia)或(Ib)或(Ia)和(Ib)的混合物,在(Ia)和(Ib)混合物的情况下,成分(Ia):(Ib)的比例为10:1至1:5。用于生产本发明微胶囊的氨基苯酚成分优选是3-氨基苯酚。

[0067] 工业应用性

[0068] 本发明胶囊—其中使用上述脲衍生物或三聚氰胺衍生物和氨基苯酚成分形成本发明的微胶囊—的一个优势是其良好的保留能力,意味着本发明的胶囊具备至少30%至70%,优选至少40%至60%的保留能力,在含有表面活性剂的使用制剂中在45°C的温度下储存8周后,胶囊的保留能力优选为20%至60%,储存12周后优选30%至50%。

[0069] 优选地,本发明的胶囊由于生产药物或化妆用产品或洗涤和清洁组合物。优选药物和化妆用产品,特别适合在皮肤上使用。优选软膏、霜剂、乳液、凝胶和膏状物和喷雾剂形式的化妆产品和药物组合物。

[0070] 软膏、霜剂、乳液、凝胶和膏状物优选是指适合在皮肤上使用的半固态可分散制剂。

[0071] 该制剂可以基于,例如一种水性(亲水)和油性或脂肪(亲油)成分,其中一种以乳液的形式分散在另一种中。

[0072] 也可以是O/W类型的亲水霜剂或W/O类型的亲油霜剂。此外,有些由连续内分散的凝胶型亲油和亲水相构成的霜剂(两亲性霜剂)无法被清楚归类为O/W类型或W/O类型。W/O/W乳液类型的多重乳液结构也可以。其内表面还是乳液形式。超小的水滴再次被结合进入内部油相。这类乳液旨在将W/O乳液和O/W乳液的优势结为一体。

[0073] 其他制剂优选软膏,其通常是具备同质外观的半固体制剂并适合在皮肤上(例如作为伤口软膏)或在粘膜上使用。软膏通常用于活性成分的局部施用或用于护理和保护皮肤或粘膜。软膏优选由疏水性或亲水性底物—其由天然或合成物质组成—构成并可以是单一相系统(例如凡士林)或多相系统(例如油包水)。

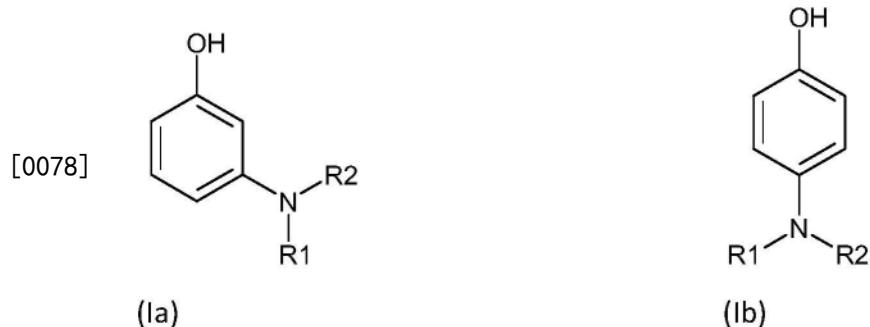
[0074] 此外,本发明的微胶囊可以用于生产例如香水提取物、香水、淡香水、剃须水、吉龙水、剃须前产品、Splash Colognes、加香湿纸巾、用于酸性、碱性和中性清洁剂的加香,如地板清洁剂、玻璃清洁剂、餐具洗涤剂、浴室和卫生清洁剂、擦洗膏、固体和液体厕所清洁剂、粉末和泡沫形式的地毯清洁剂、液体洗涤组合物、粉状洗涤组合物、洗衣预处理组合物如漂白剂、浸泡组合物和去污剂、织物柔软剂、洗涤皂、洗衣片、消毒剂、表面消毒剂和液体形式、

凝胶型或施用至固体载体形式的空气清新剂、气溶胶喷雾剂,蜡和抛光剂,如家具抛光剂、地板蜡、鞋膏和个人护理产品,例如固体和液体皂、沐浴露、洗发水、剃须皂、剃须泡沫、沐浴油、水包油、油包水和水包油包水型的化妆乳液,例如护肤霜和乳液、面霜和乳液、防晒霜和乳液、晒后修复霜和乳液、护手霜和乳液、足霜和乳液、脱毛膏和乳液、须后膏和乳液、晒黑霜和乳液、护发产品,例如喷发剂、发胶、定型发乳、头发漂洗剂、永久性和半永久性头发着色剂、头发定型产品,如冷波和头发拉直产品,头发滋养剂、护发霜和洗发剂、除臭剂和止汗剂,例如腋下喷雾剂、滚珠、除臭棒、除臭膏、装饰性化妆品,例如眼影、指甲油、化妆品、口红和睫毛膏、以及蜡烛,灯油,香烛,杀虫剂,驱虫剂和推进剂。

[0075] 优选在洗涤和清洁组合物(缩写为WCCs)中使用本发明的胶囊。在本发明中WCCs可以是固体形式,如粉末、颗粒、片剂等,或液态、凝胶或膏体形式。优选同时适用于手洗或机洗的洗涤组合物,特别是用于纺织品。也可以是用于工业领域或家居领域的洗涤或清洁组合物。清洁组合物可用于例如清洁硬表面。可以是例如用于手洗或机洗餐具的餐具洗涤剂。可以是清洁硬表面如家具表面、平板、瓷砖、墙壁和地板覆盖物的常规工业或家居清洁剂。可能的硬表面以及餐具也包括家居和商业领域的所有其他硬标面,特别是由玻璃、陶瓷或金属构成。

[0076] WCCs可以进一步含有常规成分,例如表面活性剂、助洗剂、漂白剂、漂白活性物、增稠剂、酶、电解质、pH改性剂、染料和香料、泡沫抑制剂、抗再沉积剂、光学增亮剂、泛灰抑制剂、防皱剂、活性抗微生物成分、防腐剂、抗氧化剂、抗静电剂、UV吸收物质、重金属配合制剂等。

[0077] 本发明的另一个方面涉及式(Ia)和/或(Ib)的氨基苯酚成分



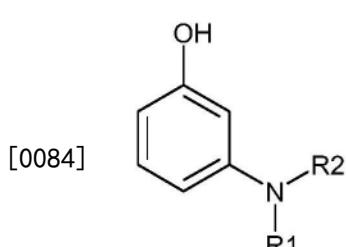
[0079] 在生产微胶囊中固化微胶囊壁材料中的用途。

[0080] 优选使用化合物(Ia)或(Ib)或(Ia)和(Ib)的混合物,其中在(Ia)和(Ib)的混合物的情况下,成分(Ia):(Ib)的比例为10:1至1:5。优选使用3-氨基苯酚作为氨基苯酚成分。

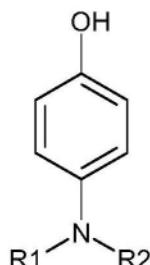
[0081] 在微胶囊生产过程中优选使用氨基苯酚是加入后硬化步骤。

[0082] 令人惊讶地是在后硬化过程中使用式(Ia)和/或(Ib)的氨基苯酚产生稳定的胶囊壳体。通过比较3-氨基苯酚具备最佳稳定性,特别是将各种活性成分,特别是香料,保持在胶囊壳体中的能力。

[0083] 因此,本发明进一步提供式(Ia)和/或(Ib)的氨基苯酚



(Ia)



(Ib)

[0085] 用于提高微胶囊壳体的稳定性,特别是用于提高活性成分在胶囊中的保持能力,优选将香料保持在微胶囊内的用途。

[0086] 本发明还提供含有本发明微胶囊的洗涤和清洁组合物、化妆用制剂(特别是个人护理组合物)、香水组合物、农用化学品或粘合剂,以及微胶囊用于生产这些产品的用途。

[0087] 洗涤和清洁组合物

[0088] 助洗剂

[0089] 液态洗涤和清洁组合物中可以使用并且可以包覆的助洗剂特别是硅酸盐、硅酸铝(特别是沸石)、碳酸盐、有机共助洗剂、磷酸盐、有机二元和多元羧酸盐,以及这些物质的混合物。

[0090] 适当的结晶片状硅酸钠具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}*\text{H}_2\text{O}$,其中M是钠或氢,x是1.9至4,y是0至20的数,x的优选数值是2、3或4。优选的上式定义的结晶片状硅酸盐是其中M是钠且x是2或3的那些。尤其是,优选 β -和 δ -二硅酸钠 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5*\text{yH}_2\text{O}$ 。

[0091] 也可以使用具有1:2至1:3.3、优选1:2至1:2.8、尤其1:2至1:2.6的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比率的无定形硅酸钠,其具有延迟溶解和二次洗涤性能。相对于常规无定形硅酸钠而言,溶解延迟可以通过各种方式实现,例如通过表面处理、混合、压紧或通过过度干燥。在本发明中,术语“无定形”还包括“X-射线无定形”。这表示在X射线衍射实验中,硅酸盐不会提供任何结晶物质典型的尖锐X-射线反射,而是最多产生一个或多个散射X射线辐射的最大值,这具有几个衍射角度数的宽度。但是,如果电子衍射实验中的硅酸盐粒子产生模糊或甚至尖锐的衍射最大值,则也可能导致特别好的助洗性能。这意味着产物具有尺寸为10nm到数百nm的微晶区域,优选最大50nm,尤其是最大20nm。这些是所谓的X-射线无定形硅酸盐并且于常规水玻璃相比同样具备溶解延迟。特别优选压紧型无定形硅酸盐、混合型无定形硅酸盐和过度干燥的X-射线无定形硅酸盐。

[0092] 可使用的细结晶、合成、含结合水的沸石优选是沸石A和/或P。对于沸石P,更优选是沸石MAP TM(来自Crosfield的商品)。但是,也合适的是沸石X,以及A、X和/或P的混合物。根据本发明优选使用的市售沸石是例如沸石X和沸石A的共晶体(约80重量%的沸石X),由SASOL以商品名VEGOBOND AX (R)销售,并可以由下式表示:

[0093] $n\text{Na}_2\text{O}*(1-n)\text{K}_2\text{O}*\text{Al}_2\text{O}_3.(2-2.5)*\text{SiO}_2.(3.5-5.5)*\text{H}_2\text{O}$,

[0094] 沸石可以喷雾干燥粉末的形式或未干燥稳定的悬浮液形式,其由于制备过程仍然湿润,使用。如果以悬浮液形式使用沸石,可以含有少量添加的非离子表面活性剂作为稳定剂,例如1至3重量%—基于沸石计—含有2至5个环氧乙烷基团的乙氧基化 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 脂肪醇、含有4至5个环氧乙烷基团的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ 脂肪醇或乙氧基化异十三烷醇。适合的沸石具备小于10 μm 的平均粒径(体积分布;测量方法:库尔特粒度仪)并且优选含有18至22重量%,特别是20

至22重量%的结合水。

[0095] 当然也可以使用通常已知的磷酸盐作为助洗物质,除非这种使用由于环境原因需要避免。特别适当的是正磷酸,焦磷酸,特别是三聚磷酸的钠盐。

[0096] 适当的助洗剂是有机辅助助洗剂,特别是多羧酸盐/多羧酸,聚合多羧酸盐、天冬氨酸、聚缩醛、糊精和磷酸盐。

[0097] 聚合多羧酸盐是例如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸的碱金属盐,例如具有500至70000g/mol的相对分子量的那些。表示为在本说明书的上下文中的聚合多羧酸盐的摩尔质量是特定酸形式的重均摩尔质量M_w,其原则上使用UV检测器通过凝胶渗透色谱(GPC)测定。该测量在此处是针对外部的聚丙烯酸标准实施的,该标准因为它与所检测聚合物的结构相似性而给出了真实的摩尔质量值。这些数据与在将聚苯乙烯磺酸用作标准的情况下摩尔质量数据明显不同。针对聚苯乙烯磺酸测得的摩尔质量一般都明显地高于本说明书中描述的摩尔质量。

[0098] 适合的聚合物尤其是聚丙烯酸酯,其优选具有2000至20 000g/mol的分子量。由于它们的优异的溶解性,进而可以优选具有摩尔质量为2000至10 000g/mol,更优选为这个组中的3000至5000g/mol的短链聚丙烯酸酯。

