



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105934272 B

(45)授权公告日 2020.03.20

(21)申请号 201580005859.4

(72)发明人 A·斯图永 N·皮雄

(22)申请日 2015.01.23

C·贝劳尔德

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

申请公布号 CN 105934272 A

(普通合伙) 11216

(43)申请公布日 2016.09.07

代理人 刘淼

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

14152610.3 2014.01.27 EP

B01J 13/16(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 3/50(2006.01)

2016.07.26

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

US 4353809 A, 1982.10.12,

PCT/EP2015/051329 2015.01.23

WO 2011161618 A1, 2011.12.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 2013092375 A1, 2013.06.27,

W02015/110568 EN 2015.07.30

审查员 程莹莹

(73)专利权人 弗门尼舍有限公司

权利要求书2页 说明书18页 附图3页

地址 瑞士日内瓦

(54)发明名称

用于制备氨基塑料微胶囊的方法

(57)摘要

本发明涉及一种使用多异氰酸酯交联并且封装有香料油的单一壳氨基塑料核-壳微胶囊，其是使用非常低量的氨基塑料树脂制备的。本发明还提供了所述氨基塑料微胶囊在富含表面活性剂的液体水性和粉末消费品中的用途。

1. 一种单一壳氨基塑料核-壳微胶囊，其能通过包含如下步骤的方法获得：

1) 将香料油与至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯混合以形成油相；

2) 将氨基塑料树脂和任选的稳定剂分散或溶解在水中以形成水相；

3) 将所述油相添加到所述水相中以形成水包油分散体，其中平均液滴尺寸为 $1\sim 100\mu m$ ；

4) 进行固化步骤以形成液体分散体形式的至少一种微胶囊；和

5) 任选地，干燥所述液体分散体以获得至少一种干燥的核-壳微胶囊；

其特征在于，所述氨基塑料树脂以使得在水包油分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.001\sim 0.09$ 的量添加。

2. 根据权利要求1所述的微胶囊，其特征在于，所述香料油含有少于20wt%的溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述氨基塑料树脂以使得所述水包油分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.003\sim 0.06$ 的量添加。

4. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述氨基塑料树脂以使得所述水包油分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.005\sim 0.04$ 的量添加。

5. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述氨基塑料树脂以使得所述水包油分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.005\sim 0.009$ 的量添加。

6. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯是至少一种脂肪族多异氰酸酯和至少一种芳香族多异氰酸酯的混合物，所述脂肪族多异氰酸酯和所述芳香族多异氰酸酯以处于80:20至10:90范围内的各自摩尔比存在。

7. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯为芳香族多异氰酸酯。

8. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯以使得水包油分散体中多异氰酸酯与香料油的w/w比为 $0.001\sim 0.1$ 的量添加。

9. 根据权利要求8所述的微胶囊，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯以使得水包油分散体中多异氰酸酯与香料油的w/w比为 $0.003\sim 0.06$ 的量添加。

10. 根据权利要求9所述的微胶囊，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯以使得水包油分散体中多异氰酸酯与香料油的w/w比为 $0.005\sim 0.04$ 的量添加。

11. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其特征在于，所述氨基塑料树脂是三聚氰胺-甲醛或尿素-甲醛缩合物。

12. 根据权利要求1或2所述的微胶囊，其尺寸为 $1\sim 100\mu m$ ，包含：

-包含香料油的核；

-由使用多异氰酸酯交联的氨基塑料树脂制成的壳；

其特征在于，该胶囊中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.001\sim 0.09$ 。

13. 根据权利要求12所述的微胶囊，该胶囊中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.003\sim 0.06$ 。

14. 根据权利要求13所述的微胶囊，该胶囊中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.005\sim 0.04$ 。

15. 根据权利要求14所述的微胶囊，该胶囊中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为 $0.005\sim 0.009$ 。

16. 权利要求1~15任一项所定义的胶囊在富含表面活性剂的消费品中作为香料递送系统的用途。

17. 一种加香组合物,其包含:

- (i) 权利要求1~15任一项所定义的微胶囊;
- (ii) 从由香料载体、加香助成分和它们的混合物组成的组中选择的至少一种成分;和
- (iii) 任选的至少一种香料佐剂。

18. 一种经加香的液体消费产品,其包含:

- a) 相对于该消费产品的总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;
- b) 水或水混溶性亲水性有机溶剂;和
- c) 权利要求1~15任一项所定义的微胶囊。

19. 根据权利要求18所述的经加香的液体消费产品,其特征在于,所述产品是家庭护理产品或个人护理产品。

20. 一种经加香的粉末消费产品,其包含:

- a) 相对于该消费产品的总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;和
- b) 权利要求1~15任一项所定义的微胶囊。

21. 根据权利要求20所述的经加香的粉末消费产品,其特征在于,所述产品是家庭护理产品或个人护理产品。

22. 一种用于制备氨基塑料微胶囊的方法,包含步骤:

- 1) 将香料油与至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯混合以形成油相;
- 2) 将氨基塑料树脂和任选的稳定剂分散或溶解在水中以形成水相;
- 3) 通过混合所述油相和所述水相以制备水包油分散体,其中平均液滴尺寸为1~100 μ m;
- 4) 进行固化步骤以形成液体分散体形式的微胶囊;和
- 5) 任选地,干燥所述液体分散体以获得干燥的核-壳微胶囊;

其特征在于,所述氨基塑料树脂以使得所述水包油分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为0.001~0.09的量添加。

用于制备氨基塑料微胶囊的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及使用多异氰酸酯交联并且封装油(特别是香料油)的核-壳氨基塑料微胶囊。这些胶囊含有非常低量的氨基塑料树脂，同时在该胶囊的核中具有较高的香料有效负载。它们呈献了改进的性能，特别是在具有挑战性的介质中降低了香料泄漏。所述氨基塑料微胶囊在特别是富含表面活性剂的液体水性消费品中作为香料递送系统的用途以及包含所述胶囊的富含表面活性剂的液体水性消费品也是本发明的目的，其中，所述用途的效果是降低在存储后释放到所述消费品中的游离甲醛的量并同时改善该消费品的嗅觉性能。

背景技术

[0002] 香料工业所面对的问题之一在于由于气味化合物的挥发性导致的该气味化合物提供的嗅觉益处的相对快速丧失，特别是“头香”的相对快速丧失。通常使用递送系统(例如含有香料的胶囊)以受控的方式释放香料来处理这一问题。由三聚氰胺-甲醛树脂形成的氨基塑料微胶囊被频繁地用来封装疏水性活性物，由此保护所述活性物并且提供它们的受控释放。

[0003] 然而，胶囊(诸如氨基塑料胶囊)在使用于包含表面活性剂的消费品(诸如香料消费品)中时存在稳定性问题，尤其是在高温下长时间贮存之后。在此类产品中，尽管胶囊壁保持完整，但是由于产品基料中存在能够增溶所封装的活性成分的表面活性剂，所封装的活性成分往往扩散通过壁而从胶囊泄漏出。所述泄漏现象降低了胶囊保护活性物和提供活性物受控释放的功效。当所述活性物是挥发性成分(诸如香料)时，这是尤其不利的。

[0004] 已经开发了各种技术以改善氨基塑料胶囊的稳定性，即降低香料消费品中的香料泄漏。在EP 1767185中，被封装的材料的组成经特别地设计以避免泄漏。现有技术(例如US2005/0112152和US2005/0153135)中描述的另一种途径在于进一步将香料油稀释于等量的 $\log P > 5.5$ 的疏水性很强的溶剂中，以减少香料泄漏。但是，这大幅地减少了胶囊中纯香料油的有效负载。US2006/0248665还通过酸、金属盐或高温催化来催化壁中的固化交联反应而解决了降低香料泄漏率。

[0005] 替代地，一些现有技术文献(诸如W02004/016234)公开了使用附加层或壳以包被胶囊(双壳系统)。

[0006] 无论已经提议用来解决香料泄漏问题的哪种方案，所述这些现有技术具有一个共同的事实，那就是用来制备胶囊壁的氨基塑料树脂(三聚氰胺-甲醛)的量与该胶囊的疏水核中封装的香料油的量之间的比率相对较高，正如本领域技术人员迄今所熟知的，用来制备胶囊壁的三聚氰胺-甲醛树脂越多，胶囊的贮存稳定性越好，因此在富含表面活性剂的水性消费品(如织物柔软剂、液体洗涤剂、香波、护发素或沐浴露)中的香料泄漏越低。如上述各个专利申请中所例示的，用来制备壁的纯三聚氰胺-甲醛树脂与胶囊的香料油有效负载的比率典型地为0.12~0.20。

