

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103492062 A

(43) 申请公布日 2014.01.01

(21) 申请号 201280019482.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012.02.22

B01J 13/02 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

13/035, 409 2011.02.25 US

13/035, 445 2011.02.25 US

13/400, 988 2012.02.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/026043 2012.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/116021 EN 2012.08.30

(71) 申请人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 G. E. 费尔南德斯 R. M. 马克梅坎

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 刘蕾

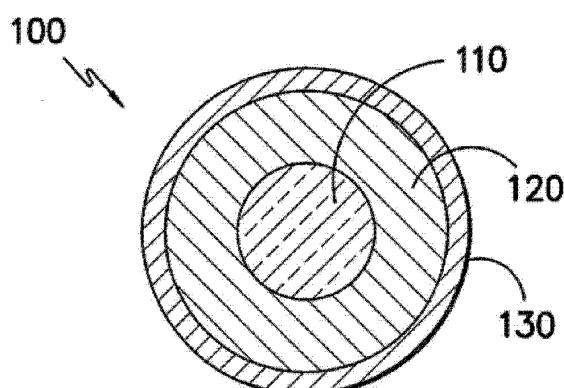
权利要求书3页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

胶囊及包含其的组合物

(57) 摘要

无缝胶囊包含至少一个芯和壳层。所述胶囊还可包含围绕所述芯并被所述壳层围绕的中间层。壳层包含选自水溶性聚合物、水分散性聚合物、水凝胶的材料。壳层还可包含崩解助剂。



1. 一种胶囊，其包含：
 - (a) 至少一个芯，和；
 - (b) 围绕所述芯的连续壳层，所述壳层包含：
 - (i) 选自水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合的材料；和
 - (ii) 布置在所述壳层中的崩解助剂，当在电导率为约 $5 \mu S/cm$ 或更少的水溶液中测量时，所述崩解助剂显示 5 克或更多溶液 / 克崩解助剂的吸收。
2. 如权利要求 1 所述的胶囊，其中所述水溶性聚合物和水分散性聚合物选自丙烯酸酯、多元醇、多糖、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、丙烯酰胺、丙烯酸酯、聚乙二醇及其混合物。
3. 如权利要求 2 所述的胶囊，其中所述水溶性聚合物是聚乙烯醇。
4. 如权利要求 1 所述的胶囊，其中所述连续壳层还包含胶凝剂。
5. 如权利要求 4 所述的胶囊，其中所述胶凝剂选自多糖、明胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶及其混合物。
6. 一种组合物，其包含至少一种表面活性剂和至少一种如权利要求 1 所述的胶囊。
7. 一种清洁组合物，其包含至少一种清洁剂和至少一种如权利要求 1 所述的胶囊。
8. 一种衣物护理组合物，其包含：
 - (a) 至少一种衣物护理成分；和
 - (b) 至少一种胶囊，其包含：
 - (i) 至少一个芯，和；
 - (ii) 围绕所述芯的连续壳层，所述壳层包含：
 - (A) 选自水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合的材料；和
 - (B) 布置在所述壳层中的崩解助剂，当在电导率为约 $5 \mu S/cm$ 或更少的水溶液中测量时，所述崩解助剂显示 5 克或更多溶液 / 克崩解助剂的吸收。
9. 如权利要求 8 所述的衣物护理组合物，其中所述衣物护理成分选自表面活性剂、增效助剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶、酶稳定剂、催化材料、漂白活化剂、聚合分散剂、粘土污物移除 / 抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加香料和香料递送体系、结构增弹剂、织物柔软剂、载体、助水溶物、加工助剂、颜料及其混合物。
10. 如权利要求 8 所述的衣物护理组合物，其中所述衣物护理组合物还包含液体介质，所述衣物护理成分被溶解或分散于所述液体介质中，并且所述胶囊悬浮于所述液体介质中。
11. 如权利要求 8 所述的衣物护理组合物，其中所述水溶性聚合物和水分散性聚合物选自丙烯酸酯、多元醇、多糖、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、丙烯酰胺、丙烯酸酯、聚乙二醇及其混合物。
12. 如权利要求 11 所述的衣物护理组合物，其中所述水溶性聚合物是聚乙烯醇。
13. 如权利要求 8 所述的衣物护理组合物，其中所述连续壳层还包含胶凝剂。
14. 如权利要求 13 所述的衣物护理组合物，其中所述胶凝剂选自多糖、明胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶及其混合物。
15. 一种胶囊，其包含：
 - (a) 至少一个芯，所述芯包含疏油性材料；

(b) 围绕各个芯的连续中间层,所述中间层包含与水性介质不混溶或不溶于水性介质中的亲油性材料;和

(c) 围绕所述中间层的连续壳层,所述壳层包含:

(i) 选自下述的材料:水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合;和

(ii) 布置在所述壳层中的崩解助剂,当在电导率为 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 或更少的水溶液中测量时,所述崩解助剂显示5克或更多溶液/克崩解助剂的吸收。