[0099] 共聚多羧酸酯,特别是丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚多羧酸酯以及丙烯酸或甲基丙烯酸与马来酸的共聚多羧酸酯也是合适的。已发现特别合适的共聚物是丙烯酸与马来酸的共聚物,其包含50%至90重量%的丙烯酸和50%至10重量%的马来酸。基于游离酸计算,其相对分子质量通常是2000至70 000g/mol,优选为20 000至50 000g/mol,特别是30 000到40 000g/mol。

[0100] 两个以上不同单体单元的可生物降解的聚合物也是特别优选的,例如包含作为单体的丙烯酸盐和马来酸盐、以及乙烯醇或乙烯基醇衍生物的那些聚合物,或包含作为单体的丙烯酸盐和2-烷基丙烯基磺酸盐、以及糖衍生物的那些聚合物。

[0101] 其它优选的共聚物是包含作为单体的优选丙烯醛和丙烯酸/丙烯酸盐或丙烯醛和乙酸乙烯酯的那些共聚物。

[0102] 其它优选的助洗剂物质同样包含聚合氨基二羧酸、其盐或其前体物质。特别优选的是聚天冬氨酸及其盐和其衍生物,它们除了具有辅助助洗剂属性外,还具有漂白稳定作用。

[0103] 其它合适的助洗剂物质是聚缩醛,其可通过使二醛与具有5到7个碳原子和至少3个羟基的多元醇羧酸进行反应来获得。优选的聚缩醛从诸如乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛以及它们的混合物等二醛类获得,以及从如葡萄糖酸和/或葡萄糖酸等多元醇羧酸获得。

[0104] 其它合适的有机助洗剂物质是糊精,例如可以通过淀粉的部分水解而获得的碳水化合物的低聚物和聚合物。水解可以通过例如酸催化工艺或酶催化工艺等常规工艺来进行。所述水解产物优选地是平均摩尔质量在400至500 000g/mol范围内的那些水解产物。优选具有葡萄糖当量(DE)在0.5到40范围内的多糖,特别是2至30的多糖,DE是相对于右旋糖度量多糖还原作用的惯用度量单位,其具有100的DE。使用DE介于3和20之间的麦芽糖糊精与DE介于20和37之间的干葡萄糖浆是可行的,或者使用具备2000至30 000g/mol范围内的较高摩尔质量的所谓的黄糊精和白糊精也是可行的。

[0105] 这类糊精的氧化衍生物是该糊精与氧化剂的反应产物,该氧化剂能够将糖环中的

至少一个醇官能团氧化成羧酸官能团。在糖环的C6处氧化的产品会是特别有利的。

[0106] 优选的糊精记载于英国专利申请GB 9,419,091 B1。这类糊精的氧化衍生物是该糊精与氧化剂的反应产物,该氧化剂能够将糖环中的至少一个醇官能团氧化成羧酸官能团。这类氧化糊精和其制备方法例如在以下专利文献中是公知的:欧洲专利申请EP 032202 A、EP 0427349 A、EP 0472042 A和EP 0542496 A,以及国际专利申请WO 1992/018542 A、WO 1993/008251 A、WO 1994/028030 A、WO 1995/007303 A、WO 1995/012619 A和WO 1995/020608 A。在糖环的C6处氧化的产品会是特别有利的。

[0107] 其它合适的辅助助洗剂还有氧基二琥珀酸盐和二琥珀酸盐的其它衍生物,优选乙二胺二琥珀酸盐。乙二胺N,N'-二琥珀酸盐(EDDS)优选以其钠盐或镁盐的形式使用。在这一点上另外优选的是甘油二琥珀酸酯和甘油三琥珀酸酯,如在例如下述文献中所记载的:美国专利说明书US 4,524,009,US 4,639,325,欧洲专利申请EP 0150930 A和日本专利申请JP 1993/339896 A。

[0108] 其它可用的有机辅助助洗剂是例如,乙酰化的羟基羧酸及其盐,其还可以任选地为内酯形式并且包括至少4个碳原子和至少一个羟基基团以及不超过两个酸基。这类共助洗剂例如在国际专利申请WO 1995/020029 A中有描述。

[0109] 具有辅助助洗剂特性的其他物质类型是膦酸盐类。这些特别是羟基烷膦酸盐和氨基烷膦酸盐。在羟基烷膦酸盐中,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸盐(HEDP)作为助洗剂有重要的意义。它被优先用作钠盐,其中二钠盐提供中和反应,而四钠盐提供碱性(pH为9)反应。有用的氨基烷膦酸盐优选乙二胺四亚甲基膦酸盐(EDTMP),二乙三胺五亚甲基膦酸盐(DTPMP)和其更高级的同系物。它们优选以中性反应钠盐的形式使用,例如优先如EDTMP的己钠盐或如DTPMP的庚钠盐和辛钠盐使用。这里使用的膦酸盐类的助洗剂优选为HEDP。此外,氨基烷膦酸盐具有显著的重金属结合能力。因此,特别是如果洗涤和清洁组成物还包含漂白剂,则使用氨基烷膦酸盐,尤其是DTPMP,或使用所描述的膦酸盐的混合物,以生产该组合物,这可能是优选的。

[0110] 此外,可以使用能够与碱土金属离子形成配合物作为辅助助洗剂的所有化合物。

[0111] 漂白和漂白催化剂

[0112] 可以包覆的漂白剂包括例如过二碳酸钠、过氧焦磷酸盐、柠檬酸盐过水合物、以及产生H₂O₂的过酸盐或过酸,如过苯甲酸盐、过氧邻苯二甲酸盐、二过壬酸,酞亚胺过酸或二过十二烷二酸(diperdodecanedioic acid)。为了在60°C及以下温度的洗涤情况下实现改进的漂白作用,可将漂白活化剂掺入到洗涤和清洁组成物中。所使用的漂白活化剂可以是在过水解的条件下产生优先具有1至10个碳原子,特别是2至4个碳原子的脂族过氧羧酸的化合物和/或任选经取代的过苯甲酸的化合物。合适的物质是具有所述数目的碳原子的O-和/或N-酰基团的那些物质和/或任选经取代的苯甲酰基团的那些物质。优先的是聚酰化的亚烷基二胺类(特别是四乙酰基乙二胺(TAED)),酰化三嗪衍生物,尤其是1,5-二乙酰基-2,4-二氧代六氢-1,3,5-三嗪(DADHT),酰化甘脲类,特别是四乙酰基甘脲(TAGU),N-酰基酰亚胺类,特别是N-壬酰基琥珀酰亚胺(NOSI),酰化苯酚磺酸盐,特别是壬酰基氧基苯磺酸盐或异壬酰基氧基苯磺酸盐(正或异NOBS),羧酸酐类,特别是邻苯二甲酸酐,酰化多羟基醇类,特别是三醋精、乙二醇二乙酸酯和2,5-二乙酰氧基-2,5-二氢呋喃)。除了常规的漂白活化剂或它们的替代物外,可以将所谓的漂白催化剂掺入织物处理组合物。这些物质是漂白-促进

过渡金属盐或过渡金属配合物、例如锰-萨伦(salen)配合物或锰-羧基配合物、铁-萨伦配合物或铁-羧基配合物、钴-萨伦配合物或钴-羧基配合物、钌-萨伦配合物或钌-羧基配合物或钼-萨伦配合物或钼-羧基配合物。也能用作漂白催化剂的是锰、铁、钴、钌、钼、钛、钒和铜的与含氮三脚配体(nitrogen-containing tripod ligands)的配合物,以及钴的、铁的、铜的和钌的氨合配合物。

[0113] 增稠剂

[0114] 液体洗涤和清洁组成物可包含增稠剂。所述增稠剂可以根据本发明被包覆并且包括,例如,聚丙烯酸酯增稠剂、黄原胶、结冷胶、瓜尔籽粉、藻酸盐、角叉菜胶、羧甲基纤维素、膨润土、威兰胶、角豆种子粉、琼脂、黄蓍胶、阿拉伯树胶、果胶、多糖、淀粉、糊精、明胶和酪蛋白。其它可使用的增稠剂是改性的天然物质,如改性淀粉和改性纤维素,这里的实例为羧甲基纤维素和其它纤维素醚,羟乙基纤维素和羟丙基纤维素,以及种子粉醚(seed flour ethers)。

[0115] 聚丙烯增稠剂和聚甲基丙烯增稠剂包含,例如,丙烯酸与聚链烯基聚醚,特别是蔗糖、季戊四醇或丙烯的烯丙基醚,交联的高分子量的均聚物(根据美国化妆品、盥洗用品和香水工业协会(CTFA)的国际化妆品原料词典所述的INCI命名:卡波姆),其也被称为羧基乙烯基聚合物。这种聚丙烯酸可特别从3V Sigma公司获得,商品名为Polygel®,例如Polygel DA,以及从B.F.Goodrich公司获得,商品名为Carbopol®,例如Carbopol 940(分子量约4 000 000g/mol),Carbopol 941(分子量约1 250 000g/mol)或Carbopol 934(分子量约3 000 000g/mol)。此外,这些包含以下丙烯酸共聚物:(i)两个或更多个单体的共聚物,所述单体来自丙烯酸、甲基丙烯酸和其优选与C1-4链烷醇形成的简单酯(INCI丙烯酸酯共聚物),所述共聚物包含例如甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物(根据化学文摘社的CAS命名:25035-69-2)或丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物(CAS 25852-37-3),并且可以例如从Rohm and Haas获得,商品名Aculyn®和Acusol®以及从Degussa(Goldschmidt)获得,商品名Tego®聚合物的所述共聚物,例如非结合阴离子聚合物Aculyn 22、Aculyn 28、Aculyn 33(交联的)、Acusol 810、Acusol 820、Acusol 823以及Acusol 830(CAS 25852-37-3);(ii)交联的高分子量丙烯酸共聚物,该交联的高分子量丙烯酸共聚物包含例如,与蔗糖的烯丙基醚或与季戊四醇的烯丙基醚交联的共聚物,与C10-30丙烯酸烷基酯的烯丙基醚交联的共聚物,所述C10-30丙烯酸烷基酯具有一个或更多个单体,所述单体来自丙烯酸、甲基丙烯酸和这两种酸优选与C1-4链烷醇形成的简单酯(INCI丙烯酸酯/C10-30丙烯酸烷基酯交联聚合物),以及该交联的高分子量丙烯酸共聚物可以例如从B.F.Goodrich公司获得,商品名为Carbopol®的所述共聚物,例如疏水的Carbopol ETD 2623和Carbopol 1382(INCI丙烯酸酯/C10-30丙烯酸烷基酯交联聚合物),以及Carbopol Aqua 30(以前称为Carbopol EX 473)。

[0116] 优选使用的其它的聚合增稠剂是黄原胶,一种微生物阴离子杂多糖,其是在有氧条件下从野油菜黄单胞菌(Xanthomonas campestris)和几种其它物质中生产的,并且具有200至1500万g/mol的摩尔质量。黄原胶是由具有 β -1,4-键合的葡萄糖(纤维素)的带有侧链的链形成的。亚基团(subgroup)的结构是由葡萄糖、甘露糖、葡糖醛酸、乙酸酯和丙酮酸酯组成的,丙酮酸酯单元的数量决定黄原胶的粘度。另一种有用的增稠剂特别是脂肪醇。脂肪

醇可以是有支链或无支链的并且是来自天然的或来自石化过程的。优选的脂肪醇具有10至20个,优选12至18个碳原子的碳链长度。优选使用不同碳链长度的混合物,如牛脂脂肪醇或椰子脂肪醇。实例是Lorol® Spezial (C12-14-ROH) 或Lorol® Technisch (C12-18-ROH) (均得自Cognis)。基于全部组合物计算,优选的液体洗涤和清洁组成物含有0.01%至3重量%,优选为0.1%至1重量%的增稠剂。所使用的增稠剂的量取决于增稠剂的类型和所期望的增稠程度。