[0007] 然而，虽然大量氨基塑料树脂的使用一直被描述为协助胶囊的稳定化并且减少香料泄漏(通过使得壁更厚)，但是其同样对于胶囊的嗅觉性能具有负面影响，使得胶囊更难

以破裂以释放其香料有效负载,由此降低最终消费者益处。

[0008] 最近,W02008/098387A1中描述了在水相中使用芳香族多元醇(如间苯二酚)以交联三聚氰胺-甲醛壁能够稳定该壁并且减少在贮存后的香料泄漏。但是,该现有技术仍然教导所使用的三聚氰胺-甲醛树脂与香料油的比率越低,在织物柔软剂中贮存后香料泄漏越高。具体地,甚至对于所描述的使用间苯二酚的更稳定的胶囊,将所述比率从0.15降低到0.09导致在存贮后接近双倍的香料泄漏,因此限制了在进一步降低三聚氰胺-甲醛树脂与香料油的比率时的益处预期。来自于本申请人的W02013/092375A1描述了实现这些目的的一部分的另一种方式,其通过使用在封装之前小量预溶解于香料油核中的多异氰酸酯交联剂来稳定氨基塑料微胶囊。

[0009] 除了这些教导之外,仍然需要改善基于氨基树脂的香料递送系统。具体地,获得一种如下的封装香料油的胶囊是有利的,该胶囊组合了胶囊的良好存贮稳定性和在富含表面活性剂的水性消费品中降低的香料泄漏,并且具有提高的嗅觉性能/在温和处理过程中和在摩擦时易于破裂。这种嗅觉性能表达为例如在干燥织物上感知到的香味强度。

发明内容

[0010] 本发明为上述问题带来了解决方案,并且通过使用非常低量的氨基塑料树脂制备的胶囊而提供了进一步的优点,该胶囊的壁更薄并且香料有效负载较高,同时提供了稳定性和嗅觉性能之间的恰当平衡。本发明的第一目的由单一壳氨基塑料核-壳微胶囊组成,该微胶囊可以由包含如下步骤的方法获得:

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

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

[0013] 3)将所述油相加入到所述水相中以形成水包油分散体,其中平均液滴尺寸为1~100μm;

[0014] 4)进行固化步骤以形成液体分散体形式的至少一种微胶囊;和

[0015] 5)任选地干燥所述液体分散体以获得至少一种干燥的核-壳微胶囊;

[0016] 其中,所述氨基塑料树脂以使得所述分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比处于0.001~0.09的量添加。

[0017] 本发明的第二目的是一种加香组合物,其含有:

[0018] (i)如上所定义的微胶囊;

[0019] (ii)从由香料载体和香料助成分及它们的混合物组成的组中选择的至少一种成分;和

[0020] (iii)任选地至少一种香料佐剂。

[0021] 在第三方面,本发明涉及一种经加香的液体消费品,其包含:

[0022] a)相对于消费品的总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;

[0023] b)水和/或水混溶性溶剂;和

[0024] c)以上定义的微胶囊。

[0025] 在第四方面,本发明涉及一种经加香的粉末消费品,其包含:

[0026] a)相对于消费品的总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;和

[0027] b) 以上定义的微胶囊。

[0028] 如上所定义的胶囊在富含表面活性剂的消费品中作为香料递送系统的用途也是本发明的一部分。

附图说明

[0029] 图1描绘了柔软剂在37°C或43°C下贮存2周后,从胶囊泄漏到柔软剂基料中的香料百分比—氨基塑料树脂与香料油的比率的关系曲线。

[0030] 图2描绘了柔软剂在37°C或43°C下贮存4周后,从胶囊泄漏到柔软剂基料中的香料百分比—氨基塑料树脂与香料油的比率的关系曲线。

[0031] 图3描绘了对于新制柔软剂,摩擦前后来自胶囊的香味强度—氨基塑料树脂与香料油的比率的关系曲线。

[0032] 图4描绘了在柔软剂中在37°C下贮存4周后,摩擦前后来自胶囊的香味强度—氨基塑料树脂与香料油的比率的关系曲线。

[0033] 图5描绘了在柔软剂中在43°C下贮存4周后,摩擦前后来自胶囊的香味强度—氨基塑料树脂与香料油的比率的关系曲线。

具体实施方式

[0034] 除非另有说明,%意在指明组成的重量百分比。

[0035] 现有已经令人意外地发现,在保持如W02013/092375A1中所描述的多异氰酸酯的量恒定的同时,可以大幅度减少用于制备封装香料油的氨基塑料微胶囊的壁所需的氨基塑料树脂的量,同时不仅维持了胶囊的贮存稳定性,而且事实上显著地改善了胶囊的贮存稳定性,并且同时显著地改善了嗅觉性能,即在非常温和的处理和摩擦期间胶囊易于破裂,如由干燥织物上较高的香味强度所显示的。本发明另一个未预料到的效果是,当减少用来制备壁的氨基塑料树脂的量时,从所述壁释放到消费品产品中的游离甲醛的量的减少因数远大于壁中氨基塑料树脂的减少因数。

[0036] 因此,本发明的第一目的是一种单一壳氨基塑料核-壳微胶囊,其可以由包含以下步骤的方法获得:

[0037] 1)使香料油与至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯混合,以形成油相;

[0038] 2)将氨基塑料树脂和任选的稳定剂分散或溶解在水中,以形成水相;

[0039] 3)将所述油相加入到所述水相中以形成水包油分散体,其中平均液滴尺寸为1~100μm;

[0040] 4)进行固化步骤以形成液体分散体形式的至少一种微胶囊;和

[0041] 5)任选地干燥所述最终分散体以获得至少一种干燥的核-壳微胶囊;

[0042] 其中,所述氨基塑料树脂以使得所述分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比处于0.001~0.09的量添加。

[0043] 现在,与这一技术领域中所有的教导相反,已经出人意料地发现,使用甚至非常少量的氨基塑料树脂组合多异氰酸酯明确地有益于实现递送系统的良好稳定性和改善的嗅觉性能。特别是已经发现,当以使得分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比处于

0.001~0.09(优选0.003~0.6,更优选0.005~0.04,最优选0.005~0.009)的量添加氨基塑料树脂时,能够获得具有改善性质的胶囊。

[0044] 为了清楚起见,措词“单一壳”或“单一壁”在此处指的是所述微胶囊确实具有未从内部或外部被不同材料或成膜聚合物包覆的壁。无论如何,本发明的胶囊不具有聚硅氧烷和/或PVP(聚乙烯吡咯烷酮)及其共聚物。所述微胶囊可以具有沉积在它们表面上的材料,诸如胶体稳定剂或阳离子聚合物,但是其量无论如何不足以形成由另一聚合物或树脂制成的连续相、膜、壁、涂层。

[0045] 为了清楚起见,表述“核-壳微胶囊”或类似表述在本发明中是指胶囊具有处于微米范围的尺寸(例如,平均直径为约1~100μm),并且包含外部固体低聚物基壳或壁以及由所述外部壳包围的内部连续油相。换言之,实体如凝聚物或挤出物(即含有液体小滴的多孔固相)不是本发明的一部分。根据本发明的一个实施方式,对应于步骤3)中液滴尺寸的所述微胶囊的尺寸为约5~50μm,或甚至为约5~25μm。

[0046] 为了清楚起见,表述“分散体”在本发明中是指一种系统,其中颗粒被分散在不同组成的连续相中,并且具体地包括悬浮液或乳液。

[0047] 也称为“香料”的“香料油”此处是指在约20°C为液体的成分或组合物。根据上述实施方式的任何一个,在步骤1)中在其中分散了至少一种多异氰酸酯的所述香料油可以是单独的加香成分或多种成分的混合物。作为“加香成分”,此处是指一种化合物,其被用在加香制剂或组合物中以赋予快感。换言之,此种成分要被认为是加香成分,必须被本领域技术人员公认能够以积极或令人愉快的方式赋予或改变组合物的气味,而不仅仅是具有气味。对于本发明的目的,恶息抵消成分也被“加香成分”的定义所涵盖。

[0048] 存在于所述香料油中的加香成分的性质和类型在此不保证更详细的描述,这无论如何是不能穷尽的,本领域技术人员基于其常识并且根据预定的用途或应用以及所需的感官效果能够对它们进行选择。概括来说,这些加香成分属于不同的化学分类,如醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、腈类、萜类化合物、含氮或含硫杂环化合物和精油,并且所述加香成分可以是天然来源的或合成来源的。无论如何,许多的这些助成分列于参考文献诸如S.Arctander的著作(*Perfume and Flavor Chemicals*,1969,Montclair,New Jersey,USA)或其更新的版本或类似性质的其它著作中,以及香料领域内丰富的专利文献中。还应当理解的是,所述成分还可以是已知以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。