16. 如权利要求15所述的胶囊,其中所述中间层包含选自下述的亲油性材料:植物油、植物脂肪、动物油、动物脂肪、矿物油、石蜡油、石蜡、硅油及其混合物。

17. 如权利要求15所述的胶囊,其中所述中间层还包含分散于所述亲油性材料中的疏水性颗粒材料。

18. 如权利要求15所述的衣物护理组合物,其中所述水溶性聚合物和水分散性聚合物选自丙烯酸酯、多元醇、多糖、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、丙烯酰胺、丙烯酸酯、聚乙二醇及其混合物。

19. 如权利要求18所述的衣物护理组合物,其中所述水溶性聚合物是聚乙烯醇。

20. 如权利要求15所述的衣物护理组合物,其中所述连续壳层还包含胶凝剂。

21. 如权利要求20所述的衣物护理组合物,其中所述胶凝剂选自多糖、明胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶及其混合物。

22. 一种组合物,其包含至少一种表面活性剂和至少一种如权利要求15所述的胶囊。

23. 一种清洁组合物,其包含至少一种清洁剂和至少一种如权利要求15所述的胶囊。

24. 一种衣物护理组合物,其包含:

(a) 至少一种衣物护理成分;和

(b) 至少一种胶囊,其包含:

(a) 至少一个芯,所述芯包含疏油性材料;

(i) 围绕各个芯的连续中间层,所述中间层包含与水性介质不混溶或不溶于水性介质中的亲油性材料;和

(ii) 围绕所述中间层的连续壳层,所述壳层包含:

(A) 选自下述的材料:水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合;和

(B) 布置在所述壳层中的崩解助剂,当在电导率为 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 或更少的水溶液中测量时,所述崩解助剂显示5克或更多溶液/克崩解助剂的吸收。

25. 如权利要求24所述的衣物护理组合物,其中所述衣物护理成分选自表面活性剂、增效助剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶、酶稳定剂、催化材料、漂白活化剂、聚合分散剂、粘土污物移除/抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加香料和香料递送体系、结构增弹剂、织物柔软剂、载体、助水溶物、加工助剂、颜料及其混合物。

26. 如权利要求24所述的衣物护理组合物,其中所述衣物护理组合物还包含液体介质,所述衣物护理成分被溶解或分散于所述液体介质中,并且所述胶囊悬浮于所述液体介质中。

27. 如权利要求24所述的胶囊,其中所述中间层包含选自下述的亲油性材料:植物油、

植物脂肪、动物油、动物脂肪、矿物油、石蜡油、石蜡、硅油及其混合物。

28. 如权利要求 24 所述的胶囊，其中所述中间层还包含分散于所述亲油性材料中的疏水性颗粒材料。

29. 如权利要求 24 所述的衣物护理组合物，其中所述水溶性聚合物和水分散性聚合物选自丙烯酸酯、多元醇、多糖、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、丙烯酰胺、丙烯酸酯、聚乙二醇及其混合物。

30. 如权利要求 29 所述的衣物护理组合物，其中所述水溶性聚合物是聚乙烯醇。

31. 如权利要求 24 所述的衣物护理组合物，其中所述连续壳层还包含胶凝剂。

32. 如权利要求 31 所述的衣物护理组合物，其中所述胶凝剂选自多糖、明胶、藻酸钠、琼脂、角叉菜胶及其混合物。

胶囊及包含其的组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及适合用于多种应用的胶囊和被包裹的材料 (encapsulated materials)。

发明内容

[0002] 如上所述,本发明提供了一种胶囊(例如,微胶囊)。所述胶囊通常包括一种或更多种包裹材料以及围绕该包裹材料的连续壳层。不同于制药应用中常见的胶囊,这些胶囊并非通过将两个预成型的半边结合而形成。而是,所述胶囊的壳层是连续的,而且其形成的方式使得其在两个半边接触或连接之处没有接缝或接头。被包裹的材料可以是一个或多个芯,或者被包裹的材料可以是各自被连续中间层围绕的多个不连续的芯。相信本发明提供的胶囊特别适于保护某些成分免受例如与系统中其它组分(例如,清洁组合物,诸如衣物洗涤剂)的有害相互作用的影响。还相信所述胶囊提供了便利的手段,通过其可将上蓝剂添加至诸如衣物洗涤剂组合物的组合物中,而不会影响该组合物的整体美观。换言之,该组合物可以以几乎任何视觉外观提供,这是因为该组合物含有相当少量的着色胶囊(即,包含上蓝剂的胶囊),而直接向组合物中添加相同量的上蓝剂将导致组合物显示出上蓝剂的颜色。

[0003] 在第一实施方式中,本发明提供了一种胶囊,其包括:

[0004] (a) 约1至约5个不连续的芯,每个芯独立地包含至少一种选自下述的疏油性材料:染料、颜料、聚合着色剂、荧光增白剂、荧光染料、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、漂白稳定剂、纺织品手感改进剂、织物柔软剂、织物加强剂、去污剂、酶、氧化剂、抗菌剂、抗真菌剂、消毒剂、抗氧化剂、硬水软化剂、洗涤剂增效助剂(detergent builder)、防再沉积剂(antiredeposition agents)、增泡剂、湿润剂、水溶性聚合物、气味去除剂、染料转移抑制剂、紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、织物提取物、尿素、螯合剂、磨料、水及其组合;

[0005] (b) 围绕各个芯的连续中间层,所述中间层包含与水性介质不混溶或不溶于水性介质中的亲油性材料;和

[0006] (c) 围绕所述中间层的连续壳层,所述壳层包含选自下述的材料:水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合。

[0007] 在第二实施方式中,本发明提供了一种胶囊,其包括:

[0008] (a) 至少一个芯,和;

[0009] (b) 围绕所述芯的连续壳层,所述壳层包含:

[0010] (i) 选自水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合的材料;和

[0011] (ii) 布置在所述壳层中的崩解助剂(disintegration aid),当在电导率为 $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 或更少的水溶液中测量时,所述崩解助剂显示5克或更多溶液/克崩解助剂的吸收。

[0012] 在第三实施方式中,本发明提供了一种胶囊,其包括:

[0013] (a) 至少一个芯,所述芯包含疏油性材料;

[0014] (b) 围绕各个芯的连续中间层，所述中间层包含与水性介质不混溶或不溶于水性介质中的亲油性材料；和

[0015] (c) 围绕所述中间层的连续壳层，所述壳层包含：

[0016] (i) 选自下述的材料：水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合；和

[0017] (ii) 布置在所述壳层中的崩解助剂，当在电导率为 5 μ S/cm 或更少的水溶液中测量时，所述崩解助剂显示 5 克或更多溶液 / 克崩解助剂的吸收。

[0018] 本发明还提供包含至少一个根据本发明的胶囊的组合物。在一个具体实施方式中，本发明提供了包含至少一种表面活性剂和至少一个根据本发明的胶囊或多个根据本发明的胶囊的组合物。在另一实施方式中，本发明提供了包含至少一种清洁剂和至少一个根据本发明的胶囊或多个根据本发明的胶囊的清洁组合物。在又一实施方式中，本发明提供了包含至少一种衣物护理成分和至少一个根据本发明的胶囊或多个根据本发明的胶囊的衣物护理组合物。

附图说明

[0019] 图 1 是根据本发明的胶囊的横截面图。

[0020] 图 2 是根据本发明的另一胶囊的横截面图。

[0021] 图 3 是根据本发明的另一胶囊的横截面图。

[0022] 图 4 是适合用于制备本发明的胶囊的三喷嘴共挤出装置的横截面图。

具体实施方式

[0023] 如本文所用的，术语“芯 (core)”是指位于胶囊内部的分散体。所述芯具有将其与围绕的中间层或者（在其它实施方式中）与壳层相分离的明显边界。芯可以是固体、液体或两者（例如，分散或悬浮于液体内的固体）。此外，芯可以是含有溶解于合适的溶剂（例如，水、醇或其混合物）内的固体或半固体的溶液。

[0024] 如本文所用的，术语“疏油性 (lipophobic)”和“亲油性 (lipophilic)”通常以相对的含义应用，其意图传递胶囊的一种组分（例如，芯）对另一组分（例如，连续中间层）的亲和性。因此，除非在本说明书中特别指出，所述术语并不意图表示组分显示出任何特定的亲水 - 亲油平衡值。

[0025] 在第一实施方式中，诸如在图 1 和 2 中所示的，本发明提供了胶囊 100、200，其包括相对少量的芯 110、围绕每个芯 110 的连续中间层 120 以及围绕中间层 120 的连续壳层 130。在该实施方式中，胶囊可包含任意合适数目的芯。在一个具体实施方式中，胶囊包含约 10 个芯或更少，或者约 5 个芯或更少。在另一实施方式中，胶囊包含约 1 至约 5 个不连续的芯。

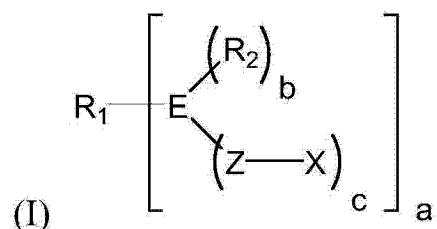
[0026] 在该实施方式中，芯包含疏油性材料。当在与该实施方式相关使用时，术语“疏油性”通常用于表示如下材料：其对中间层显示足够排斥，当二者结合时，所述材料的至少一部分可形成不连续的单独的相，并且这种相分离保持相当长时间（例如，约 24 小时或更多）的稳定。在一个优选实施方式中，该疏油性材料显示出小于 6（例如，约 5 或更少、约 4 或更少、约 3 或更少、约 2 或更少或约 1 更少）的辛醇 - 水分配系数 (log Pow)。存在于芯中的