[0117] 酶

[0118] 洗涤和清洁制剂可包含包封形式的酶和/或直接在该洗涤和清洁制剂中的酶。有用的酶特别是来自水解酶类型的那些酶,如蛋白酶、酯酶、脂肪酶或脂肪分解酶、淀粉酶、纤维素酶或其它的糖基水解酶、半纤维素酶、角质酶、 β -葡聚糖酶、氧化酶、过氧化物酶、过水解酶和/或漆酶和所述酶的混合物。所有这些水解酶在洗涤过程中有助于去除污渍,如含蛋白质、含油脂或含淀粉的污渍和灰色褪色物。由于起球和微纤维的消除,因而纤维素酶和其它糖基水解酶可以额外有助于保色和增加织物的柔软度。氧化还原酶也可用于漂白和/或抑制染料转移。特别合适的是从细菌菌株或真菌获得的酶促活性组分,细菌菌株或真菌如枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、灰色链霉菌和特异腐质霉。优选使用枯草杆菌类型的蛋白酶,特别是从迟缓芽孢杆菌获得的蛋白酶。特别有益的是酶的混合物,例如蛋白酶和淀粉酶、或蛋白酶和脂肪酶或脂肪分解酶、或蛋白酶和纤维素酶的混合物,或纤维素酶和脂肪酶或脂肪分解酶的混合物,或蛋白酶、淀粉酶和脂肪酶或脂肪分解酶的混合物,或蛋白酶、脂肪酶或脂肪分解酶与纤维素酶的混合物,但特别是含蛋白酶和/或含脂肪酶的混合物或具有脂肪分解酶的混合物。这样的脂肪分解酶的例子是公知的角质酶。也发现过氧化物酶或氧化酶在一些情况下是合适的。合适的淀粉酶特别包含 α -淀粉酶、异淀粉酶、支链淀粉酶和果胶酶。所使用的纤维素酶优选是纤维二糖水解酶、内切葡聚糖酶和对-葡萄糖苷酶,其也被称为纤维二糖酶、或这些酶的混合物。由于不同类型的纤维素酶凭借它们的CMC酶和微晶纤维素酶活性不同,因而可通过这些纤维素酶的特定混合物来形成所期望的活性。

[0119] 所述酶可以被吸附到载体上以保护它们使得它们不过早分解。直接在洗涤和清洁制剂中的酶的、酶液体制剂的或酶粒子的比例可以是,例如约0.01%至5重量%,优选0.12%至约2.5重量%。

[0120] 然而,例如在用于具有过敏症的消费者的特别洗涤和清洁制剂的情况下,也可能优选不包含酶的洗涤和清洁制剂。

[0121] 电解质

[0122] 所使用的选自无机盐的电解质可以是范围广泛的显著不同的盐。优选的阳离子类是碱金属和碱土金属;优选的阴离子类是卤化物和硫酸盐。从生产的观点看,在洗涤和清洁制剂中使用NaCl或MgCl₂是优选的。在洗涤和清洁制剂中电解质的比例通常是0.1%至5重量%。

[0123] 光学增亮剂

[0124] 光学增亮剂(所谓的“漂白剂”)可以被添加到洗涤和清洁制剂中,以便消除经处理的纺织物泛灰和泛黄。这些物质附着在纤维上,并通过将不可见的紫外辐射转变成可见波长光,带来发亮的和模拟漂白作用,从太阳光吸收的紫外线光作为略微偏蓝荧光发射并利用泛灰或泛黄的衣物的黄色调产生纯白色。合适的化合物来自例如下述类型的物质:4,4'-

二氨基-2,2'-芪二磺酸类(黄酮类)、4,4'-二苯乙烯基联苯类、甲基伞形酮类(methylumbelliferones)、香豆素类、二氢喹啉酮类、1,3-二芳基吡唑啉类、萘二甲酰亚胺类、苯并恶唑、苯并异恶唑和苯并咪唑体系、以及通过杂环取代的茋衍生物。光学增亮剂的用量通常为0%至0.3重量%，基于最终的洗涤和清洁制剂计。

[0125] 泛灰抑制剂

[0126] 泛灰抑制剂具有将污物与悬浮在液体中的织物保持分离并因此防止污物再附着织物的任务。适于此目的的是水溶性胶体通常是有机性质的,例如胶料、明胶、纤维素的或淀粉的磺酸醚的盐、或纤维素的或淀粉的酸性磺酸酯的盐。

[0127] 防皱剂

[0128] 既然纺织物,特别是由人造丝、人造棉织物、棉以及它们的混合物制成的纺织物因为单根的纤维易于弯曲、折叠、压向和挤向与纤维方向横交的方向而会具有起皱的倾向,所以洗涤和清洁制剂可以含有根据本发明包覆的合成防皱剂。这些合成防皱剂包含例如,基于脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸酰胺、脂肪酸烷基醇酯、脂肪酸烷基醇酰胺或脂肪醇的合成产品,它们通常已与环氧乙烷反应,或基于卵磷脂或改性磷酸酯类的产品。

[0129] 抗微生物活性组分

[0130] 洗涤和清洁制剂可以含有包覆的抗微生物活性组分以杀灭微生物。抑细菌剂和杀细菌剂之间,抑真菌剂和杀真菌剂之间的区别在于抗微生物谱和作用机制。来自这些群组中的重要物质是,例如苯扎氯铵类、烷基芳基磺酸盐、卤代苯酚和乙酸苯汞。

[0131] 抗氧化剂

[0132] 为了防止由于氧的作用和其它氧化过程而导致的洗涤和清洁组制剂和/或被处理的织物表面的不希望的变化,洗涤和清洁制剂可以含有根据本发明包覆的抗氧化剂。该化合物类型包括,例如取代的苯酚类、氢醌类、儿茶酚类和芳族胺类,以及有机硫化物类、多硫化物类、二硫代氨基甲酸酯类、亚磷酸盐类、膦酸盐类和维生素E。

[0133] 泡沫抑制剂

[0134] 为了提高处理过的纺织物的再润湿性并促进处理过的纺织物的熨烫,在织物处理制剂中可以使用例如硅酮衍生物。这些硅酮衍生物凭其泡沫抑制性质还附加改善洗涤和清洁制剂的冲洗性能。优选的硅酮衍生物是,例如聚二烷基硅氧烷或烷芳基硅氧烷,其中烷基具有1-5个碳原子,并已被完全或部分氟化。优选的硅酮是聚二甲基硅氧烷,其可以任选被衍生化,随后氨基官能化或季铵化,和/或具有Si-OH、Si-H和/或Si-C1键。在25°C下,优选的硅酮的粘度是在100和100000mPas之间,其中基于全部洗涤和清洁制剂计算,该硅酮的用量为0.2%和5重量%。

[0135] UV-吸收剂

[0136] 最后,洗涤和清洁制剂还可以含有UV-吸收剂,其黏附到经处理的纺织物,改善织物的耐光性。可以根据本发明包覆的具有这些所需性质的化合物是例如因无辐射失活而有效的化合物以及二苯甲酮的在2和/或4位上具有取代基的衍生物。另外合适的还有取代的苯并三唑、3-苯基取代的丙烯酸酯(肉桂酸衍生物),任选在2位有氰基、水杨酸盐、有机镍配合物以及天然产物,例如伞形酮和内源性尿刊酸。

[0137] 重金属络合物

[0138] 为了避免由重金属催化的某些洗涤制剂组分的分解,可以使用络合重金属的物

质。可以根据本发明包覆的合适的重金属络合剂是,例如乙二胺四乙酸(EDTA)的或次氨基三乙酸(NTA)的碱金属盐,以及阴离子聚电解质的碱金属盐,如聚马来酸盐和聚磺酸盐。优选的络合剂类型是膦酸盐类,它们在优选的织物处理制剂中的含量为0.01至2.5重量%,优选0.02至2重量%,特别是0.03至1.5重量%。这些优选的化合物尤其包括有机膦酸盐,例如1-羟基乙烷-1,1-二膦酸(HEDP)、氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP或DETPMP)、和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBS-AM),它们通常是以其铵盐或碱金属盐的形式使用。

[0139] 化妆品制剂

[0140] 本发明的胶囊特别适合向化妆用产品,特别是个人护理产品,和/或药物组合物加入活性成分和物质。优选芳香油、芳香剂、香料物质。

[0141] 优选地,可以将有效的治疗成分包覆在本发明的胶囊中。化妆用产品和药物组合物优选含有一些助剂和添加剂。这些助剂和添加剂,如果必要,也可以包覆在本发明的胶囊中。可在本发明的化妆产品和/或药物组合物中存在的典型助剂和添加剂,其也可以被包覆在本发明的胶囊中,是例如温和表面活性剂、油体、乳化剂、珠光蜡、染料、稠度调节剂、增稠剂、富脂剂、稳定剂、聚合物、硅氧烷化合物、脂肪、蜡、卵磷脂、磷脂、UV-防晒因子、保湿剂、生物源活性成分、抗氧化剂、除臭剂、止汗剂、去头屑剂、成膜剂、溶胀剂、驱虫剂、防晒剂、络氨酸抑制剂(脱色剂)、水溶助长剂、增溶剂、防腐剂、芳香油、染料等。

[0142] 特别地,活性成分如活性清凉成分适合被包覆在本发明的胶囊中。在这种包覆情况下有利的是,例如在霜剂、膏剂、喷雾等情况下,仅在使用,即涂在皮肤上时冷却。本发明的胶囊特别适合这种用途,例如作为晒后霜或晒后喷雾。

[0143] 油体

[0144] 油体是例如基于含有6至18个,优选8至10个碳原子的脂肪醇的Guerbet醇,直链C₆-C₂₂-脂肪酸与直链或支链C₆-C₂₂-脂肪醇的酯或支链C₆-C₁₃-羧酸与直链或支链C₆-C₂₂-脂肪醇的酯,如例如肉豆蔻酸十四烷酯、棕榈酸十四烷酯、硬脂酸十四烷酯、异硬脂酸十四烷酯、油酸十四烷酯、山嵛酸十四烷酯、芥酸十四烷酯、肉豆蔻酸十六烷酯、棕榈酸十六烷酯、硬脂酸十六烷酯、异硬脂酸十六烷酯、油酸十六烷酯、山嵛酸十六烷酯、芥酸十六烷酯、肉豆蔻酸十八烷酯、棕榈酸十八烷酯、硬脂酸十八烷酯、异硬脂酸十八烷酯、油酸十八烷酯、山嵛酸十八烷酯、芥酸十八烷酯、肉豆蔻酸异十八烷酯、棕榈酸异十八烷酯、硬脂酸异十八烷酯、异硬脂酸异十八烷酯、油酸异十八烷酯、山嵛酸异十八烷酯、油酸异十八烷酯、油醇肉豆蔻酸酯、棕榈酸油醇酯、油醇硬脂酸酯、油醇异硬脂酸酯、油酸油醇酯、山嵛酸油醇酯、芥酸油醇酯、肉豆蔻酸二十二烷酯、棕榈酸二十二烷酯、硬脂酸二十二烷酯、异硬脂酸二十二烷酯、油酸二十二烷酯、山嵛酸二十二烷酯、芥酸二十二烷酯、肉豆蔻酸芥醇酯、棕榈酸芥醇酯、硬脂酸芥醇酯、异硬脂酸芥醇酯、油酸芥醇酯、山嵛酸芥醇酯和芥酸芥醇酯。此外适当的是直链C₆-C₂₂-脂肪酸与支链醇,特别是2-乙基己醇的酯、C₁₈-C₃₈-烷基羟基羧酸与直链或支链C₆-C₂₂-脂肪醇的酯,特别是苹果酸二辛酯、直链和/或支链脂肪酸与多元醇(如例如丙二醇、二聚二元醇(Dimerdiol)或三聚三元醇(Trimertriol))和/或Guerbet醇的酯、基于C₆-C₁₀-脂肪酸的甘油三酯、基于C₆-C₁₈-脂肪酸的液态单-/二-/三酸甘油酯混合物、C₆-C₂₂-脂肪醇和/或Guerbet醇与芳族羧酸,特别是苯甲酸的酯、C₂-C₁₂-二羧酸与具有1至22个碳原子的直链或支链醇或者具有2至10个碳原子和2至6个羟基的多元醇的酯、植物油、支链伯醇、取代环