[0049] 欲被封装的加香成分可以被溶解在当前香料工业中使用的溶液中。因此,所述胶囊的核可以是纯的加香成分或者是溶解于充足疏水性溶剂中的加香成分的混合物。所述溶液优选不为醇。此种溶液的例子是邻苯二甲酸二乙酯、豆蔻酸异丙酯、Abalyn®(松香树脂,可获自Eastman)、苯甲酸苄酯、柠檬酸乙酯和异链烷烃。优选地,所述香料油包含小于20%且更优选少于10%的溶液,所有这些百分比均被定义为相对于香料总重量的重量百分数。更优选地,所述香料基本上不含溶剂。

[0050] 根据本发明特定的实施方式,所述香料含有少于其自身重量10%的伯醇,少于其自身重量15%的仲醇和少于其自身重量20%的叔醇。优选地,所述香料不含有任何伯醇并且含有少于15%的仲醇和叔醇。此种限制量的醇具有减少异氰酸酯官能团与香料反应的优点。

[0051] 根据任一本发明的实施方式,所述香料油相对于步骤3)后获得的分散体总重量为

约10%~60% w/w或甚至20%~45% w/w。

[0052] 根据特定的实施方式,所述油相基本上由香料油和所述至少一种多异氰酸酯组成。

[0053] 步骤1)中形成的油相包含至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯。

[0054] 所述多异氰酸酯可以包含至多6个或甚至仅为4个异氰酸酯官能团。根据任何上述实施方式,所述多异氰酸酯含有至少三个异氰酸酯官能团。取决于官能团的数目,实现多异氰酸酯与氨基塑料树脂的最佳反应,每个多异氰酸酯化合物较高数目的异氰酸酯基团产生增加的交联。

[0055] 优选较低挥发性的多异氰酸酯,因为它们的毒性较低。

[0056] 所述至少一种多异氰酸酯可以是脂肪族的、芳香族的或芳香族和脂肪族多异氰酸酯的混合物。在多异氰酸酯混合物的情况下,所述混合物的每一成员都具有至少两个异氰酸酯官能团。

[0057] 根据一个实施方式,所述至少一种多异氰酸酯是芳香族多异氰酸酯。

[0058] 术语“芳香族多异氰酸酯”在此是指涵盖任何包含芳香族部分的多异氰酸酯。优选地,其包含苯基、甲苯甲酰基、二甲苯基、萘基或二苯基部分,更优选甲苯甲酰基或二甲苯基部分。优选的芳香族多异氰酸酯是缩二脲和聚异氰脲酸酯,更优选包含上述具体芳香族部分的一个。更优选地,芳香族多异氰酸酯是甲苯双异氰酸酯的聚异氰脲酸酯(Bayer以商品名Desmodur[®] RC市售)、甲苯双异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物(Bayer以商品名Desmodur[®] L75市售)、苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物(Mitsui Chemicals以商品名Takenate[®] D-110N市售)。在最优选的实施方式中,芳香族多异氰酸酯是苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物。

[0059] 根据另一个实施方式,所述多异氰酸酯是脂肪族多异氰酸酯。

[0060] 术语“脂肪族多异氰酸酯”被定义为不包含任何芳香族部分的多异氰酸酯。优选的脂肪族多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、异氟尔酮二异氰酸酯的三聚体、六亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物(可从Mitsui Chemicals获得)或六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲(Bayer以商品名Desmodur[®] N 100市售),其中甚至更优选六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲。

[0061] 根据另一实施方式,所述至少一种多异氰酸酯为至少一种脂肪族多异氰酸酯和至少一种芳香族多异氰酸酯的混合物的形式,该两种多异氰酸酯均包含至少两个或三个异氰酸酯官能团,诸如六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与甲苯双异氰酸酯的聚异氰脲酸酯的混合物以及六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物。最优选地,其为六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲与苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物的混合物。

[0062] 在优选的实施方式中,所述至少一种脂肪族多异氰酸酯和所述至少一种芳香族多异氰酸酯以处于80:20和10:90之间的相应摩尔比进行使用,优选在75:25和20:80之间,更优选在60:40和20:80之间,甚至更优选在60:40和30:70之间,最优选在45:55和30:70之间。

[0063] 根据任何上述实施方式,所述至少一种多异氰酸酯优选以使得分散体中多异氰酸

酯与香料油的w/w比为0.001~0.1(优选0.003~0.06,最优选0.005~0.04)的量添加。

[0064] 在步骤2)中,水相的形成要求氨基塑料树脂的使用量使得用来创造胶囊壁的纯树脂与封装的香料油核的量的比率非常低。此种氨基塑料树脂是一种或多种氨与一种或多种醛(优选甲醛)缩聚的反应产物。适合的胺的例子包括尿素、三聚氰胺及其衍生物。优选地,氨基塑料树脂选自三聚氰胺-甲醛和尿素-甲醛缩合物并且最优选选自三聚氰胺-甲醛缩合物。此种三聚氰胺-甲醛和尿素-甲醛缩合物为封装领域的技术人员所公知并且被详细地描述于公开此种缩合物的大量现有文献中。各种材料和方法步骤均适用于形成此种缩合物。例如,适合用于形成氨基塑料树脂的方法详细地描述于Dietrich K., Bonatz E., Nastke H., Herma H., Walter M. 和 Teige W., *Acta Polymerica* 41 (1990), 第91-95页; Bonatz E., Dietrich K., Herma, H., Walter M. 和 Teige W., *Acta polymerica* 40 (1989), 第683-690页; Dietrich K., Bonatz E., Geistlinger H., Herma H., Nastke R., Purz H.-J., Schlawne M. 和 Teige W., *Acta Polymerica* 40 (1989), 第325-331页; Dietrich K., Herma H., Nastke R., Bonatz E. 和 Teige W., *Acta Polymerica* 40 (1989), 第243-251、页; Lee H.Y., Lee S.J., Cheong I.W. 和 Kim J.H., *J. Microencapsulation* 19 (2002), 第559-569页中。因此,此种封装聚合物在此处不保证详细的描述,其无论如何不能穷尽。

[0065] 纯氨基塑料树脂以使得分散体中氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为0.001~0.09(优选0.003~0.06,更优选0.005~0.04,最优选0.005~0.009)的量添加。

[0066] 水相任选地包含稳定剂。典型地,分散体包含约0%~5%w/w的至少一种稳定剂,百分比表达为相对于步骤3)之后获得的分散体的总重量以w/w计。在本发明的另一方面,分散体包含约0%~2%w/w的至少一种稳定剂。在本发明的另一方面,分散体包含约0%~1%w/w的至少一种稳定剂。

[0067] 为了清楚起见,在本上下文中,表述“稳定剂”或类似表述是指本领域技术人员所理解的正常含义,即能够稳定或添加以稳定系统的化合物,例如在微胶囊的应用或制备过程中,用于防止微胶囊的聚集或团聚。所述稳定剂的使用是本领域技术人员的标准知识。

[0068] 为了本发明的目的,所述稳定剂可以是离子或非离子表面活性剂或胶体稳定剂。此种稳定剂的确切性质是本领域技术人员众所周知的。作为非限制性的例子,可以列举下列稳定剂:非离子型聚合物,如纤维素衍生物(如羟乙基纤维素)、聚环氧乙烷、聚环氧乙烷与聚乙烯或聚环氧丙烷的共聚物、丙烯酸烷基酯与N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物;离子聚合物,如丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物(诸如来自Ciba的Alcapsol[®] 144)(例如,由丙烯酸与丙烯酰胺的单体混合物产生的酸/丙烯酰胺共聚物,所述单体混合物中丙烯酸含量处于30~70%的范围内)、酸阴离子表面活性剂(诸如十二烷基硫酸钠)、带有磺酸根基团的丙烯酸类共聚物(诸如聚苯乙烯磺酸钠)、以及乙烯基醚与马来酸酐的共聚物。

[0069] 根据任一上述本发明的实施方式,所述稳定剂是离子表面活性剂,诸如丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物。

[0070] 步骤3)是混合步骤,其是众所周知的并且本领域技术人员了解如何进行。但值得提及的是,根据一个特定实施方式,在所述步骤中,水相的pH可以典型地被调节为约4~7,优选4.5~6。