疏油性材料可以是任何合适的疏油性材料。合适的疏油性材料包括但不必受限于染料（例如，酸性染料）、颜料、聚合着色剂、荧光增白剂、荧光染料、漂白剂、纺织品手感改进剂、织物柔软剂、去污剂、酶、氧化剂、抗菌剂、抗氧化剂、水溶性聚合物（例如，聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮和纤维素醚）、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、洗涤剂增效助剂、碱、酸、基质、复合剂、离子交换剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、漂白稳定剂、酶、污物抗再沉积剂、防污剂、去污剂、泡沫调节剂、腐蚀抑制剂、荧光增白剂、织物柔软剂、织物硬化剂、气味去除剂、染料转移抑制剂、聚丙烯酸酯分散剂、流变改性剂、缓冲剂、消泡剂、助水溶物、泡沫稳定剂、增泡剂、杀真菌剂、紫外线吸收剂、植物提取物、蛋白质水解物、脲、多价螯合剂、湿润剂、去角质剂（exfoliants）、磨料、消毒剂、过酸、螯合剂、紫外线稳定剂、水、水混溶性溶剂（例如，醇、DMSO、甘油、乙二醇醚、二乙醇胺、其它烷醇胺及其酰胺）及其组合。在某些可能优选的实施方式中，疏油性材料可以是着色剂，诸如染料、颜料、聚合着色剂或其组合。在某些优选实施方式中，疏油性材料是聚合着色剂。

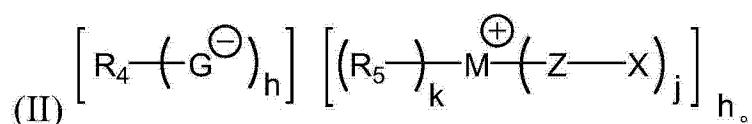
[0027] 如本文所用的，术语“聚合着色剂”是指包含发色团以及与该发色团结合的低聚物成分的着色。该低聚物成分可以通过任何合适的方式与所述发色团结合，诸如共价键、离子键或合适的静电相互作用。该低聚物成分可具有任何合适的分子量。当在本文提及低聚物成分时所用的，术语“分子量（化学式量，formula weight）”是指每摩尔聚合着色剂的低聚物成分的重量（以克计）。换言之，低聚物成分的“分子量”是指聚合物着色剂的属于低聚物成分的部分（余者属于发色团和与其相连的任何其它基团）的分子量。通常，低聚物成分具有约 40 或更大的分子量。低聚物成分通常具有约 3,000 或更小的分子量。在某些可能优选的实施方式中，低聚物成分具有约 40 至约 3,000 的分子量。

[0028] 适合用于本发明的聚合着色剂包括但不限于符合下述式 (I) 或式 (II) 结构的那些着色剂：

[0029]



[0030]



[0031] 在式 (I) 结构中， R_1 或 $R_1 - [E]_a$ 是有机发色团。每个 E 是独立选自下述的连接部分：氮、氧、硫、磺酰基、磺酸酯基团、氨磺酰基团和羧基。每个 R_2 独立选自氢、烷基、烷氧基和芳基。变量 a 是正整数。变量 b 和 c 独立选自 0 ~ 2 的整数。如果 E 是氮或氨磺酰基团，则 b 和 c 之和为 2。如果 E 是氧、硫、磺酰基、磺酸酯化基团或羧基，则变量 b 是 0 而 c 是 1。此外，符合式 (I) 结构的聚合着色剂含有至少一个经由连接部分 E 与 R_1 结合的—Z—X 取代基。换言之，如果聚合着色剂仅含一个连接部分 E（即，a 为 1），则至少一个—Z—X 取代基与连接部分 E 相结合（即，c 至少为 1）。如果聚合着色剂含有多个连接部分 E（即，a 是

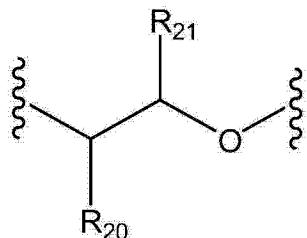
2或更大),则至少一个连接部分具有至少一个与其连接的—Z—X取代基(即,至少一个变量c是1或更大)。

[0032] 在式(II)结构中, R_4 或 $R_4(G)_h$ 是有机发色团。G选自 SO_3^- 和 CO_2^- 。每个 R_5 独立选自氢、烷基和芳基;且M选自氮原子和磷原子。变量h是1~4的整数,变量k是0~5的整数,且变量j是1~6的整数。当M是氮原子时,k和j之和等于4,且当M是磷原子时,k和j之和等于6。