己烷、直链和支链C₆-C₂₂-脂肪醇的碳酸酯,如例如碳酸二辛酯(**Cetiol® CC**)、基于具有6至18个优选8至10个碳原子的脂肪醇的Guerbet碳酸酯、苯甲酸与直链和/或支链C₆-C₂₂-醇的酯(例如**Finsolv® TN**)、每个烷基具有6至22个碳原子的直链或支链、对称或非对称的二烷基醚,如例如二辛酰基醚(**Getiel® OE**)、环氧化脂肪酸酯与多元醇的开环产物、硅油(环聚二甲基硅氧烷、硅酮甲基硅油等级等)和/或脂肪烃或环烷烃,如例如角鲨烷、角鲨烯或二烷基环己烷。

[0145] 脂肪和蜡

[0146] 用做脂肪的典型实例是甘油酯,即固体或液体的植物或动物产品,其主要由高级脂肪酸的混合甘油酯构成。可使用的蜡是天然蜡,如例如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本蜡、芦华草蜡(Espartograsswachs)、软木蜡、小冠椰子蜡(Guarumawachs)、米糠油蜡、糖甘蔗蜡、小冠巴西棕蜡(Ouricurywachs)、褐煤蜡、蜂蜡、紫胶蜡(Schellackwachs)、鲸蜡、羊毛脂(Wollwachs)、尾脂脂肪(Bürzelfett)、(纯)地蜡、地蜡(石蜡)、凡士林、石油蜡、微蜡;化学改性的蜡类(硬蜡类)如例如褐煤酯蜡(Montanesterwachse)、德国沙索集团石油蜡(Sasolwachse)、氢化霍霍巴蜡(Jojobawachse)以及合成蜡类如例如聚亚烷基蜡类和聚乙二醇蜡类。除了脂肪,作为添加剂的还可以是类脂肪物质,如卵磷脂和磷脂。卵磷脂是指由脂肪酸、甘油、磷酸和胆碱通过酯化形成的甘油磷脂。因此在专业领域卵磷脂通常被称为磷脂酰胆碱(PC)。天然卵磷脂的实例为脑磷脂,其也被称为磷脂酸并且是1,2-二酰基-sn-甘油基-3-磷酸的衍生物。与之相反磷脂是指磷酸与甘油的常规单酯和优选二酯(甘油磷酸酯),其通常属于脂肪。此外还可以包括鞘氨醇和鞘类脂物。

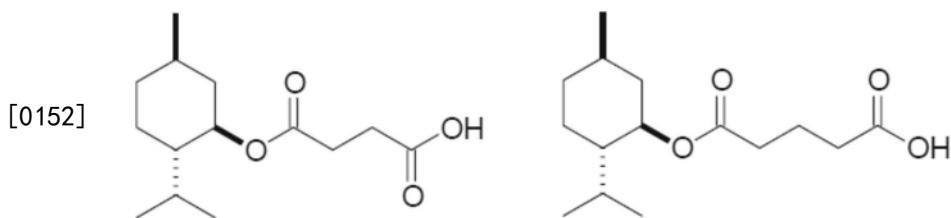
[0147] 珠光蜡

[0148] 可用珠光蜡的实例包括:烷二醇酯,尤其是乙二醇二硬脂酸酯;脂肪酸烷醇酰胺,尤其是椰油脂肪酸二乙醇酰胺;偏甘油酯,尤其是硬脂酸单甘油酯;多元、任选羟基取代的羧酸与具有6-22个碳原子的脂肪醇的酯,尤其是酒石酸的长链酯;具有总计至少24个碳原子的脂肪物质,如例如脂肪醇、脂肪酮、脂肪醛、脂肪醚和脂肪碳酸酯,尤其是月桂酮和二硬脂醚。

[0149] 清凉剂

[0150] 清凉剂是在皮肤上产生清凉感受的化合物。一般涉及薄荷醇化合物,除了本体薄荷醇自身,选自例如组包括薄荷醇甲醚、薄荷酮甘油缩醛(FEMA GRAS 3807)、薄荷酮甘油缩酮(FEMA GRAS 3808)、乳酸薄荷酯(FEMA GRAS 3748)、薄荷醇乙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3805)、薄荷醇丙二醇碳酸酯(FEMA GRAS 3806)、乙基草氨酸薄荷酯、琥珀酸单薄荷酯(FEMA GRAS 3810)、谷氨酸单薄荷酯(FEMA GRAS 4006)、薄荷氧基-1,2-丙二醇(FEMA GRAS 3784)、薄荷氧基-2-甲基-1,2-丙二醇(FEMA GRAS 3849)以及薄荷烷碳酸酯和酰胺WS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14和WS-30及其混合物。

[0151] 这类物质的第一种重要代表是琥珀酸单薄荷酯(FEMA GRAS 3810)。琥珀酸酯和类似物谷氨酸单薄荷酯(FEMA GRAS 4006)都是基于二元或多元羧酸的单薄荷酯的重要代表。



[0153] 这类物质的使用实例参见例如文献WO 2003 043431 (Unilever) 或EP 1332772 A1 (IFF)。

[0154] 本发明优选的下一组重要薄荷醇化合物包括薄荷醇和多元醇,如例如乙二醇、甘油或碳水化合物的碳酸酯,如例如薄荷醇乙二醇碳酸酯(FEMA GRAS3805 = Frescolat® MGC)、薄荷醇丙二醇碳酸酯(FEMA GRAS3784 = Frescolat® MPC)、2-甲基-1,2-丙二醇碳酸薄荷醇酯(FEMA GRAS 3849)或相应的糖衍生物。同样优选薄荷醇化合物是乳酸薄荷酯(FEMA GRAS 3748 = Frescolat® ML)并且特别是薄荷酮甘油缩醛(FEMA GRAS 3807)、或薄荷酮甘油缩酮(FEMA GRAS 3808),市场上以名称Frescolat® MGA出售。这类物质中特别有利是薄荷酮甘油缩醛/缩酮和乳酸薄荷酯、薄荷醇乙二醇碳酸酯、薄荷醇丙二醇碳酸酯,被申请人以名称Frescolat® MGA、Frescolat® ML、Frescolat® MGC和Frescolat® MPC市售。

[0155] 在上世纪七十年代第一次发现薄荷醇化合物,其在3位有一个C-C-键并且同样有一系列可以使用的代表物。这类物质通常被称为WS-类。本体是薄荷醇衍生物,其中羟基被羧基取代(WS-1)。由该结构产生所有其他的WS-类,如例如优选的WS-3、WS-4、WS-5、WS-12、WS-14和WS-30。

[0156] 粘度调节剂和增稠剂

[0157] 作为粘度调节剂可以首先考虑具有12至22并且优选16至18个碳原子的脂肪醇或羟基脂肪醇以及偏甘油酯、脂肪酸或羟基脂肪酸。优选的是这些物质与烷基低聚昔和/或相同链长的脂肪酸-N-甲基糖胺和/或聚甘油聚-12-羟基硬脂酸酯的结合。适当的增稠剂是如Aerosil-类(亲水性二氧化硅)、多糖,更特别是黄原胶、瓜尔胶、琼脂、藻酸盐和纤维乙酸钠(Tylosen)、羧甲基纤维素和羟乙基和羟丙基纤维素、以及脂肪酸的高分子量聚乙二醇单酯和二酯、聚丙烯酸酯(例如Goodrich的Carbopole®和Pemulen-类;或Sigma的Synthalene®; Kelco的Keltrol-类;Seppic的Sepigel-类;Allied Colloids的Salcare-类)、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。特别有效的是膨润土,如例如Bentone®凝胶VS-5PC (Rheox),其涉及十甲基环戊硅氧烷、二硬脂基二甲基胺锂皂石和碳酸丙烯酯的混合物。其他可以考虑的是表面活性剂如,例如乙氧基化脂肪酸甘油酯、脂肪酸与多元醇如季戊四醇或三羟甲基丙烷的酯、窄同系物分布的脂肪醇乙氧基化物或烷基低聚昔以及电解质如氯化钠和氯化铵。

[0158] 富脂剂和稳定剂

[0159] 作为富脂剂可以使用物质如例如羊毛脂和卵磷脂以及聚乙氧基化或酰基化羊毛脂和卵磷脂衍生物、多元醇脂肪酸酯、单甘油酯和脂肪酸烷醇酰胺,其中脂肪酸烷醇酰胺也可用作泡沫稳定剂。

[0160] UV-防晒因子

[0161] UV-防晒因子是指例如在室温下以液态或晶体存在的有机物质(光保护过滤物质),其能吸收紫外光线并将吸收的能量以长波辐射的形式,例如热,再次放出。通常UV-防

晒因子的用量为0.1至5且优选0.2至1重量%。UVB-过滤物质可以是油溶或水溶的。油溶物质实例包括：

- [0162] • 3-亚苄基樟脑或3-亚苄基降樟脑及其衍生物,例如3-(4-甲基亚苄基)-樟脑;
 - [0163] • 4-氨基苯甲酸衍生物,优选4-(二甲基氨基)苯甲酸-2-乙基己酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸-2-辛酯和4-(二甲基氨基)苯甲酸-戊酯。
 - [0164] • 肉桂酸酯,优选4-甲氧基肉桂酸2-乙基己酯、4-甲氧基肉桂酸丙酯、4-甲氧基肉桂酸戊酯、2-氰基-3,3-苯基肉桂酸-2-乙基己酯(Octocrylene);
 - [0165] • 水杨酸酯,优选水杨酸2-乙基己酯、水杨酸-4-异丙基苄酯、水杨酸高薄荷酯;
 - [0166] • 二苯甲酮衍生物,优选2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-4'-甲基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮;
 - [0167] • 亚苄丙二酸酯,优选4-甲氧基亚苄丙二酸二-2-乙基己酯;
 - [0168] • 三嗪衍生物,如例如2,4,6-三苯胺基-(对-羧基-2'-乙基-1'-己氧基)-1,3,5-三嗪和辛基三嗪酮或二辛基丁酰胺三嗪酮(Uvasorb[®] HEB);
 - [0169] • 丙-1,3-二酮如例如1-(4-叔丁基苯基)-3-(4'-甲氧基苯基)丙-1,3-二酮;
 - [0170] • 挂式三环(5.2.1.0)癸烷衍生物。
- [0171] 典型的UVA过滤物质特别包括苯甲酰基甲烷衍生物,例如1-(4'-叔丁基苯基)-3-(4'-甲氧基苯基)丙-1,3-二酮、4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(Parsol[®] 1789)、2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)-苯甲酸己酯(Uvinul[®] A Plus)、1-苯基-3-(4'-异丙基苯基)-丙-1,3-二酮以及烯胺化合物。UVA过滤物质和UVB过滤物质可以单独也可以混合使用。特别有利的是由苯甲酰基甲烷衍生物,例如4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷(Parsol[®] 1789)和2-氰基-3,3-苯基肉桂酸-2-乙基己酯(Octocrylene)与肉桂酸酯,优选4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯和/或4-甲氧基肉桂酸丙酯和/或4-甲氧基肉桂酸异戊酯结合的结合物。
- [0172] 除了上述溶解性物质,为实现所述目的也可以考虑不溶性的光保护染料,即精细分散的金属氧化物和盐。适当的金属氧化物实例特别是氧化锌和二氧化钛,以及铁、锆、硅、锰、铝和铈的氧化物及其混合物。可使用的盐为硅酸盐(滑石)、硫酸钡或硬脂酸锌。氧化物和盐以染料的形式用于皮肤护理和护肤乳液,以及修饰性化妆品。颗粒应具有小于100nm,优选5-50nm,特别是15-30nm的平均直径。它们可具有球形,但是也可使用具有椭圆形或以某种其它方法偏离球面形状的那些颗粒。染料也可以以表面处理的形式,即亲水化或疏水化存在。典型实例为涂覆的二氧化钛,例如二氧化钛T805(Degussa)或Eusolex[®] T-2000、Eusolex[®] T、Eusolex[®] T-EC0、Eusolex[®] T-S、Eusolex[®] T-Aqua、Eusolex[®] T-45D(所有Merck)、Uvinul Ti02(BASF)。疏水性涂层主要为聚硅氧烷,具体而言,三烷氧基辛基硅烷或二甲基硅油(Simethicone)。在防晒组合物中优选使用所谓的微细染料或纳米染料。优选使用微粉化氧化锌如Z-COTE[®]或Z-COTE HP1[®]。
- [0173] 生物源活性物质和抗氧化剂
- [0174] 生物源活性物质是例如生育酚、生育酚乙酸酯、生育酚棕榈酸酯、抗坏血酸、(脱氧)核糖核酸及其碎裂产物、 β -葡聚糖、视黄醇、红没药醇、尿囊素、植烷三醇、泛醇、AHA酸、氨基酸、神经酰胺、假神经酰胺、芳香油、植物提取物,如例如桃李提取物、班马纳坚果提取物和维生素络合物。
- [0175] 抗氧化剂打断了UV辐射透过皮肤时触发的光化学反应链。其典型实例为氨基酸