[0071] 在步骤4)中,形成本发明的微胶囊。用于实施此步骤的方法也是众所周知的并且本领域技术人员了解如何进行。US4,353,809公开了一种可以在本发明中应用的方法。作为

非限制性的例子,可以通过将分散体升温到约60~95°C来进行固化直到完成所述壁的形成,或者通过在压力下将分散体升温到130°C。然后,通过冷却所获得的分散体至室温以完成步骤4)。步骤4)之后获得的最终产品是一种液体分散体,也称为“浆料”。

[0072] 根据本发明的一个特定实施方式,在步骤4)结束时,还可以向本发明的浆料中加入一些阳离子聚合物。所述阳离子聚合物是本领域技术人员众所周知的,例如描述于 WO2008/098387第5页第10~30行。

[0073] 优选的阳离子聚合物具有至少0.5meq/g的阳离子电荷密度,更优选至少约1.5meq/g,但还优选少于约7meq/g,更优选少于约6.2meq/g。该阳离子聚合物的阳离子电荷密度可以通过如美国药典在“氮测定化学试验”项下描述的凯氏法来确定。

[0074] 优选的阳离子聚合物选自含有包含伯、仲、叔和/或季胺基团的单元的那些,所述单元可以构成主聚合物链的一部分或者可以由直接与其连接的侧链取代基来承载。阳离子聚合物的重均分子量(Mw)优选为10,000~2M道尔顿,更优选50,000~1.5M道尔顿。作为具体的例子,可以列举Salcare® SC60(丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵与丙烯酰胺的阳离子共聚物,来源:BASF)或Luviquat®,诸如PQ 11N、FC 550或Supreme(聚季铵盐-11至68或乙烯基吡咯烷酮的季铵化共聚物,来源:BASF)或者Jaguar® (C 13S或C 17,来源:Rhodia)。

[0075] 根据任一上述本发明的实施方式,阳离子聚合物的添加量为约0%~5%w/w,甚至为约0.1%~2%w/w,百分比表达为相对于步骤4)后获得的浆料的总重量以w/w计。本领域技术人员显然能够理解的是,所述添加的阳离子聚合物仅有一部分将被并入到/沉积到微胶囊壳上。

[0076] 根据本发明一个特定的实施方式,在步骤4)结束时,可以在冷却到室温之前或之后任选地向浆料中添加已知为残留游离醛(诸如甲醛)的清除剂的化合物。此种化合物在本领域中是众所周知的并且例如可以是尿素或乙烯脲。

[0077] 在步骤4)结束时获得的所述含水浆料可以直接用作加香成分,特别是用于水基应用,例如柔软剂或液体皂。因此,本发明的另一目的是一种含水浆料,其包含本发明的微胶囊,例如直接从所述微胶囊的制备方法获得的浆料。所述浆料可以进一步包含一些配方助剂,诸如稳定剂或粘度控制剂,或甚至杀生物剂或杀菌剂。

[0078] 替代地,在任选的步骤5)中,通过上述方法获得的浆料可以被干燥,如喷雾干燥,从而提供原样的微胶囊,即粉末形式。应当理解的是,本领域技术人员已知用来进行此种干燥的任何标准方法也是适用的。特别地,所述浆料可以优选地在高分子载体材料(诸如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、糊精、天然或改性淀粉、植物胶、果胶、黄原胶、藻酸盐、角叉菜胶或纤维素衍生物)的存在下进行喷雾干燥以提供粉末形式的微胶囊。

[0079] 本发明的又一目的是如上所述的单一壳氨基塑料核-壳微胶囊,其尺寸为1~100μm,其包含:

[0080] -包含香料油的核;

[0081] -由多异氰酸酯交联的氨基塑料树脂制成的壳;

[0082] 其特征在于,所述胶囊中的氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为0.001~0.09,优选0.003~0.06,更优选0.005~0.04,最优选0.005~0.009。

[0083] 本发明的还一目的由一种制备氨基塑料微胶囊的方法构成,该方法包含步骤:

- [0084] 1) 将香料油与至少一种具有至少两个异氰酸酯官能团的多异氰酸酯混合以形成油相；
- [0085] 2) 将氨基塑料树脂和任选的稳定剂分散或溶解在水中以形成水相；
- [0086] 3) 通过混合所述油相和所述水相以形成水包油分散体，其中平均液滴尺寸为1~100μm；
- [0087] 4) 进行固化步骤以形成液体分散体形式的微胶囊；和
- [0088] 5) 任选地干燥所述液体分散体以获得干燥的核-壳微胶囊；
- [0089] 其特征在于，所述氨基塑料树脂以使得所述分散体中所述氨基塑料树脂与香料油之间的w/w比为0.001~0.09的量添加。
- [0090] 本发明的另一目的是一种加香组合物，其包含：
- [0091] (i) 如上所定义的微胶囊；
- [0092] (ii) 从由香料载体、加香助成分和它们的混合物组成的组中选择的至少一种成分；和
- [0093] (iii) 任选的至少一种香料佐剂。
- [0094] 作为香料载体，可以列举作为非限制性例子的乳化体系，即溶剂和表面活性剂体系，或通常用于香料中的溶剂。通常用于香料的溶剂的特性和类型的详细描述不能穷尽。然而，能列举作为非限制性例子的溶剂诸如最常用的一缩二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸苄酯、2-(2-乙氧基乙氧基)-1-乙醇或柠檬酸乙酯。对于同时包含香料载体和香料基料的组合物，除了前述具体指定的那些香料载体之外，其它适合的香料载体还可以是乙醇、水/乙醇混合物、异链烷烃诸如以 Isopar[®] 商标公知的那些(来源:Exxon Chemical)或乙二醇醚和乙二醇醚酯诸如以 Dowanol[®] 商标公知的那些(来源:Dow Chemical Company)。
- [0095] 加香助成分不是如上所定义的微胶囊。另外，“加香助成分”此处是指一种化合物，其被用于加香制剂或组合物中以赋予快感。换句话说，要被认为是加香成分的此种助成分必须被本领域技术人员公认为能够以积极或令人愉悦的方式赋予或改变组合物的气味，而不仅仅是具有气味。
- [0096] 所述加香助成分的性质和类型在此不保证更详细的描述，这无论如何是不能穷尽的，本领域技术人员基于公知常识并且根据预定用途或应用以及所需的感官效果能够对它们进行选择。概括来说，这些加香助成分属于不同的化学分类，如醇类、内酯类、醛类、酮类、酯类、醚类、醋酸酯类、腈类、萜类化合物、含氮或含硫杂环化合物和精油，并且所述加香助成分可以是天然来源的或合成来源的。无论如何，许多的这些助成分列于参考文献诸如 S.Arctander 的著作 (Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA) 或其更新的版本或类似性质的其它著作中，以及香料领域内丰富的专利文献中。还应当理解的是，所述助成分还可以是已知的以受控方式释放各种类型加香化合物的化合物。
- [0097] “香料佐剂”在此我们指的是一种能赋予附加益处诸如颜色、特定抗光性、化学稳定性等的成分。通常在加香基料中使用的佐剂的特性和类型的详细描述不能穷尽，但必须提及的是，所述成分为本领域的技术人员众所周知。
- [0098] 优选地，根据本发明所述的加香组合物包含0.1~30重量%如上所定义的微胶囊。

[0099] 本发明的微胶囊呈现了具有稳定性(就用于挑战性介质诸如基于表面活性剂的消费品中时的香料泄漏而言)和气味性能(即在胶囊摩挲后的强度)之间的恰当平衡的优点。因此,本发明的另一目的是如上定义的胶囊在富含表面活性剂的消费品中作为香料递送系统的用途。降低的泄漏导致改善的气味性能。另外且出人意料的,当使用在此种消费品中时,所述胶囊已经证明释放出有限量的游离甲醛。

[0100] 本发明还涉及一种经加香的液体消费品,其包含:

[0101] a) 相对于消费品总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;

[0102] b) 水和/或水混溶性亲水性有机溶剂;和

[0103] c) 上述氨基塑料微胶囊。

[0104] 典型的水混溶性亲水性有机溶剂包括非离子型聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物(诸如 Witoc Chemical Corp的US3,169,930或GB 1455283中描述的那些)、低分子量聚乙二醇(诸如Henkel的US4,929,380中描述的那些)、乙二醇醚、基于乙醇胺分子、或低分子量的醇或胺。

[0105] 一种经加香的粉末消费品也是本发明的一部分,其包含:

[0106] a) 相对于消费品的总重量为2~65重量%的至少一种表面活性剂;和

[0107] b) 至少一种如上所定义的微胶囊。

[0108] 根据本发明所述的经加香的消费品呈现出如下优点:在本文中使用的胶囊具有良好的稳定性(即降低的香料泄漏)以及良好的气味性能,如下列实施例中所阐明。

[0109] 如步骤5)后获得的微胶囊或如步骤4)后获得的浆料可以例如以0.01~10w/w(更优选0.05~2%w/w,最优选0.1~1%w/w)的量被掺入到消费品中,这些百分比被定义为相对于消费品的总重量按重量计。当然,上述浓度可以根据各种产品中所需的嗅觉效果来调整。

[0110] 所述消费品可以是家庭或个人护理产品(液体或粉末)的形式或者是水性精细香水产品的形式。个人护理产品的例子包括香波、免洗型或洗去型护发素、沐浴乳(诸如浴露、浴油或浴液)、卫生用品、身体或头发喷雾剂、化妆品制剂、身体乳液、除臭剂或止汗剂(诸如走珠除臭剂或止汗剂)。水性精细香水产品的例子包括香水、须后水或古龙水。家庭护理产品包括液体洗涤剂、多用途清洁剂、织物柔软剂或清新剂、熨烫水、洗衣粉、清洁剂或织物柔软剂的干燥机用片或单剂液囊。作为洗涤剂,在此我们包括诸如用于洗涤或用于清洁各种表面,例如旨在用于处理纺织品或硬表面(地板、瓷砖、石头地板)的洗涤剂组合物或清洁产品。优选所述表面是纺织品。

[0111] 消费品基料的配方可以在与此种产品相关的大量文献中找到。这些配方在此不保证详细的描述,其无论如何不能穷尽。配制此种消费品的领域的技术人员完全能够基于其公知常识以及可获得的文献来选择适合的组分。特别地,此种配方的例子可以在与此种产品有关的专利及专利申请中找到,例如WO 2008/016684(第10~14页)、US 2007/0202063(第[0044]~[0099]段)、WO 2007/062833(第26~44页)、WO 2007/062733(第22~40页)、WO 2005/054422(第4~9页)、EP 1741775、GB 2432843、GB 2432850、GB 2432851或GB 2432852。

[0112] 在相对于消费品的总重量包含高达65重量%(优选2~50重量%)的各种类型表面活性剂(包括阳离子、阴离子、非离子、两性离子和半极性非离子表面活性剂)的消费品中获

得了所需的稳定性。为了本发明的目的,表面活性剂优选是指在消费品产品中常用的那些。那些表面活性剂为本领域技术人员众所周知并且不保证更详细的描述。此种表面活性剂的非穷举性例子包括用于阴离子表面活性剂的烷基苯磺酸钠、烷基硫酸钠、烷基醚硫酸钠和脂肪酸盐;用于非离子表面活性剂的乙氧基化醇、烷基N-甲基葡萄糖酰胺和烷基聚葡萄糖苷;用于阳离子表面活性剂的季铵盐,诸如烷基三甲基氯化铵或烷基三甲基甲硫酸铵、二(牛脂-氧-乙基)二甲基氯化铵或二(牛脂-氧-乙基)二甲基甲硫酸铵、二牛脂二甲基氯化铵或二牛脂二甲基甲硫酸铵;用于两性和两性离子表面活性剂的烷基甜菜碱、烷基酰氨基甜菜碱、氧化胺。为了本发明的目的,表面活性剂优选旨在排除高分子稳定乳化剂,诸如丙烯酸共聚物和阿拉伯树胶,它们典型地在封装过程中用来稳定乳液。

[0113] 在本发明优选的实施方式中,所述胶囊在经加香的液体水性消费品中是稳定的,使得当它们存贮在此种产品中时,少于60% (优选少于40%) 的初始香料负载泄漏出所述胶囊。达到此种稳定性的存贮时间和温度优先地取决于消费品的类型。优选地,对于产品诸如液体洗涤剂或织物柔软剂,在37°C或43°C下贮存4周后达到了此种稳定性结果。

[0114] 现在将通过实施例的方式来进一步描述本发明。可以理解的是,所要求保护的发明并不旨在以任何方式受到这些实施例的限制。

[0115] 实施例

[0116] 下列实施例为本发明实施方式的说明性示例且不应被认为限制本发明,并且进一步证明了本发明胶囊相对于现有技术教导的优势。

[0117] 实施例1

[0118] 根据WO 2013/092375A1制备对照氨基塑料微胶囊

[0119] 使用下列成分制备了根据WO2013/092375A1所述的对照氨基塑料微胶囊(胶囊A和B)。

[0120] 表1:对照胶囊A和B的组成

	胶囊 A	胶囊 B
	WO 2013/092375 A1 的参考实施例 1	具有两种三聚氰胺-甲醛树 脂的实施例 1 的优化的胶囊
成分	量[%]	量[%]
油相	30.9	30.9
香料油 ¹⁾	30.28	30.28
多异氰酸酯 ²⁾	0.62	0.62
水相	69.1	69.1
丙烯酰胺和丙烯酸共聚物 ³⁾	4.7	4.7
三聚氰胺-甲醛树脂	4.7 ⁴⁾	4.7 ⁵⁾
水	48.3	48.3
氢氧化钠	0.5	0.5
乙酸	0.2	0.2
Salcare [®] SC60 ⁶⁾	10.7	10.7
总计	100	100
纯三聚氰胺/甲醛树脂与香料油的比⁷⁾	0.109	0.109

[0121]

[0122] 1) 参见表2

[0123] 2) 苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物: Takenate[®] D-110N; 来源: Mitsui Chemicals

[0124] 3) AlcapsolTM (来源:Ciba), 20% 的水溶液

[0125] 4) 甲基化的高亚氨基三聚氰胺树脂 Cymel[®] 385 (来源:Cytec), 70% 的水溶液

[0126] 5) Cymel[®] 385 (参见上文) 和Cymel 9370 (高甲基化的三聚氰胺; 来源:Cytec) 的 90/10共混物, 均为70%的水溶液

[0127] 6) 丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酰胺共聚物; 来源:CIBA), 3%的水溶液

[0128] 7) =纯三聚氰胺/甲醛树脂(在²⁾或³⁾中用量的70%)/香料油的量

[0129] 表2: 香料油

<u>成分</u>	<u>Wt %</u>
2-甲基丁酸乙酯	5.2%
乙酸戊酯	2.5%
辛醛	3.1%
乙酸己酯	9.7%
甲基对甲酚	1.0%
柠檬烯	3.7%
丁酸戊酯	1.0%
壬醛	2.85%
2,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛	2.75%
桉油醇	8.5%
薄荷酮	0.4%
[0130] 庚酸烯丙酯	8.0%
癸醛	9.0%
2-甲基十一醛	3.2%
δ 突厥酮	5.9%
β -蔡基甲基醚	5.4%
1-(5,5-二甲基-1-环己烯-1-基)-4-戊烯-1-酮 (Neobutonenone)	1.0%
1-(2,6,6-三甲基-1-环己-2-烯基)戊-1-烯-3-酮	5.0%
Lilial ^{®1)}	8.5%
十一烷酸内酯 γ	8.5%
赛木香醇	0.9%
苯甲酸苄酯	3.9%
总计	100.0%

[0131] 1) 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛; 来源: Givaudan

[0132] 通过混合多异氰酸酯(苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物, Takenate[®] D-110N, 来源: Mitsui Chemicals)与包含表2中所列成分的香料油以制备油相。所述油相由2% Takenate[®] D-110N与98%的香料油组成。优选地, 至少一种多异氰酸酯如Takenate D-110N添加的量为0.1%~10%, 优选0.5%~5%。在封装和使用Takenate D-110N以交联三聚氰胺-甲醛壁之后, 香料油中未反应的多异氰酸酯的残留水平非常低, 因此胶囊的内核仅由香料油构成。参考胶囊A是WO2013/092375 A1的实施例1的重复, 而参考胶囊B是胶囊A的优化, 其使用了两种三聚氰胺-甲醛树脂的混合物以替代胶囊A中的一种, 这种新的第二种更疏水的三聚氰胺-甲醛树脂Cymel 9370已经证明在富含表面活性剂的产品中贮存时提