[0033] 在式(I)或式(II)结构中的每一个,每个Z是独立选自下述的二价有机部分: C_1-C_{20} 烷基部分、芳基部分、烷氧基部分和低聚物成分。所述低聚物成分选自(A)包含两个或更多个独立选自符合式(III)结构的重复单元的二价重复单元的二价低聚物成分:

[0034]

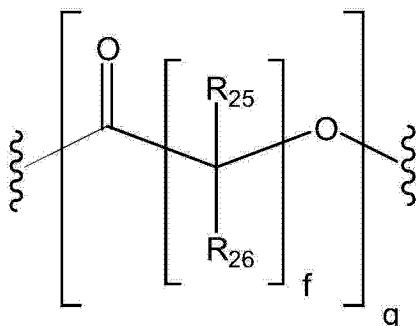
(III)



[0035] 其中 R_{20} 和 R_{21} 独立选自氢、烷基、羟烷基、芳基、烷氧烷基和芳氧烷基;(B)符合式(VIII)结构的二价取代基:

[0036]

(VIII)



[0037] 其中 R_{25} 和 R_{26} 独立选自氢、羟基和 C_1-C_{10} 烷基,f是1~12的整数,且g是1~100的整数;和(C)包含两个或更多个选自(A)和(B)的取代基的二价取代基。同样,每个X是独立选自下述的端基:氢、羟基、巯基、硫醇基、胺基团、烷基、芳基、烷基酯基团、芳基酯基团、有机磷酸酯基团、有机硫酸酯基团和酰胺基。在某些实施方式中,符合式(I)或式(II)结构的着色剂的至少一个—Z—X取代基的端基为选自下述的基团:羟基、巯基、硫醇基团、伯胺基团、仲胺基团、伯酰胺基团和仲酰胺基团。最后,在式(I)或式(II)结构中的每一个中,至少一个—Z—X取代基包含如上定义的低聚物取代基。

[0038] 在其中胶囊包含多于一个芯的那些实施方式中,所述芯可以是相同或不同的。换言之,每个芯可含有相同的组分,每个芯可含有不同的组分,或者一些芯含有相同的组分,而其它芯含有不同的组分。

[0039] 所述芯可占胶囊总体积的任何合适百分比。在某些实施方式中,诸如当壳层是含

水的时（例如，壳含有水凝胶），所述芯可占胶囊总体积的约 5% 至约 95%。在某些其它实施方式中，诸如当壳层是脱水的时，所述芯可占胶囊总体积的约 5% 至约 99%。在某些可能优选的实施方式中，所述芯可占胶囊总体积的约 30% 至约 80%。

[0040] 如上所述，第一实施方式的胶囊包含围绕各芯的连续中间层。该中间层可以是任何合适的材料，但是通常该中间层包含不与水性介质混溶或不溶于水性介质中的亲油性材料。与术语“疏油性”类似，与该实施方式相关的术语“亲油性”用于描述芯材料对中间层的相对亲和性。因此，术语“亲油性”用于描述对芯材料表现出足够排斥的材料，当两者相结合时，芯材料的至少一部分可形成不连续的单独的相，且这种相分离在相当长的时间（例如，约 24 小时或更多）内保持稳定。在一个优选实施方式中，亲油性材料显示出 6 或更大的辛醇 - 水分配系数（例如，约 7 或更多、约 8 或更多、约 9 或更多或约 10 或更多）。在某些其它实施方式中，在 20°C 和 1atm 压力下亲油性材料显示出每 100 克水小于约 1 克的水溶性。

[0041] 中间层可包含显示上述性能的任何合适材料。中间层可以是固体、液体或两者（例如，分散或悬浮于液体内的固体）。此外，中间层可以是含有溶解于合适溶剂中的固体的溶液。适合用作中间层的亲油性材料包括但不限于植物油（例如，玉米油）、植物脂肪、动物油、动物脂肪、矿物油、石蜡油、石蜡、硅油及其混合物。在某些可能优选的实施方式中，中间层包含植物油（例如，玉米油）或硅油。

[0042] 中间层可占胶囊总体积的任何合适百分比。在某些实施方式中，中间层可占胶囊总体积的约 2% 至约 90%。在某些优选实施方式中，中间层可占胶囊总体积的约 4% 至约 50% 或约 6% 至约 30%。

[0043] 尽管可以选择芯的疏油性材料和中间层的亲油性材料以产生芯将在较长时间内保持稳定的胶囊，但理想的可以是通过将其它组分引入中间层中来增加芯的稳定性。例如，可通过在中间层中分散或悬浮疏水性颗粒材料来增加芯的稳定性。在这种实施方式中，疏水性颗粒材料可以是能够稳定分散或悬浮于中间层中的任何合适的颗粒材料。合适的疏水性颗粒材料包括但不限于疏水性二氧化硅（例如，疏水性火成二氧化硅、疏水性沉淀二氧化硅及其混合物）、疏水性粘土、疏水性砂、疏水性矿物、疏水性碳质颗粒及其组合。尽管不希望束缚于任何特定理论，但是相信这类疏水性颗粒材料用作有助于容纳芯并阻挡芯与壳层接触的屏障，这种芯与壳层的接触可导致中间层和胶囊破裂。