(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)及其衍生物、咪唑(例如尿刊宁酸)及其衍生物、肽如D,L-肌肤、D-肌肤、L-肌肤及其衍生物(例如鹅肌肤)、类胡萝卜素、胡萝卜素(例如 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、番茄红素)及其衍生物、绿原酸及其衍生物、硫辛酸及其衍生物(例如二氢硫辛酸)、金硫葡萄糖、丙硫氧嘧啶和其它硫醇(例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺及其糖基、N-乙酰基-、甲基-、乙基-、丙基-、戊基-、丁基-和月桂基-、棕榈酰基-、油基-、 γ -亚油基-、胆甾烯基-和甘油基酯)及其盐、硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸双十八酯、硫代二丙酸及其衍生物(酯类、醚类、肽类、脂类、核苷酸类、核苷类和盐)以及非常低的耐药剂量(例如pmol至mol/kg)的亚砜亚胺化合物(例如丁硫氨酸亚砜亚胺、同型半胱氨酸亚砜亚胺、丁硫氨酸砜、五-、六-和七-硫氨酸亚砜亚胺)、以及(金属)螯合剂类(例如 α -羟基脂肪酸类、棕榈酸、植酸、乳铁蛋白)、 α -羟基酸类(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸)、腐殖酸、胆汁酸、胆汁提取物、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA及其衍生物、不饱和脂肪酸及其衍生物(例如 γ -亚麻酸、亚油酸、油酸)、叶酸及其衍生物、泛醌和泛醇及其衍生物、维生素C及其衍生物(例如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸磷酸镁、抗坏血酸乙酸酯)、生育酚及衍生物(例如维生素E乙酸酯)、维生素A及衍生物(维生素A棕榈酸酯)以及安息香树脂的苯甲酸松酯、芸香十烯酸及其衍生物、 α -糖基芸香苷、阿魏酸、亚糖基葡萄糖醇、肌肤、丁基羟基甲苯、丁基羟基茴香醚、去甲二氢化愈创木酸(Nordihydroguajakharzsäure)、去甲二氢愈创木酸木脂酸(Nordihydroguajaretsäure)、三羟基丁酰苯、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、超氧化物歧化酶、锌及其衍生物(例如ZnO、ZnSO₄)、硒及其衍生物(例如硒代蛋氨酸)、芪及其衍生物(例如氧化芪、反氧化芪)和根据本发明合适的这些所述活性成分的衍生物(例如盐、酯、醚、糖、核苷酸、核苷、肽和脂类)。

[0176] 除臭剂和微生物抑制剂

[0177] 化妆品除臭剂针对体味起作用,遮蔽或去除体味。体味是由于皮肤上的细菌影响分泌汗液所产生,产生气味不适的分解产物。因此除臭剂含有有效物质,其被用作抗菌剂、酶抑制剂、气味吸收剂或气味遮蔽剂。

[0178] 气味吸收剂。适当的气味吸收剂是能够吸收并在很大程度上保留形成味道的化合物的物质。它们降低各成分的分压,由此还可降低其扩散速率。重要的是在该过程中芳香物质必须保持未受损害。气味吸收剂对细菌没有作用。它们含有例如作为主成分的蓖麻油酸的复合锌盐,或作为“固香剂”为本领域技术人员所知晓的特定的主要中和气味的芳香物质,例如,岩蔷薇或苏合香的提取物或一些松香酸衍生物。气味掩蔽剂为芳香物质或芳香油,除了其作为气味掩蔽剂的功能之外,还向除臭剂提供其各自香味。可以提及的芳香油是例如天然和合成芳香物质的混合物。天然芳香物质为花、茎和叶、果实、果皮、根、木材、草本植物和禾本植物、松针和树枝以及树脂和香脂的提取物。还适当的是动物原料,例如麝猫香和海狸香。典型的合成芳香化合物为酯、醚、醛、酮、醇和烃类产物。酯类芳香物质化合物是例如,乙酸苄基酯、乙酸p-叔丁基环己酯、乙酸芳樟酯、乙酸苯乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。醚类包括,例如苄基乙基醚;醛类包括,例如含有8至18个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁红醛(Bourgeonal);酮包括,例如紫罗兰酮和甲基柏木酮;醇包括茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芳樟醇,苯乙醇和松油醇;烃类主要包括萜烯和香脂。然而,优选使用不同芳香物质的混合物,它们一起产生令人愉快的香味。通常用作芳香

成分的挥发性较低的精油也适用作芳香油,例如鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、椴树花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油(**Galbanumöl**)、岩蔷薇油和熏衣草油。优选单独使用或以混合物使用佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、 α -己基肉桂醛、香叶醇、苯丙酮、仙客来醛、芳樟醇、乙氧基甲氧基环十一烷(**Boisambrene Forte**)、龙涎呋喃、吲哚、二氢茉莉酮酸甲酯、**Sandelice**、柠檬油、柑橘油、橙油、异戊氧基乙酸烯丙酯、**Cyclovertal**、熏衣草油、鼠尾草油、 β -大马酮、波旁香叶油、水杨酸环己酯、**Vertofix Coeur**、**Iso-E-Super**、**Fixolide NP**、**Evernyl**、**iraldein gamma**、苯乙酸、乙酸香叶酯、乙酸苄酯、玫瑰醚、**Romilat**、2-乙基-己酸乙酯(**Irotyl**)和2-叔丁基环己基乙基碳酸酯(**Floramat**)。

[0179] 止汗剂。止汗剂通过影响分泌汗腺的活性减少汗液形成,并由此抵抗腋下湿和体味。止汗剂的水性或无水制剂通常含有以下成分:

[0180] • 收敛活性成分、

[0181] • 油成分、

[0182] • 稠度调节剂、

[0183] 此外在止汗剂中通常含有少量油溶性助剂。这类油溶助剂可以是例如:

[0184] • 抗炎、护肤或芳香精油、

[0185] • 合成护肤活性成分和/或

[0186] • 油溶性芳香油。

[0187] 活性抗头皮成分

[0188] 适当的活性抗头皮成分是Pirocton Olamin(1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2-(1H)-吡啶酮单乙醇胺盐)、**Baypival**[®](氯咪巴唑)、**Ketoconazol**[®](4-乙酰基-1-[4-[2-(2,4-二氯苯基)r-2-(1H-咪唑-1-基甲基)-1,3-二氧戊(dioxylan)-c-4-基甲氧基苯基]-哌嗪、酮康唑、新康唑、二硫化硒、胶体硫、硫聚乙二醇脱水山梨醇单油酸酯、硫蓖麻醇聚乙氧基化物、硫磺焦油馏分、水杨酸(或结合六氯酚)、十一碳烯酸、单乙醇酰胺磺基琥珀酸钠盐、**Lamepon**[®]UD(蛋白质-十一烯酸浓缩物)、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铝和吡啶硫酮镁/双吡硫翁硫酸镁。

[0189] 驱虫剂

[0190] 可用的驱虫剂包括N,N-二乙基-间甲苯甲酰胺、1,2-戊二醇或丁酰基氨基丙酸乙酯。

[0191] 用于口腔和牙齿护理剂的内容物

[0192] 口腔和牙齿护理组合物是指用于口腔和牙齿清洁和护理的产品。实例是牙膏等。

[0193] 牙膏通常是指由水、增稠剂、保湿剂、磨料、表面活性剂、甜味剂、香料、除臭活性成分以及抵抗口腔和牙齿疾病的活性成分构成的凝胶状或膏状制剂。在本发明的牙膏中可以使用所有常用的磨料,如例如白垩、磷酸二钙、不溶性的偏磷酸钠、硅酸铝、焦磷酸钙、细分散的合成树脂、二氧化硅、氧化铝和三水合氧化铝。

[0194] 对于本发明的牙膏优选适当的磨料特别是含量占牙膏15至40重量%的细分散的二氧化硅干凝胶、二氧化硅水凝胶、沉淀二氧化硅、三水合氧化铝和细分散的 α -氧化铝或这些磨料的混合物。作为保湿剂优先用量至多为50重量%的低分子量聚乙二醇、甘油、山梨糖醇或这些产品的混合物。在已知增稠剂中适当的是增稠的细分散凝胶二氧化硅和水凝胶,

如例如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基瓜尔胶、羟乙基淀粉、聚乙烯吡咯烷酮、高分子聚乙二醇、植物胶如黄芪胶、明胶、琼脂、卡拉胶、阿拉伯树胶、黄原胶和羧乙烯聚合物(例如Carbopol®类)。除了薄荷呋喃和薄荷醇化合物的混合物,口腔和牙齿护理剂尤其含有表面活性物质,优选阴离子和非离子高泡沫表面活性剂,如上文所述物质,但特别是烷基醚硫酸盐、烷基多葡萄糖苷及其混合物。

[0195] 其他常用的牙膏添加剂是:

[0196] •防腐剂和抗菌剂,例如羟基苯甲酸甲酯、乙酯或丙酯、山梨酸钠、苯甲酸钠、溴氯酚、苯基水杨酸酯、麝香草酚等;

[0197] •抗牙石活性成分,例如有机磷酸盐如1-羟基乙烷-1,1-二磷酸、1-磷丙烷-1,2,3-三羧酸和由US 3,488,419、DE 2224430 A1和DE 2343196 A1已知的其他物质;

[0198] •其他抑制龋齿物质如例如氯化钠、单氟磷酸钠、氟化亚锡;

[0199] •甜味剂,如例如糖精钠、环己氨基磺酸钠、蔗糖、乳糖、麦芽糖、果糖或Apartam®、(天门冬氨酸-苯丙氨酸-甲酯)甜叶菊提取物或其甜味成分,尤其是莱鲍迪甙;

[0200] •另外的芳香物质例如桉叶油、茴香油、小茴香油、藏茴香油、醋酸甲酯、肉桂醛、茴香脑、香草醛、麝香草酚及其混合物以及其他天然和合成芳香物质;

[0201] •色素例如二氧化钛;

[0202] •染料;

[0203] •缓冲物质例如伯、仲或叔磷酸碱金属盐或柠檬酸/柠檬酸钠;

[0204] •伤口愈合和抑制炎症的物质例如尿囊素、脲、甘菊环、黄春菊活性成分和乙酰水杨酸衍生物。

[0205] 化妆品组合物的优选形式是水性糊状分散体形式的牙膏,其包含抛光剂、保湿剂、粘度调节剂,还任选包含其他常用的成分,以及0.5-2%重量的薄荷呋喃和薄荷醇化合物的混合物。

[0206] 为了改善流动性,也可以使用助水溶物例如乙醇、异丙醇或多元醇类;这些物质大部分相当于上述载体。适合的多元醇类优选包含2-15个碳原子和至少2个羟基。多元醇类可以包含其他官能团,尤其是氨基或可以被氮修饰。典型的实例是:

[0207] •甘油;

[0208] •亚烷基二醇例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇和具有100-1000g/mol平均分子量的聚乙二醇类;

[0209] •具有1.5-10的自我缩合度的工业用寡聚甘油混合物例如具有40-50%重量二甘油含量的工业用二甘油混合物;

[0210] •羟甲基化合物,特别是例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇和二季戊四醇;

[0211] •低级烷基糖苷类,特别是在烷基上包含1-8个碳原子的那些,例如甲基和丁基糖苷;

[0212] •包含5-12个碳原子的糖醇类例如山梨醇或甘露糖醇;

[0213] •包含5-12个碳原子的糖类例如葡萄糖或蔗糖;