供了略更高的稳定性。

[0133] 为了制备胶囊浆料,将丙烯酰胺和丙烯酸共聚物以及三聚氰胺-甲醛树脂溶解于水中以形成水相。然后,向这种溶液中添加香料预混油并且使用乙酸将pH调节到5。将温度提升到90°C保持2小时以允许胶囊固化。在这一点,胶囊形成、交联、并且是稳定的。然后,在90°C下向混合物中加入3% Salcare® SC60(来自Ciba的商标)水溶液,并且在90°C下反应1小时。然后,如通常氨基塑料胶囊所进行的,加入作为试剂的乙烯脲溶液(50%wt的水溶液)以清除残留的游离甲醛。最终的浆料含有相对于浆料的重量为约3%w/w的乙烯脲,并且放置使混合物冷却到室温。使用氢氧化钠将最终pH调节到7。

[0134] 实施例2

[0135] 根据本发明所述的氨基塑料微胶囊的制备

[0136] 根据实施例1中描述的试验制备胶囊C~L,与基于W02013/092375 A1的对照例子(实施例1)相比,用来制备胶囊壁的纯三聚氰胺-甲醛树脂与香料油的量的比率显著更低。

[0137] 表3:本发明的胶囊C~L的组成

	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
成分	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
油相	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9	30.9
香料油	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28	30.28
Takenate® D110N ¹⁾	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
水相	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1	69.1
丙烯酰胺和丙烯酸共聚物 ²⁾	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	3.5	3.5
三聚氰胺-甲醛树脂 ³⁾	2.45 ³⁾	1.85 ³⁾	1.25 ³⁾	1.0 ³⁾	0.6 ³⁾	0.25 ³⁾	0.12 ³⁾	0.03 ³⁾	1.85 ³⁾	1.25 ³⁾
水	50.55	51.15	51.75	52	52.4	52.75	52.88	52.88	55.05	55.65
氢氧化钠	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
乙酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Salcare SC60 ⁴⁾	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	8.0	8.0
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
纯三聚氰胺/甲醛树脂与香料油的比⁵⁾	0.057	0.043	0.029	0.023	0.014	0.006	0.003	0.001	0.043	0.029

[0138]

[0139] 1) 苯二甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物;来源:Mitsui Chemicals

[0140] 2) Alcapsol™(来源:Ciba),20%的水溶液

[0141] 3) Cymel® 385和Cymel® 9370(来源:Cytec)的90/10共混物,两者均为70%的水溶液

[0142] 4) Salcare® SC60(来源:Ciba),3%的水溶液

[0143] 5)=纯三聚氰胺/甲醛树脂(在²⁾中用量的70%)/香料油的量

[0144] 实施例3

[0145] 本发明的胶囊的平均直径

[0146] 通过光学显微镜和光散射 (Mastersizer S, Malvern) 来控制对照胶囊A和B以及胶囊C~L的尺寸分布并且计算每种类型胶囊的平均直径(算术平均)。结果汇总于表4中。

[0147] 表4:胶囊A~L的平均直径

胶囊	平均直径 $d(v,0.5)$ [μm]
对照胶囊 A	16
对照胶囊 B	15
胶囊 C	17
胶囊 D	22
胶囊 E	20
胶囊 F	20
胶囊 G	21
胶囊 H	20
胶囊 I	15
胶囊 J	15
胶囊 K	20
胶囊 L	20

[0149] 实施例4

[0150] 根据本发明所述的织物柔软剂

[0151] 通过以表5中列示的量混合所列举的成分制备了浓缩的未加香的织物柔软剂基料。百分比相对于未加香的织物柔软剂基料的总重量以重量计。

[0152] 表5:浓缩的未加香的织物柔软剂基料的配方 (pH~2.85)

成分	%
Stepantex VL90 ¹⁾	11.0
Proxel TM GXL ²⁾	0.04
CaCl ₂ (10%水溶液)	0.20
水	88.76

[0154] 1) 甲基二[乙基(硫)]-2-羟乙基甲基硫酸铵;来源:Stepan

[0155] 2) 20%的1,2-苯并异噻唑-3-酮的含水二丙二醇溶液;来源:Avecia

[0156] 在温和摇动下,向表5的未加香的柔软剂基料中加入相对于柔软剂的总重量为0.45重量%的胶囊C~L,制备柔软剂C~L。

[0157] 包含对照胶囊A和B的织物柔软剂的制备

[0158] 在温和摇动下,向表5的未加香的柔软剂基料中加入相对于柔软剂的总重量为0.45重量%的对照胶囊A和B,制备对照柔软剂A和B。

[0159] 氨基塑料微胶囊在织物柔软剂中的稳定性

[0160] 评价了胶囊在对照柔软剂A和B以及柔软剂C~L中的贮存稳定性。在37°C或43°C下将柔软剂贮存长达一个月。然后通过溶剂萃取和GC-MS分析来测量泄漏出胶囊的香料的量。

结果汇总于表6中。

[0161] 表6:胶囊在柔软剂C~L以及对照柔软剂A和B中的贮存稳定性

织物柔软剂	纯三聚氰胺/甲醛树脂 与香料油的比	在贮存后泄漏出胶囊的香料%			
		在 37°C 下 2 周后	在 43°C 下 2 周后	在 37°C 下 4 周后	在 43°C 下 4 周后
[0162]	对照柔软剂 A	0.109	14	27	27
	对照柔软剂 B	0.109	11	22	23
	柔软剂 C	0.057	4	11	7
	柔软剂 D	0.043	2	7	5
	柔软剂 E	0.029	1	4	3
	柔软剂 F	0.023	0.5	2	2
	柔软剂 G	0.014	0.25	1	1
	柔软剂 H	0.006	2	10	4
	柔软剂 I	0.003	13	22	12
	柔软剂 J	0.001	19	29	20
	柔软剂 K	0.043	3	9	5
	柔软剂 L	0.029	1	4	3

[0163] 从图1和图2示出的结果可以明显地看出,本发明的胶囊C~J中的每种在柔软剂中都比根据W02013/092375的相对对照胶囊A和B更稳定,因为在贮存一段时间后从胶囊泄漏出的香料更少。这表明,在恒定的香料负载下,由于在香料油中添加了疏水性多异氰酸酯以交联三聚氰胺-甲醛壁,与本领域先前描述的相比,需要低得多水平的三聚氰胺-甲醛树脂以制备胶囊壁。三聚氰胺-甲醛树脂的量的这种减少不仅没有影响胶囊在柔软剂中的贮存稳定性,而且其出人意料地导致与对照胶囊相比大为改善的贮存稳定性,表明与使用更多三聚氰胺-甲醛树脂的情形相比,在较低量三聚氰胺-甲醛树脂下实现了预料不到的更好/更有效的胶囊壁交联。当纯三聚氰胺-甲醛树脂与香料油的量的比降低到0.002~0.06(优选0.005~0.05)时,与参考胶囊A和B中的0.109相比,实现了最佳结果。

[0164] 胶囊K和L的稳定性也表明,即使随着氨基塑料的减少的同时减少用作乳化剂的丙烯酰胺和丙烯酸共聚物的量以及所使用的阳离子聚合物的量,对胶囊稳定性的负面影响也非常小。胶囊K和L比对照胶囊A和B显著更稳定,并且事实上当在仅减少所使用的氨基塑料的量的情况下,显示类似于相应胶囊D和E的稳定性。因此,氨基塑料的减少在所观察到的稳定化中是关键因素。

[0165] 氨基塑料微胶囊在本发明的织物柔软剂中的嗅觉性能

[0166] 在新制时以及在37°C或43°C下贮存长达4周后,评价对照胶囊A和B以及胶囊C~L在对照柔软剂A和B以及柔软剂C~L中的嗅觉性能。

[0167] 在洗衣机(Miele Novotronic W300-33CH)中在40°C下使用短循环程序,使用30g未加香的洗涤剂(标准粉末)洗涤棉毛巾(20片,18cm*18cm,每条约30g)。使用12.7g柔软剂C~L或对照柔软剂A和B在900rpm下对洗涤物进行漂洗。然后,将毛巾晾干24小时,再评价。

[0168] 由20位受训评议员组成的评议组来评价使用柔软剂C~L以及对照柔软剂A和B处理的干燥毛巾上香味感知的强度。要求评议员首先以非常温和处理(将它们拿起并将它们放置到鼻部闻气味)来评价毛巾,然后在第二阶段,在手中摩擦毛巾。在两个阶段中,均要求评议员以1~10的标度范围对香味感知的强度进行评分,其中1表示无气味,10表示非常强的气味。结果汇总于下表中。