[0044] 如果使用疏水性颗粒材料，则该疏水性颗粒材料可以任何合适的量存在于中间层中。通常，疏水性颗粒以足以明显增加芯和胶囊的稳定性的量加至中间层中。在那些中间层含有疏水性颗粒材料的实施方式中，疏水性颗粒材料可以基于中间层总重的约 45% 或更少（例如，约 25% 或更少、约 20% 或更少、约 15% 或更少、约 10% 或更少或者约 5% 或更少）的量存在于中间层中。在那些中间层含有疏水性颗粒材料的实施方式中，疏水性颗粒材料可以约 0.1wt% 或更多（例如，约 0.2wt% 或更多、约 0.3wt% 或更多、约 0.4wt% 或更多、约 0.5wt% 或更多、约 0.6wt% 或更多、约 0.7wt% 或更多、约 0.8wt% 或更多、约 0.9wt% 或更多或者约 1wt% 或更多）的量存在于中间层中。

[0045] 除上述亲油性材料和疏水性颗粒材料之外，中间层还可包含其它组分。由于中间层中所含材料的亲油性特性，合适的其它组分通常是那些能够溶解或分散于上述亲油性材料中的那些物质。合适的例子包括但不限于疏水性 / 亲油性着色剂（例如，颜料、染料、聚合着色剂）、疏水性 / 亲油性香料、疏水性 / 亲油性香精、疏水性 / 亲油性消泡剂、疏水性 /

亲油性泡沫抑制剂、遮光剂、疏水性 / 亲油性荧光增白剂、疏水性 / 亲油性织物柔软剂、疏水性 / 亲油性抗静电剂、其它油类（例如，桉树油或松油）及其组合。

[0046] 在该第一实施方式中，胶囊包括围绕中间层的壳层。壳层由如下的任何合适材料制成；所述材料形成其耐久性足以包裹芯和中间层的壳并且在与中间层接触时在较长时间内是稳定的。因此，在该实施方式中，壳层通常不由如下材料形成：该材料在中间层中存在的亲油性材料中显示可察觉的溶解度。因此，壳层通常包含水溶性、水分散性或者含有显著量的水的材料（例如，水凝胶）。适用于壳层的材料包括但不限于水凝胶、脱水水凝胶、水溶性聚合物、水分散性聚合物及其组合。水凝胶可利用任何合适的胶凝剂形成。合适的水凝胶包括但不必受限于多糖、明胶、藻酸盐、琼脂糖、角叉菜胶（例如， κ -角叉菜胶）、果胶、结冷胶（gellan）、胶原及其混合物。在某些可能优选的实施方式中，所述胶凝剂为琼脂。在某些实施方式中，水溶性聚合物和水分散性聚合物可选自丙烯酸酯、多元醇、多糖和其改性形式、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维、羟丁基纤维素、羟丙基甲基纤维素、丙烯酰胺、丙烯酸酯、壳聚糖、聚乙二醇、槐豆胶、黄原胶、瓜尔胶、果胶、角叉菜胶、藻酸盐、琼脂糖、明胶及其混合物。在某些可能优选的实施方式中，壳层包含水溶性聚合物，且该水溶性聚合物为聚乙烯醇。如上所述，当壳材料是水溶性或水分散性聚合物时，壳还可含有胶凝剂，诸如上述任意胶凝剂。

[0047] 在某些实施方式中，诸如当壳层包含水凝胶或脱水水凝胶时，壳层还可包含交联剂。交联剂的作用是使胶凝剂胶凝，由此产生能够形成胶囊壳层的水凝胶。合适的交联剂包括但不限于硼酸、苛性物、甲醛、戊二醛、乙醛、聚醛、锆盐（例如，氯化锆、四氯化锆、氯氧化锆）、含有二价或三价抗衡离子的盐（例如，钙盐）、二异氰酸酯、三醇、表氯醇、葡聚糖醛（dextran aldehydes）、二醛、三聚磷酸酯、碳二亚胺、聚环氧烷物、异氰酸酯及其组合。