[0214] •氨基糖类例如葡萄糖胺;

[0215] •二醇胺类例如二乙醇胺或2-氨基丙-1,3-二醇。

[0216] 适当的防腐剂是例如苯氧乙醇、甲醛溶液、对羟苯甲酸类、戊二醇或山梨酸以及已知的名称为Surfacine®的银化合物和Kosmetikverordnung附录6中A部分和B部分中列举的其他类型的化合物。

[0217] 芳香油包括天然芳香剂与合成芳香剂的混合物。天然芳香剂包括花(百合、薰衣草、玫瑰、茉莉、橙花、依兰)、茎和叶(天竺葵、广藿香、苦橙)、水果(茴香、胡荽、香菜、杜松)、果皮(佛手柑、柠檬、橙)、根(肉豆蔻、当归、芹菜、小豆蔻、木香、虹膜、菖蒲)、木材(松木、檀香、愈创木、雪松木、花梨木)、草本植物和禾本植物(龙蒿、柠檬草、鼠尾草、百里香)、松针和树枝(云杉、冷杉、松树、矮松)、树脂和香脂(格蓬、榄香脂、安息香、没药、乳香、红没药)的提取物。还可使用动物原料,例如麝猫香和海狸香。典型的合成芳香剂化合物是酯、醚、醛、酮、醇和烃类产物。酯类芳香剂化合物实例是乙酸苄酯,异丁酸苯氧基乙酯、环己基乙酸p-叔丁酯、乙酸芳樟酯、乙酸二甲基苄基原酯(dimethyl benzyl carbonyl acetate)、乙酸苯乙酯、苯甲酸芳樟酯、甲酸苄酯、苯基甘氨酸乙基甲酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯和水杨酸苄酯。醚类包括,例如苄基乙基醚;而醛类包括,例如含有8至18个碳原子的直链烷醛、柠檬醛、香茅醛、香茅基氧基乙醛、仙客来醛、羟基香茅醛、铃兰醛和波洁红醛。适当的酮类的实例是紫罗兰酮、 α -异甲基紫罗酮和甲基柏木酮。适当的醇类是茴香脑、香茅醇、丁香酚、异丁香酚、香叶醇、芳樟醇、苯乙醇和松油醇。烃类主要包括萜烯类和香脂类。然而,优选使用不同芳香剂化合物的混合物,它们一起产生令人愉快的香味。其它适当的芳香油为大多用作芳香成分的挥发性较低的精油。实例是鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、莱姆花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油、岩蔷薇油和薰衣草油。以下为单独或以混合形式优选使用的物质:佛手柑油、二氢月桂烯醇、铃兰醛、新铃兰醛、香茅醇、苯乙醇、己基肉桂醛、香叶醇、苄丙酮、仙客来醛、芳樟醇、乙氧基甲氧基环十一烷、龙涎呋喃、吲哚、二氢茉莉酮酸甲酯(hedione)、sandelice、柑橘类精油、柑橘油、橙油、乙醇酸烯丙基戊酯、cyclovertal1、醒目熏衣草油、鼠尾草油、大马酮、波旁香叶油、水杨酸环己酯、Vertofix Coeur、Iso-E-Super、Fixolide NP、evernyl、iraldein gamma、苯乙酸、乙酸香叶酯、乙酸苄酯、玫瑰醚、romilat、2-乙基-己酸乙酯(irotyl)和2-叔丁基环己基乙基碳酸酯(floramat)。

[0218] 可用的香料包括例如薄荷油,留兰香油,茴香油,八角茴香油,香芹籽油,桉树油,茴香油,柠檬油,冬青油,丁香油,薄荷醇等。

[0219] 防腐剂

[0220] 适当的防腐剂是例如苯氧乙醇、甲醛溶液、对羟苯甲酸类、戊二醇或山梨酸以及已知的名称为Surfacine®的银化合物和Kosmetikverordnung附录6中A部分和B部分中列举的其他类型的化合物。

[0221] 芳香油、芳香剂、芳香剂物质、香料

[0222] 优选使用的香料或芳香油不受任何形式。例如,既可以使用单个香料物质化合物,也可以使用合成或天然的酯、醚、醛、酮、醇、烃、酸、碳酸酯、芳香烃、脂肪烃、饱和和/或不饱和烃类及其混合物作为芳香物质。

[0223] 可以使用所有常用的芳香醛和芳香酮作为芳香醛或芳香酮,其通常用于引发令人愉悦的气味感受。适当的芳香醛和芳香酮为本领域技术人员所知。芳香酮可以包括所有能够赋予所希望的香味或清新感受的酮。也可以使用不同酮类的混合物。实施例可以是选自

下组的酮,包括布枯肟(buccoxime)、异茉莉酮、甲基- β -萘酮、麝香茚满酮、吐纳麝香/麝香加、 α -大马酮、 β -大马酮、 δ -大马酮、异大马酮、大马烯酮、大马玫瑰酮(Damarose)、二氢茉莉酮酸甲酯、薄荷酮、香芹酮、樟脑、葑酮、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、二氢- β -紫罗兰酮、 γ -甲基紫罗兰酮(所谓的)、庚基环戊酮、二氢茉莉酮、顺式茉莉酮、龙涎酮(Iso-E-Super)、甲基-柏木烯基-酮或甲基-柏木酮、苯乙酮、甲基-苯乙酮、对甲氧基-苯乙酮、甲基- β -萘酮、苄基丙酮、二苯甲酮、对羟基-苯基丁酮、芹菜酮(Celery Ketone)或芹菜酮(Livescone)、6-异丙基十氢-2-萘酮、二甲基-辛烯酮、鲜薄荷酮(Freskomenthe)、4-(1-乙氧基乙烯基)-3,3,5,5-四甲基环己酮、甲基-庚烯酮、2-(2-(4-甲基-3-环己烯-1-基)丙基)-环戊酮、1-(对薄荷烯-6(2)-基)-1-丙酮、4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丁酮、2-乙酰基-3,3-二甲基-降冰片烷、6,7-二氢-1,1,2,3,3-五甲基-4(5H)-茚酮、4-大马醇、胡椒基丙酮(dulcinal)或胡椒基丙酮(cassione)、2-己基乙酰乙酸乙酯(gelsone)、新罗酮(hexalone)、异环琥珀酮(IsocyclemoneE)、甲基环己甲酮(Methyl Cyclocitrone)、甲基薰衣草酮(Methyl-Lavender-Ketone)、4-叔戊基环己酮(Orivone)、对-叔丁基环己酮、2-叔丁基六酚酯(Verdone)、2-戊基环戊烷(Delphone)、麝香酮(muscone)、新丁烯酮、药香酮(plicatone)、凡路酮、2,4,4,7-四甲基辛-6-烯-3-酮、特曲美安酮(Tetramerane)、二氢茉莉酮酸甲酯(hedione)及其混合物。所述酮类可以优选选自 α -大马酮、 δ -大马酮、异大马酮、香芹酮、 γ -甲基紫罗兰酮、龙涎酮、2,4,4,7-四甲基辛-6-烯-3-酮、苄基丙酮、 β -大马酮、大马烯酮、二氢茉莉酮酸甲酯、甲基柏木酮、二氢茉莉酮酸甲酯及其混合物。

[0224] 合适的芳香醛类可以是任何相对于芳香酮赋予所希望的香味或清新感受的醛类。可以是单一醛类或醛类混合物。适当的醛类是例如甜瓜醛、女贞醛(triplal)、女贞醛(ligustral)、阿道克醛(adoxal)、茴香醛、兔耳草醛(cymal)、乙基香草醛、花青醛、海风醛、新洋茉莉醛、胡椒醛、羟基香茅醛、乙酰基二聚异常戊烯(koavone)、月桂醛、康辛醛(canthoxal)、新铃兰醛、铃兰醛、阿道克醛(adoxal)、茴香醛、枯茗醛(cumal)甲基壬基乙醛、香茅醛、香茅氧基乙醛、仙客来醛、波洁洪醛(bourgeonal)、芳香醋醛(p, t-bucinal)、苯基乙醛、十一碳烯醛、香草醛；2,6,10-三甲基-9-十一碳烯醛、3-十二碳烯-1-醛、 α -正戊基肉桂醛、4-甲氧基苯甲醛、苯甲醛、3-(4-叔丁基苯基)丙醛、2-甲基-3-(对-甲氧基苯基)丙醛、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-2(1)-环己烯-1-基)丁醛、3-苯基-2-丙烯醛、顺/反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醛、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醛、[(3,7-二甲基-6-辛烯基)氧基]乙醛、4-异丙基苄基醛、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-8,8-二甲基-2-萘醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、2-甲基-3-(异丙基苯基)丙醛、癸醛、2,6-二甲基-5-庚烯醛；4-(三环[5.2.1.0(2,6)]癸亚基-8-烯)丁醛；八氢-4,7-亚甲基-1H-茚甲醛；3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、对-乙基- α 、 α -二甲基氢化肉桂醛、 α -甲基-3,4-(亚甲二氧基)-氢化肉桂醛、3,4-亚甲基二氧基苯甲醛、 α -正己基肉桂醛、间伞花烃-7-甲醛、 α -甲基苯基乙醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛、十一碳烯醛、2,4,6-三甲基-3-环己烯-1-甲醛、4-(3-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、7-甲氧基-3,7-二甲基辛-1-醛、2-甲基十一醛、2-甲基癸醛、1-壬醛、1-辛醛、2,6,10-三甲基-5,9-十一碳二烯醛、2-甲基-3-(4-叔丁基)丙醛、3-(4-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛、3-(4-甲氧基苯基)-2-甲基丙醛、甲基壬基乙醛、2-苯基丙-1-醛、3-苯基丙-2-烯-1-醛、3-苯基-2-戊基丙-2-烯-1-醛、3-苯基-2-己基丙-2-烯醛、3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙-1-醛、3-(4-乙基苯基)-2,

2-二甲基丙-1-醛、3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛、3-(3,4-亚甲二氧苯基)-2-甲基丙-1-醛、3-(4-乙基苯基)-2,2-二甲基丙醛、3-(3-异丙基苯基)丁-1-醛、2,6-二甲基庚-5-烯-1-醛、二氢肉桂醛、1-甲基-4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醛、5-或6-甲氧基六氢-4,7-亚甲基茚基-1-或-2-甲醛、3,7-二甲基辛-1-醛、1-十一醛、10-十一碳烯-1-醛、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛、1-甲基-3-(4-甲基戊基)-3-环己烯甲醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛；反式-4-癸烯醛、2,6-壬二烯、对-甲苯基乙醛；4-甲基苯基乙醛、2-甲基-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2-丁烯醛、邻-甲氧基肉桂醛、3,5,6-三甲基-3-环己烯甲醛、3,7-二甲基-2-亚甲基-6-辛烯醛、苯氧基乙醛；5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛、牡丹醛(6,10-二甲基-3-氧杂-5,9-十一碳二烯-1-醛)、六氢-4,7-亚甲基茚基-1-甲醛、辛醛、2-甲基辛醛、 α -甲基-4-(1-甲基乙基)苯乙醛、6,6-二甲基-二环[3.1.1]-庚-2-烯-2-丙醛、对-甲基苯氧基乙醛、2-甲基-3-苯基-2-丙烯-1-醛、3,5,5-三甲基己醛、六氢-8,8-二甲基-2-萘醛、3-丙基二环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲醛、9-癸烯醛、3-甲基-5-苯基-1-戊醛、甲基壬基乙醛、1-对薄荷烯- α -甲醛、柠檬醛及其混合物、铃兰醛、柠檬醛、1-癸醛、正十一醛、正十二醛、花青醛、2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛、4-甲氧基苯甲醛、3-甲氧基-4-羟基苯甲醛、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛、3,4-亚甲基二氧基苯甲醛和3,4-二甲氧基苯甲醛及其混合物。如上文示例给出，香料醛和香料酮可具有脂族、脂环族、芳香族、烯属不饱和结构或这些结构的组合。进一步地还可以存在杂原子或多环结构。这些结构可具有合适的取代基，如羟基或氨基。欲了解更多合适的选自醛类和酮类的芳香物质，请参考Steffen Arctander的分别于1960年和1969年出版，于2000年重印的ISBN: Aroma Chemicals Vol.1:0-931710-37-5, Aroma Chemicals Vol.2:0-931710-38-3。