[0169] 表7:新制时以及在37°C或43°C下贮存4周后,胶囊C~L相对于对照胶囊A和B的嗅觉性能

织物 柔软剂	纯三聚氰胺/ 甲醛树脂与 香料油的比	嗅觉性能(香味强度值)					
		新制		在 37°C 下 4 周后		在 43°C 下 4 周后	
		非常温和的 处理	摩擦后	非常温和的 处理	摩擦后	非常温和的 处理	摩擦后
[0170]	对照柔 软剂 A	0.109	2.0	6.3	2.1	6.0	2.3
	对照柔 软剂 B	0.109	2.1	6.4	2.2	6.1	2.5
	柔软剂 C	0.057	3.1	6.95	3.1	6.85	3.6
	柔软剂 D	0.043	3.9	8.1	3.8	7.6	3.8
	柔软剂 E	0.029	4.1	8.2	3.65	7.8	3.9
	柔软剂 F	0.023	3.8	7.81	未完成	未完成	4.3
	柔软剂 G	0.014	3.7	6.9	3.65	6.9	4.2
	柔软剂 H	0.006	3.65	6.5	3.55	6.5	3.3
	柔软剂 I	0.003	2.9	5.8	未完成	未完成	2.8
	柔软剂 J	0.001	2.7	5.5	未完成	未完成	2.6
	柔软剂 K	0.043	4.5	7.4	未完成	未完成	4.0
	柔软剂 L	0.029	3.7	6.7	未完成	未完成	3.8

[0171] 图3~5中示出的这些结果清楚地表明,在新制的毛巾上,如果纯氨基塑料树脂与香料油的比大于0.006(胶囊C~H),在摩擦之前及之后,使用更少的氨基塑料树脂来制备胶囊壁使得织物上的胶囊与参照胶囊A和B相比具有显著更高的嗅觉性能。当使用非常少量的氨基塑料树脂时(纯氨基塑料树脂与香料油的比为0.001~0.006,胶囊I和J),与两个参照胶囊A和B相比,胶囊在摩擦前性能更高,但在摩擦后性能更低。结果表明,需要两种氨基塑料树脂(即使以非常低的浓度)与多异氰酸酯的组合以实现令人满意的嗅觉冲击。

[0172] 与对照柔软剂A和B相比,贮存后的结果与在新制上体验到的是一致的。如果纯氨基塑料树脂与香料油核的比大于0.006(胶囊C~H),在摩擦之前和之后,本发明的胶囊的性能均超出了参照胶囊A和B。当使用非常少量的氨基塑料树脂时(纯氨基塑料树脂与香料油的比为0.001~0.006,胶囊I和J),与两个参照胶囊A和B相比,所述胶囊在摩擦之前的性能更好,但在摩擦之后性能更差。这表明,在恒定香料负载下,由于在香料油中添加了疏水性多异氰酸酯以交联三聚氰胺-甲醛壁,所以与本领域中先前描述的相比,需要更低水平的三聚氰胺-甲醛树脂以制备胶囊壁。三聚氰胺-甲醛树脂的量的这种减少不仅对胶囊在柔软剂中的贮存稳定性没有负面影响,而且出人预料地导致与对照胶囊相比更加改善的贮存稳定性,表明在与使用更多三聚氰胺-甲醛树脂的情况相比时,获得了出人意料的更好/更有效的胶囊壁交联。当纯三聚氰胺-甲醛树脂与胶囊核(香料油)的量的比被降低到0.002~0.06

(优选0.005~0.05)时,与对照胶囊A和B中的0.109相比,实现了最佳结果。

[0173] 具有降低的氨基塑料树脂和降低的聚丙烯酸酯乳化剂以及降低的阳离子聚合物的胶囊K和L也比对照胶囊A和B更好,并且表现与相对于对照胶囊A和B而言仅降低氨基塑料胶囊的相应胶囊D和E十分相似,明显地突出了氨基塑料树脂的降低作为获得这种预料不到的改善的关键驱动力的重要性。在43°C下贮存4周后观察到了相同的模式。

[0174] 实施例8

[0175] 在添加氨基塑料微胶囊后本发明的织物柔软剂中可检测的游离甲醛

[0176] 在将1%的胶囊添加到对照柔软剂B和柔软剂C~E之后,评价织物柔软剂产品中可检测的游离甲醛的浓度。将柔软剂在37°C或43°C下贮存长达两个月。然后,通过衍生法和HPLC-MS测量从胶囊释放到织物柔软剂基质中的可检测游离甲醛的量(该方法的检测阈值为约1ppm游离甲醛)。结果汇总于表8中。

[0177] 表8:在添加氨基塑料微胶囊和在37°C或43°C下贮存2个月后,本发明的织物柔软剂中可检测的游离甲醛

织物柔软剂	纯三聚氰胺/甲醛树脂 与香料油核的比	贮存后在织物柔软剂基质中可检测的游离甲醛	
		37°C 下 8 周	43°C 下 8 周
[0178]	对照柔软剂 A	0.109	20 ppm
	对照柔软剂 B	0.109	19 ppm
	柔软剂 C	0.057	10 ppm
	柔软剂 D	0.043	未检出(<1 ppm)
	柔软剂 E	0.029	未检出(<1 ppm)
	柔软剂 G	0.014	未检出(<1 ppm)

[0179] 如所预期的,降低用于制备胶囊壁的三聚氰胺-甲醛树脂的量也导致在贮存后释放到织物柔软剂基质中的可检测游离甲醛的量的降低。然而,出人意料的是,织物柔软剂中可检测游离甲醛的降低比用来制备胶囊壁的三聚氰胺-甲醛树脂的降低更显著。

[0180] 实施例9

[0181] 含有胶囊的浓缩液体洗涤剂的制备

[0182] 通过向市售的浓缩液体洗涤剂基料 Persil® 3X Small and Mighty (Unilever的商标,UK) 中加入相对于洗涤剂的总重量为0.6重量%的胶囊C、D、E和G以制备洗涤剂C、D、E和G。这种基料(pH~8)含有5%~15%非离子表面活性剂(诸如醇乙氧基化物)和阴离子表面活性剂(诸如烷基苯磺酸钠和烷基醚硫酸钠),同时具有少于5%的脂肪皂。

[0183] 包含对照胶囊B的浓缩液体洗涤剂的制备

[0184] 通过向市售的浓缩液体洗涤剂 Persil® Small and Mighty (Unilever的商标,UK) 中加入相对于洗涤剂的总重量为0.60重量%的对照胶囊B以制备对照洗涤剂B。

[0185] 氨基塑料微胶囊在本发明的浓缩液体洗涤剂中的嗅觉性能

[0186] 然后,评价胶囊C、D、E和G以及对照胶囊B在洗涤剂C、D、E和G以及对照洗涤剂B中的嗅觉性能。

[0187] 在40°C在标准的欧洲水平轴洗衣机中洗涤织物(2kg的棉毛巾)。在开始洗涤时,通过置于具有织物的辊筒中的小量杯分配35g新制的洗涤剂。洗涤之后,将织物晾干并且在干

燥1天之后,通过20位受训的评议员组成的评议组评价棉毛巾的气味强度。要求评议员以1~7的标度评价在摩搓之前以及用手温和摩搓织物后的毛巾的气味强度,其中1对应于无气味且7对应于非常强的气味。结果示于表9中。

[0188] 表9:胶囊C、D、E和G以及对照胶囊B在浓缩液体洗涤剂中的嗅觉性能

[0189]

洗涤剂	摩搓前	摩搓后
对照洗涤剂B	2.8	4.7
洗涤剂C	4.2	6.0
洗涤剂D	3.9	5.4
洗涤剂E	3.3	5.1
洗涤剂G	2.9	4.9

[0190] 显然,在新制的毛巾上,如果纯氨基塑料树脂与香料油的比大于0.014(胶囊C、D、E和G),在摩搓前和摩搓后,与对照胶囊B相比,使用较少氨基塑料树脂以制备胶囊壁导致了胶囊在织物上显著更高的嗅觉性能。

[0191] 氨基塑料微胶囊在本发明的浓缩液体洗涤剂中的稳定性

[0192] 评价了胶囊在洗涤剂C、D、E和G以及对照洗涤剂B中的贮存稳定性。在37℃下将包含胶囊的洗涤剂贮存长达四周,并且通过溶剂萃取和GC-MS分析测量泄漏出胶囊的香料的量。结果汇总于下表中。

[0193] 表10:在洗涤剂C、D、E和G以及对照洗涤剂B中从胶囊泄漏出的香料

[0194]

洗涤剂	在37℃下2周后	在37℃下4周后
对照洗涤剂B	36%	54%
洗涤剂C	21%	33%
洗涤剂D	19%	29%
洗涤剂E	18%	27%
洗涤剂G	19%	30%