[0048] 本发明的胶囊通常被设计用于如下组合物中：该组合物在使用过程中被添加至可察觉量的水中或用可察觉量的水来稀释（例如，清洁组合物或衣物洗涤剂组合物）。借助这样的添加或稀释，水能够溶解壳层或以其它方式使壳层崩解，由此释放胶囊的内容物（例如，芯，以及中间层（如果存在的话））。尽管壳层中所用的材料可选择为使得其易溶于水，但已发现壳层的崩解在某些条件下进行得相当缓慢，从而导致胶囊内容物释放延迟。此外，在胶囊具有水凝胶壳的情况下，壳层不会溶解或崩解以释放胶囊内容物，这是因为一旦已形成水凝胶壳，其在水性环境中是稳定的。因此，在某些实施方式中，理想的可能是向壳层中引入促进壳层崩解的材料。这种材料被称为“崩解助剂（disintegration aid）”。崩解助剂可以是促进壳层更迅速崩解的任何合适的材料。崩解助剂能够用于通过任何合适的机制促进或加速壳层崩解。例如，崩解助剂可以是在某些条件下溶解的材料，其将在壳层中留下使胶囊更易于破裂的孔洞或疵点。崩解助剂还可以是在某些条件下膨胀或溶胀的材料，随着其膨胀其将在壳层上施加力并引起壳层破裂。

[0049] 在某些实施方式中，当在电导率为 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更少的水溶液中测量时，崩解助剂显示 5 克或更多溶液 / 克崩解助剂的吸收。在某些其它实施方式中，当在电导率为 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 或更少的水溶液中测量时，崩解助剂显示约 10 克或更多 / 克崩解助剂、约 20 克或更多 / 克崩解助剂、约 30 克或更多 / 克崩解助剂、约 40 克或更多 / 克崩解助剂、约 50 克或更多 / 克崩解助剂、约 60 克或更多 / 克崩解助剂、约 70 克或更多 / 克崩解助剂或者约 75 克或更多 / 克崩解助剂的吸收。合适的崩解助剂包括但不限于高吸水性聚合物、可膨胀粘土、干凝胶

及其组合。在崩解助剂是高吸水性聚合物的那些实施方式中，高吸水性聚合物可作为成品交联聚合物颗粒添加至壳层组合物中，或者高吸水性聚合物可通过添加聚合物前体（其然后在壳形成过程中交联）而在壳中原位形成。

[0050] 如果使用崩解助剂，崩解助剂可以任何合适的量存在于壳层中。通常，将崩解助剂以足以明显加速壳层崩解以及胶囊内容物释放的量添加至壳层中。例如，崩解助剂可以基于壳层的总重的约 0.1wt% 或更多、约 0.2wt% 或更多、约 0.3wt% 或更多、0.4wt% 或更多或者约 0.5wt% 或更多的量存在于壳层中。此外，崩解助剂可以基于壳层的总重的约 85wt% 或更少、约 80wt% 或更少、约 75wt% 或更少、约 70wt% 或更少、约 65wt% 或更少、约 60wt% 或更少、约 55wt% 或更少、约 50wt% 或更少、约 45wt% 或更少、约 40wt% 或更少、约 35wt% 或更少或者约 30wt% 或更少的量存在于壳层中。在某些实施方式中，崩解助剂以基于壳层的总重的约 0.1wt% 至约 80wt% 的量存在于壳层中。在某些其它实施方式中，诸如当崩解助剂是以颗粒形式引入壳层中的高吸水性聚合物时，崩解助剂可以基于壳层的总重的约 0.5wt% 至约 10wt% 的量存在于壳层中。

[0051] 除上述聚合物和崩解助剂之外，壳层可包含其它组分。例如，在某些实施方式中，可能期望胶囊的壳层是不透明的或者至少是相对半透明的。为生产这类胶囊，例如可通过将遮光剂添加至壳层组合物中而将合适的遮光剂引入壳层中。

[0052] 在第二实施方式中，诸如图 3 所描述的实施方式，本发明提供了胶囊 300，其包含至少一个芯 110 和围绕该芯 110 的连续壳层 130。在这种实施方式中，芯可以是任何合适的材料，包括上述那些用于本发明第一胶囊实施方式的芯或中间层的材料。优选地，在本发明的这种实施方式中，芯是固体、半固体或亲油性材料，诸如上面关于本发明第一胶囊实施方式的中间层所述的那些。壳层包含用于形成壳的材料和布置在壳层中的崩解助剂。用于形成壳的材料和这类壳层中所用的崩解助剂可以是任何合适的材料，包括上面关于本发明第一胶囊实施方式所述的那些。

[0053] 在第三实施方式中，本发明提供了一种胶囊，其包含至少一个芯、围绕所述芯的连续中间层和围绕所述中间层的连续壳层。在这种实施方式中，芯可以是任何合适的材料，但是通常芯包含疏油性材料，诸如上面关于本发明第一胶囊实施方式所述的那些。中间层可以是任何合适的材料，但是通常中间层包含疏油性材料，诸如上面关于本发明第一胶囊实施方式所述的那些。壳层包含用于形成壳的材料和布置在壳层中的崩解助剂。用于形成壳的材料和这类壳层中所用的崩解助剂可以是任何合适的材料，包括上面关于本发明第一胶囊实施方式所述的那些。