[0225] 合适的酯类气味物质化合物是例如乙酸苄酯、苯氧基乙基异丁酸酯、乙酸对叔丁基环己基酯、乙酸里哪酯、乙酸二甲基苄基甲醇酯(DMBCA)、乙酸苯乙基酯、乙酸苄酯、甘氨酸乙基甲基苯酯、环己基丙酸烯丙酯、丙酸苏合香酯、水杨酸苄酯、水杨酸环己基酯、重氟化铵酯(floramate)、melusate和jasmacylate。烃类气味物质化合物是例如萜烯类，如柠檬烯和蒎烯。合适的醚类芳香物质是例如苄基乙基醚和降龙涎香醚(ambroxane)。合适的芳香醇是例如10-十一碳烯-1-醇、2,6-二甲基庚-2-醇、2-甲基丁醇、2-甲基戊醇、2-苯氧基乙醇、2-苯基丙醇、2-叔丁基环己醇、3,5,5-三甲基环己醇、3-己醇、3-甲基-5-苯基戊醇、3-辛醇、1-辛烯-3-醇、3-苯基丙醇、4-庚烯醇、4-异丙基环己醇、4-叔丁基环己醇、6,8-二甲基-2-壬醇、6-壬烯-1-醇、9-癸烯-1-醇、 α -甲基苄醇、 α -松油醇、水杨酸戊酯、苄醇、水杨酸苄酯、 β -松油醇、水杨酸丁酯、香茅醇、水杨酸环己酯、癸醇、二氢月桂烯醇、二甲基苄基甲醇、二甲基庚醇、二甲基辛醇、水杨酸乙酯、乙基香草醛、茴香脑、丁香酚、香叶醇、庚醇、水杨酸己酯、异冰片、异丁香酚、异胡薄荷醇、芳樟醇、薄荷醇、桃金娘烯醇、正己醇、橙花醇、壬醇、辛醇、对-薄荷烷-7-醇、苯乙醇、苯酚、水杨酸苯酯、四氢香叶醇、四氢芳樟醇、麝香草酚、反式-2-顺式-6-壬二烯醇、反式-2-壬烯-1-醇、反式-2-辛烯醇，十一烷醇、香草醛、肉桂醇，如果存在两种或更多种芳香醇类，则它们可以彼此独立地选择。

[0226] 芳香剂和芳香油可以是天然气味混合物，如那些由植物源得到，如松木油、柑橘油、茉莉花油、广藿香油、玫瑰油或依兰油。同样合适的是鼠尾草油、甘菊油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、椴树花油、杜松子油、香根草油、乳香油、白松香油和岩蔷薇油，以及橙花油、苦橙花油、橙皮油和檀木油。香精油是当归根油、茴香籽油、山金车花油、罗勒油、月

桂油、黄兰花油、银杉油、银杉球果油、榄香油、桉树油、茴香油、松针油、格蓬油、天竺葵油、姜草油、愈创木油、印度木油、蜡菊油、芳樟油 (ho oil)、姜油、鸢尾油、玉树油、菖蒲油、春黄菊油、樟脑油、Canoga oil、豆蔻油、桂皮油、欧洲赤松油、古巴香脂油、芫荽油、绿薄荷油、蒿油、枯茗油、薰衣草油、柠檬草油、白柠檬油、橘油、蜂花油、琥珀籽油、没药油、丁香油、苦橙花油、梔莉油、乳香油、牛至油、玫瑰草油、Patchuliöl、Perubalsamöl、橙叶油、胡椒油、薄荷油、多香果油、松树油、玫瑰油、迷迭香油、檀香油、芹菜籽油、Spiköl、八角茴香油、松节油、香柏叶油、百里香油、马鞭草油、香根草油、杜松子油、苦艾油、冬青油、依兰油、ysop oil、肉桂油、肉桂叶油、香茅油、柑橘油和柏树油。

[0227] 同样适合作为芳香物质的是所谓的芳香物质前体 (前药)。这类化合物包含通过化学键的断裂,例如,通过水解释放出所需气味分子和/或香料分子的化合物。通常,为了形成芳香物质前体,将期望的芳香物质原料通过化学方式与载体,优选低或中等挥发性的载体结合。这种结合导致低挥发性且较强疏水性的芳香物质前体,其对材料有较好的黏附性。随后,通过例如pH值(例如通过穿戴期间排汗)、大气湿度、存储期间或在晾衣绳上晾干期间的热和/或日光的变化而导致的芳香物质原料和载体之间的键断裂释放芳香物质。

[0228] 芳香物质前体中使用的芳香物质原料通常是含有醇、醛和/或酮基的饱和或不饱和的挥发性化合物。可用于本发明的芳香物质原料包含任何令人舒适的气味物质或者上面已描述的物质的混合物。

[0229] 可以使用的特别有利的芳香物质前体符合式 (III)

[0230] $R-C(OR^1)(OR^2)-OR^3$ (III)

[0231] 其中R是氢、直链C₁-C₈-烷基、支链C₃-C₂₀-烷基、环状C₃-C₂₀-烷基、支链环状C₆-C₂₀-烷基、直链C₆-C₂₀-烯基、支链C₆-C₂₀-烯基、环状C₆-C₂₀-烯基、支链环状C₆-C₂₀-烯基、取代或未取代的C₆-C₂₀-芳基及其混合物;R¹、R²和R³独立地是直链,支链或取代的C₁-C₂₀-烷基;直链、支链或取代的C₂-C₂₀-烯基;取代或未取代的环状C₃-C₂₀-烷基;取代的或未取代的C₆-C₂₀-芳基,取代或未取代的C₂-C₄₀-亚烷氧基;取代或未取代的C₃-C₄₀-亚烷氧基烷基;取代或未取代的C₆-C₄₀-亚烷芳基;取代或未取代的C₆-C₃₂-芳氧基;取代或未取代的C₆-C₄₀-亚烷氧基芳基;C₆-C₄₀-氧基亚烷基芳基及其混合物。这种物质的使用,尤其是在(优选不溶于水的)微胶囊剂中的使用,对应于本发明的一个优选实施方案。

[0232] 可以使用的其他特别有利的芳香物质前体是缩醛类或缩酮类,优选符合式 (IV)

[0233] $R-C(R^1)(OR^3)-OR^2$ (IV)

[0234] 其中R是直链C₁-C₂₀-烷基、支链C₃-C₂₀-烷基、环状C₆-C₂₀-烷基、支链环状C₆-C₂₀-烷基、直链C₂-C₂₀-烯基、支链C₃-C₂₀-烯基、环状C₆-C₂₀-烯基、支链环状C₆-C₂₀-烯基、取代或未取代的C₆-C₂₀-芳基及其混合物;R¹是氢或R;R²和R³相互独立地选自组包括直链C₁-C₂₀-烷基、支链C₃-C₂₀-烷基,环状C₃-C₂₀-烷基、支链环状C₆-C₂₀-烷基,直链C₆-C₂₀-烯基、支链C₆-C₂₀-烯基,环状C₆-C₂₀-烯基,支链环状C₆-C₂₀-烯基、C₆-C₂₀-芳基、取代的C₇-C₂₀-芳基及其混合物。这种物质的使用,尤其是在(优选不溶于水的)微胶囊剂中的使用,对应于本发明的一个优选实施方案。

[0235] 可以使用的其他特别有利的芳香物质前体符合式 (V)

[0236] $R^4O-C(OR^1)(OR^3)-OR^2$ (V)

[0237] 其中R¹、R²、R³和R⁴各自独立地是直链、支链或取代的C₁-C₂₀-烷基;直链,支链或取

代的C₂-C₂₀-烯基；取代或未取代的环状C₅-C₂₀-烷基；取代或未取代的C₆-C₂₀-芳基，取代或未取代的C₂-C₄₀-亚烷氧基；取代或未取代的C₃-C₄₀-亚烷氧基烷基；取代或未取代的C₆-C₄₀-亚烷芳基；取代或未取代的C₆-C₃₂-芳氧基；取代或未取代的C₆-C₄₀-亚烷氧基芳基；C₆-C₄₀-氧基亚烷基芳基；及其混合物。这种物质的使用，尤其是在(优选不溶于水的)微胶囊剂中的使用，对应于本发明的一个优选实施方案。

[0238] 特别优选的是使用的添味剂含有硅酸酯混合物。硅酸酯类例如由式(V)描述

[0239] R—(—O—Si(OR)₂)_n—OR (V)

[0240] 其中R独立地选自组包括H、直链或支链、饱和或不饱和、取代或未取代的C₁-C₆-烃基、芳香醇基和/或杀生物剂醇基，m采用范围从1到20的值，且n采用范围从2到100的值。该式的硅酸酯类优选包含至少一种芳香醇基和/或杀生物剂醇基。

[0241] 硅酸酯混合物不仅可以以包封形式使用，而且也可以以未包封形式使用。存在硅酸酯混合物通常导致可以获得的芳香印象在舒适性和强度两个方面都能够进一步改善。该芳香印象不只是质量更好，即令人感到舒适，而且持续时间更长。

[0242] 硅酸酯混合物还可以存在于微胶囊中。如果微胶囊中的硅酸酯混合物优选至少占2重量%，基于包封添味剂的总量计，则这是本发明的优选实施方案，其对在干燥后希望的舒适气味效果带来进一步的改进。

[0243] 特别合适的芳香物质前体是包含至少一个伯胺基团和/或仲胺基团的化合物，例如氨基官能化聚合物，尤其是氨基官能化的硅树脂，和选自酮、醛及其混合物的芳香物质组分的反应产物。可用的香料包括例如薄荷油，留兰香油，茴香油，八角茴香油，香芹籽油，桉树油，茴香油，柠檬油，冬青油，丁香油，薄荷醇等。

[0244] 香料包括例如：苯乙酮、己酸烯丙酯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、茴香醛、乙酸茴香酯、甲酸茴香酯、苯甲醛、苯并噻唑、乙酸苄酯、苄醇、苯甲酸苄酯、 β -紫罗兰酮、丁酸丁酯、己酸丁酯、丁烯夫内酯、香芹酮、莰烯、丁香烯、桉油醇、乙酸肉桂酯、柠檬醛、香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯、乙酸环己酯、伞花烃、Damascon、癸内酯、二氢香豆素、氨基苯甲酸二甲酯、氨基苯甲酸二甲酯、十二内酯、乙酸乙氧基乙酯、乙基丁酸、丁酸乙酯、癸酸乙酯、己酸乙酯、巴豆酸乙酯、乙基呋喃酮、乙基愈创木酚、异丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乳酸乙酯、甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯、桉树脑、丁香油酚、庚酸乙酯、4-(对-羟苯基)-2-丁酮、 γ -癸内酯、香叶醇、乙酸香叶酯、乙酸香叶酯、Grapefruit醛类、二氢茉莉酮酸甲酯(例如Hedion[®])、胡椒醛、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、反式-2-庚稀醛、顺式-4-庚稀醛、反式-2-己烯醛、顺式-3-己烯醇、反式-2-己烯酸、反式-3-己烯酸、顺式-2-乙酸己烯酯、顺式-3-乙酸己烯酯、顺式-3-己酸己烯酯、反式-2-己酸己烯酯、顺式-3-甲酸己烯酯、顺式-2-乙酸己酯、顺式-3-乙酸己酯、反式-2-乙酸己酯、顺式-3-甲酸己酯、对-羟基苄基丙酮、异戊醇、异戊酸异戊酯、丁酸异丁酯、异丁醛、异丁香油酚甲醚、异丙基甲基噻唑、月桂酸、乙酰丙酸、芳樟醇、芳樟醇氧化物、乙酸芳樟酯、薄荷醇、薄荷呋喃、氨基苯甲酸甲酯、甲基丁醇、甲基丁酸、乙酸2-甲基丁酯、己酸甲酯、肉桂酸甲酯、5-甲基糠醛、3,2,2-甲基环戊烯醇、6,5,2-甲基庚烯酮、二氢茉莉酮酸甲酯、茉莉酮酸甲酯、甲基丁酸2-甲酯、2-甲基-2-戊烯酸、硫代丁酸甲酯、3,1-甲基硫代己醇、乙酸3-甲基硫代己酯、橙花醇、乙酸橙花酯、反,反-2,4-壬二烯醛、2,4-壬二烯醇、2,6-壬二烯醇、2,4-壬二烯醇、香柏酮、8-辛内酯、 γ -辛内酯、2-辛醇、3-辛醇、1,3-辛烯醇、乙酸1-辛酯、乙酸3-辛酯、棕榈酸、三聚乙醛、非兰烯、戊二酮、乙酸苯基乙酯、苯基乙基醇、苯基乙基醇、异戊酸