[0195] 从这些结果可以明显看出,由于在贮存一段时间之后,从胶囊泄漏出的香料更少,所以本发明的胶囊C、D、E和G中的每一种在浓缩的液体洗涤剂基料中都比根据W02013/092375的相对对照胶囊B更稳定。这表明,在恒定香料负载下,由于在香料油中添加了疏水性多异氰酸酯以交联三聚氰胺-甲醛壁,所以与本领域中先前描述的相比需要更低水平的三聚氰胺-甲醛树脂来制备胶囊壁。三聚氰胺-甲醛树脂的量的这种减少不仅对胶囊在浓缩的液体洗涤剂中的贮存稳定性没有负面影响,而且出人意料地导致了比对照胶囊B大为改善的储存稳定性,表明与使用更多三聚氰胺-甲醛树脂时的情形相比时,在较低量三聚氰胺-甲醛树脂时实现了预料不到的更好/更有效的胶囊壁的交联。当纯三聚氰胺-甲醛树脂与香料油的量的比被降低到0.01~0.06时,与对照胶囊B中的0.109相比,实现了最佳结果。

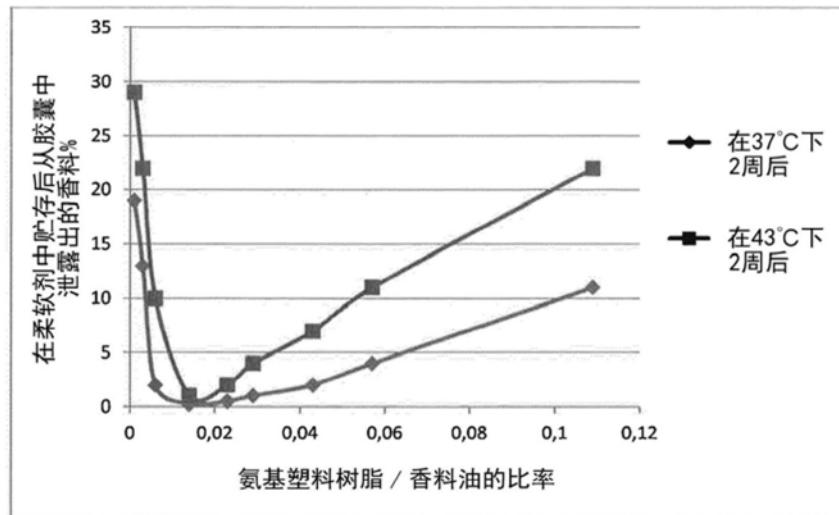


图1

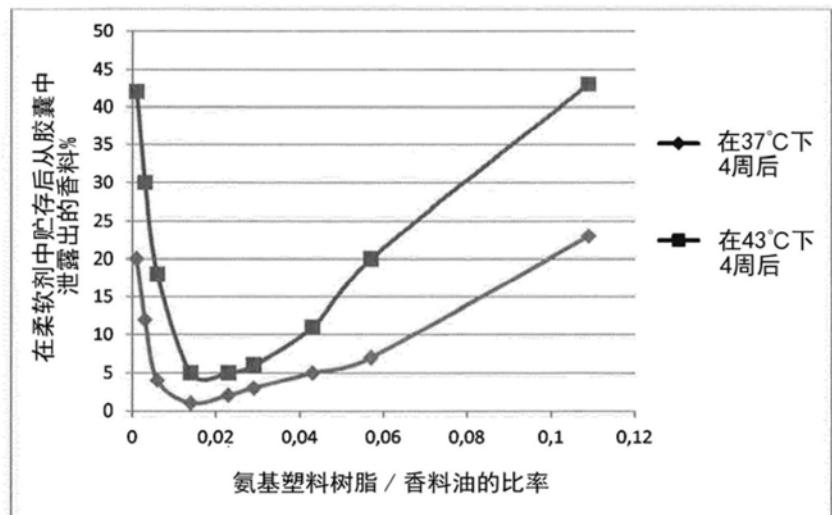


图2

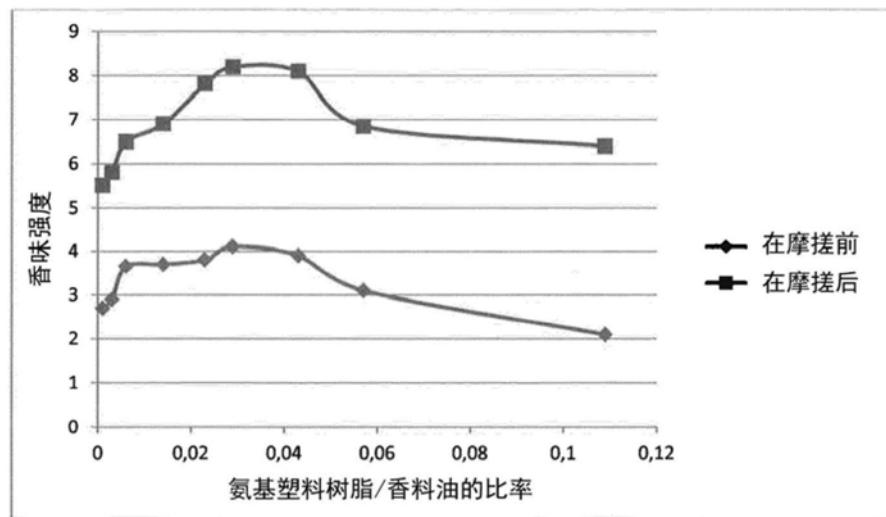


图3

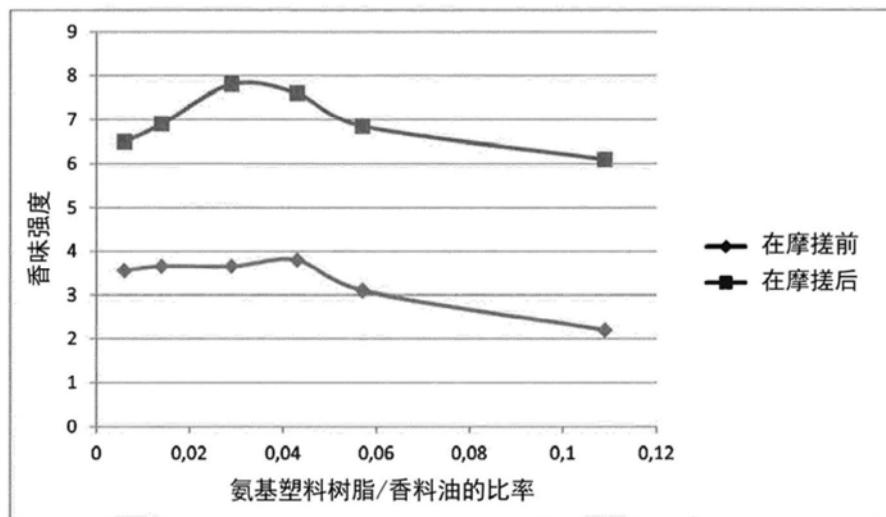


图4

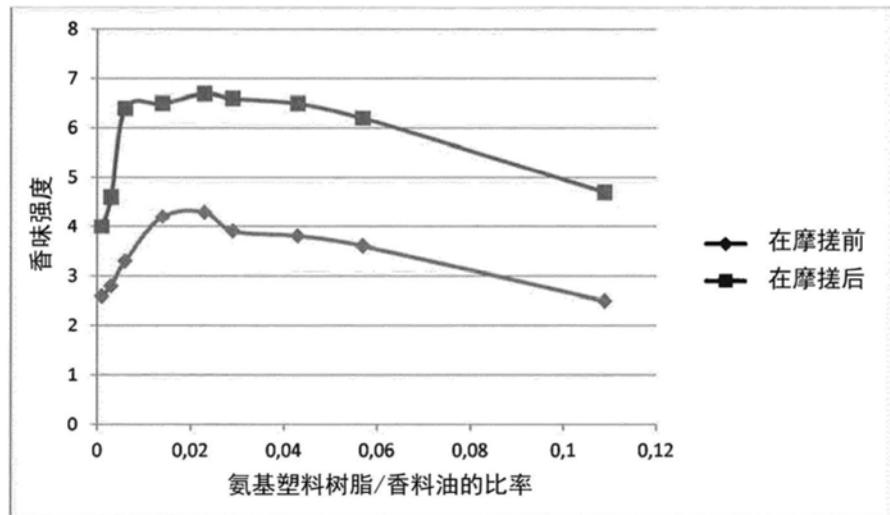


图5