苯基乙酯、胡椒醛、丙醛、丁酸丙酯、蒲勒酮、蒲勒醇、甜橙醛、硫醇、松油稀、松油醇、异松油烯、8,3-硫代薄荷酮、4,4,2-硫代甲基戊酮、麝香草酚、8-十一内酯、 γ -十一内酯、Valencen、戊酸、香草醛、3-羟基丁酮、乙基香草醛、异丁酸乙基香草酯(=3-乙氧基-4-异丁氧基苯甲醛)、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮及其衍生物(优选环高呋喃酮(=2-乙基-4-羟基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮))、高呋喃酮(=2-乙基-5-甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮和5-乙基-2-甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮)、麦芽酚和麦芽酚衍生物(优选乙基麦芽酚)、香豆素及其衍生物、 γ -内酯(优选 γ -十一内酯、 γ -壬内酯、 γ -癸内酯)、 δ -内酯(优选4-甲基- δ -癸内酯、马索亚内酯、 δ -癸内酯、Tuberolacton)、山梨酸甲酯、双香草醛、4-羟基-2(或5)-乙基-5(或2)-甲基-3(2H)呋喃酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮、3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮、乙酸异戊酯、丁酸乙酯、丁酸正丁酯、丁酸异戊酯、3-甲基-丁酸乙酯、正己酸乙酯、正己酸烯丙酯、正己酸正丁酯、正辛酸乙酯、3-甲基-3-苯基代去水甘油酸乙酯、2-反-4-顺-癸二烯乙酯、4-(对-羟苯基)-2-丁酮、1,1-二甲氧基-2,2,5-三甲基-4-己烷、2,6-二甲基-5-庚烯-1-醛和苯基己烯醛、2-甲基-3-(甲基硫代)呋喃、2-甲基-3-呋喃硫醇、双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚、糠硫醇、甲基硫代丙醛、2-乙酰基-2-噻唑啉、3-巯基-2-戊酮、2,5-二甲基-3-呋喃硫醇、2,4,5-三甲基噻唑、2-乙酰基噻唑、2,4-二甲基-5-乙基噻唑、2-乙酰基-1-吡咯啉、2-甲基-3-乙基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、3-异丙基-2-甲氧基吡嗪、3-异丁基-2-甲氧基吡嗪、2-乙酰基吡嗪、2-戊基吡啶、(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-壬烯醛、2-十一烯醛、12-甲基十三醛、1-戊烯-3-酮、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、愈创木酚、3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)-呋喃酮、3-羟基-4-甲基-5-乙基-2(5H)-呋喃酮、肉桂醛、肉桂醇、水杨酸甲酯、异蒲勒醇以及(不具体列出)这些物质的立体异构体、对映异构体、结构异构体、非对映异构体、顺式/反式-异构体或差向异构体。

[0245] 优选使用不同芳香物质(来自上面提到的不同芳香物质类型)的混合物,这些芳香物质一起产生舒适的芳香香调。在这种情况下,所述至少一种芳香物质的总量是混合物中所有芳香物质的量,基于制剂的总量计算。

[0246] 染料

[0247] 使用的染料是例如德国研究学会染料协会(Farbstoff-kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft)的公开物“Kosmetische”,Verlag Chemie, Weinheim,1984,页81至106中列举的适于并批准用于化妆品的物质中的任何一种。实例是胭脂红A(C.I.16255)、专利蓝V(C.I.42051)、靛蓝(C.I.73015)、叶绿酸(C.I.75810)、喹啉黄(C.I.47005)、二氧化钛(C.I.77891)、阴丹士林蓝RS(C.I.69800)和茜草红(C.I.58000)。鲁米诺(Luminol)也可用作荧光染料。基于总混合物,这些染料通常的使用浓度在0.001-0.1重量%。

[0248] 在优选实施方案中,粘合剂和农用化学品成分已经被包覆在本发明的胶囊里。

实施例

[0249] 本发明通过参考以下实施例可以更简单地理解。然而,这些实施例仅适用于说明本发明,而不能以限定本发明保护范围的方式理解。

[0250] 实施例1

[0251] 制备微胶囊

[0252] 制备微胶囊,在硬化中使用间苯二酚(KI,不根据本发明),随后4-氨基苯酚(KII)以及3-氨基苯酚(KIII)。

[0253] 这通过搅拌31.5g Lupasol PA 140和36.56g Lucaroll SD的水性混合物并将混合物加热至35°C实现。随后,加入180g芳香油,连续搅拌并进一步乳化30分钟,随后相应地调节颗粒尺寸。加入甲酸直到反应化合物达到3.0-3.7的pH值。随后,将混合物逐步加热至60°C(1000rpm),并加入三聚氰胺分散体。随后,持续搅拌1h,随后将混合物加热至80°C。将氨基苯酚(8.4g 3-氨基苯酚和42g水)的水性溶液加入反应混合物并在80°C下搅拌混合物1h。检查pH值并加入水性脲溶液,在80°C下以800-900rpm搅拌混合物1h。随后冷却并任选地用氢氧化钠溶液和增稠剂后处理。

[0254] 实施例2

[0255] 胶囊的稳定性和保留能力

[0256] 实施例1中制备的胶囊的稳定性通过将胶囊以1%的浓度加入织物柔软剂(约15%酯季铵盐)并将该混合物在45°C下储存。随后,借助GC顶空测量,测定扩散进入织物柔软剂的气味剂的浓度。借助这些结果,计算仍然存在于胶囊中的残余量。结果示于表1。

[0257] 表1

[0258] 稳定性(%)和保留能力结果

| 评估 | 新鲜 | 1周 | 4周 | 8周 | 12周 | 甲醛浓度 [ppm] |
|--------|--------------------------------------|-----|----|----|-----|------------|
| [0259] | 标准物, 100% WB | 100 | 94 | 71 | 32 | 0 |
| | 不含脲标准物, 100% WB | 100 | 97 | 81 | 46 | 0 |
| | 三聚氰胺后, 9.0 g 间苯二酚, | 99 | 97 | 88 | 69 | 54 |
| | 三聚氰胺后, 9.0 g 3-氨基苯酚 | 100 | 98 | 93 | 89 | 85 |
| [0260] | 三聚氰胺后, 9.0 g 4-氨基苯酚 | 100 | 83 | 38 | 0 | 0 |
| | 三聚氰胺后, 9.0 g 3-氨基苯酚和4-氨基苯酚的混合物(10:1) | 100 | 85 | 60 | 40 | 32 |

[0261] 实施例3

[0262] 胶囊的保留能力

[0263] 同样测定了实施例1中生产的胶囊对单一香料化合物的保留能力。结果在表2中给出。

[0264] 表2

[0265] 胶囊的保留能力(图表以%计)

| 评估 | 新鲜 | 1周 | 4周 | 8周 | 12周 |
|-------------|-----------------|----|------|-----|-----|
| 测试香料 | 2-甲基丁酸乙酯 | | | | |
| 3-氨基苯酚 | 100 | 91 | 70 | 49 | 48 |
| 4-氨基苯酚 | 100 | 33 | < 1 | < 1 | - |
| 间苯二酚 | 100 | 96 | 60.6 | - | - |
| 标准物 * | 100 | 89 | - | - | - |
| 标准物** | 100 | 96 | 23 | - | - |

| | | | | | | |
|--------|-------------|--------------|-----|-----|----|----|
| [0266] | 测试香料 | 苯基乙基醇 | | | | |
| | 3-氨基苯酚 | 92 | 66 | 66 | 66 | 50 |
| | 4-氨基苯酚 | 78 | < 1 | < 1 | - | - |
| | 间苯二酚 | 88 | 3 | - | - | - |
| | 标准物 * | 87 | - | - | - | - |
| | 标准物** | 92 | - | - | - | - |
| | 测试香料 | 对甲酚甲醚 | | | | |
| | 3-氨基苯酚 | 100 | 72 | 30 | 30 | 39 |
| | 4-氨基苯酚 | 100 | < 1 | < 1 | - | - |
| | 间苯二酚 | 100 | 71 | - | - | - |
| | 标准物 * | 100 | 20 | - | - | - |
| [0267] | 标准物** | 100 | 60 | - | - | - |
| | 测试香料 | 大茴香醛 | | | | |
| | 3-氨基苯酚 | 100 | 79 | 78 | 77 | 60 |
| | 4-氨基苯酚 | 91 | < 1 | - | - | - |
| | 间苯二酚 | 98 | 36 | - | - | - |
| | 标准物 * | 95 | - | - | - | - |
| | 标准物** | 98 | 27 | - | - | - |
| | 测试香料 | 乙酸苯酯 | | | | |
| | 3-氨基苯酚 | 100 | 96 | 79 | 72 | 58 |
| | 4-氨基苯酚 | 100 | 34 | < 1 | - | - |
| | 间苯二酚 | 100 | 96 | 50 | - | - |
| | 标准物 * | 100 | 90 | - | - | - |
| | 标准物** | 100 | 95 | - | - | - |

[0268] 此处使用的香料混合物的组成示于表3:

[0269] 表3

[0270] 香料混合物(图表以重量%计)

| 物质 | 成分 |
|------------------------|------|
| AGRUMEX HC | 6.15 |
| 醛 C 6 | 0.15 |
| 醛 C 8 | 0.08 |
| 醛 C 9 | 1.23 |
| 十一醛 C11 | 3.08 |
| 醛 C12 MNA | 2.92 |
| AMAROCIT® | 1.54 |
| AMBROCENIDE® T 40 | 0.08 |
| 茴香脑 SUPRA 21.5 CELSIUS | 0.31 |
| 纯茴香醛 | 0.62 |
| 苯甲醛 DD | 0.15 |
| 乙酸苄酯 | 0.62 |
| CALONE | 0.08 |
| CASSIX 150 | 0.15 |
| 丙酸香茅酯 | 0.15 |
| 香豆素 | 0.62 |
| CYCLABUTE | 1.54 |
| CYMOL PARA SUPRA | 1.08 |
| δ-突厥酮 | 0.77 |
| 癸烯醛 反式-2 | 0.31 |
| 王朝酮 | 0.15 |
| 丁酸乙酯 | 0.15 |
| 庚酸乙酯 | 3.08 |
| 2-甲基丁酸乙酯 | 4.62 |
| 桉叶油素 NAT. | 1.85 |
| 格蓬酮 | 0.15 |
| 胡椒醛 | 0.15 |
| HERBAFLORAT | 3.08 |
| α 己基肉桂醛 | 0.77 |

[0271]

[0272]

| | |
|------------------|-------|
| β 紫罗兰酮 | 0.23 |
| ISO E SUPER | 0.77 |
| 异冰片乙酸酯 | 18.00 |
| 樟脑 DL | 2.31 |
| KOAVONE | 0.31 |
| 对甲酚甲醚 | 3.08 |
| 女贞醛 | 1.54 |
| 母菊酯 | 0.38 |
| 环戊酮 | 4.62 |
| 乙位萘甲醚结晶 | 1.85 |
| 橙油 BRAZ. | 3.08 |
| ORYCLON® SPECIAL | 13.85 |
| 牡丹腈 | 0.92 |
| PHARAONE 10% DPG | 0.15 |
| 乙酸苯乙酯 | 0.15 |
| 苯乙醇 | 2.31 |
| 玫瑰醚 L | 0.08 |
| 乙酸苯乙烯酯 | 2.31 |
| γ 松油烯 | 0.23 |
| 纯松油醇 | 0.31 |
| 四氢沉香醇 | 6.15 |
| 十一醛反式-2 | 0.23 |
| VERTOCITRAL | 1.54 |