[0054] 本发明的胶囊可以具有任何合适的尺寸。例如，本发明的胶囊通常具有约 10mm 或更少、约 9mm 或更少、约 8mm 或更少、约 7mm 或更少、约 6mm 或更少或者约 5mm 或更少的直径。在某些可能优选的实施方式中，本发明的胶囊可具有约 0.05mm 至约 10mm（例如，约 0.05mm 至约 9mm、约 0.05mm 至约 8mm、约 0.05mm 至约 7mm、约 0.05mm 至约 6mm、约 0.05mm 至约 5mm、约 0.06mm 至约 5mm、约 0.07mm 至约 5mm、约 0.08mm 至约 5mm、约 0.09mm 至约 5mm 或约 0.1mm 至约 5mm）的直径。

[0055] 本发明的胶囊可通过本领域已知的适于制备微囊化材料的任何方法制备。例如，胶囊可由离心共挤出包封法、喷射切割包封法、振动喷嘴包封法以及多喷嘴共挤出包封法。在某些可能优选的实施方式中，本发明的胶囊通过三喷嘴共挤出包封法制备。合适的三喷

嘴共挤出方法和装置描述于例如美国专利号 5,330,835(Kikuchi 等) 中, 该专利的公开因此通过参考并入。

[0056] 如上所述, 图 4 描述了适合用于制备根据本发明的胶囊的三喷嘴共挤出装置。装置 400 包括第一喷嘴 410、第二喷嘴 420 和第三喷嘴 430。第一喷嘴 410、第二喷嘴 420 和第三喷嘴 430 每个以同心设置放置。第一喷嘴 410 具有小于第二喷嘴 420 的直径, 且放置于第二喷嘴 420 内。第二喷嘴 420 具有小于第三喷嘴 430 的直径, 且放置于第三喷嘴 430 内。第一喷嘴 410 具有适于将中间层用材料传送至喷嘴 440 的内部通路(未标记)。第二喷嘴 420 具有适于将芯用材料传送至喷嘴 440 的内部通路(未标记)。第三喷嘴 430 具有适于将壳层用材料传送至喷嘴 440 的内部通路(未标记)。

[0057] 在操作中, 用于形成芯 415、中间层 425 和壳层 435 的组分各自分别以液态进给到至第一 410、第二喷嘴 420 和第三喷嘴 430, 使得所述组分可经各喷嘴挤出形成胶囊。如果用于形成芯、中间层或壳层的组分在室温下是固体, 则可将该组分加热至足以熔化所述组分并产生可经喷嘴挤出的可流动液体的温度。可选地, 这些组分可被溶解在合适的溶剂中或者悬浮在合适的介质中。

[0058] 当用于形成芯 415、中间层 425 和壳层 435 的组分各自离开喷嘴 440 时, 壳层 435 的组分包裹住中间层 425 的组分, 而中间层 425 的组分包裹住芯 415 的组分。结果是胶囊中间体 450, 其随后经过冷却溶液 460, 所述冷却溶液冷却该中间体并使壳层固化至所需程度。最终结果是胶囊 100, 其具有至少一个被连续中间层 120 围绕的芯 110 和围绕所述中间层 120 的壳层 130。冷却溶液 460 可循环, 使得其在与形成胶囊中间体 450 相同的方向流经喷嘴 440。

[0059] 在上述过程中, 芯 415、中间层 425 和壳层 435 的组分的流速能够各自独立进行控制, 以调整胶囊的尺寸以及芯、中间层和壳层所贡献的胶囊质量或体积百分比。例如, 可调整流速以产生含多个芯的胶囊。此外, 可改变冷却溶液的流速以控制壳层的厚度。一般而言, 在所有其它变量相同的情况下, 较高流速的冷却溶液会产生具有较薄壳层的胶囊。

[0060] 如上所述, 相信本发明的胶囊特别适合用于如下应用: 其中胶囊或含胶囊的组合物被添加至水中或用水稀释。借助这种水添加或用水稀释, 胶囊的壳层崩解和/或热解, 其释放出胶囊的内容物(例如, 芯和中间层(如果存在的话))。因此, 相信本发明的胶囊特别适合用于通常与水结合使用的各种组合物, 诸如清洁组合物(例如, 家庭清洁组合物、洗碗皂、餐具洗涤剂组合物和衣物洗涤剂组合物)、个人护理组合物(例如, 洗手液、液体沐浴露和洗发水)、宠物护理组合物(例如, 液体宠物沐浴露和液体宠物洗发水)和汽车护理组合物(例如, 汽车清洁剂和汽车除油剂)。

[0061] 尽管上述液体组合物通常包含水, 但相信本发明的胶囊能够在这些组合物中长时间保持稳定。例如, 已经发现具有水凝胶壳的本发明的胶囊可在水中长时间保持稳定。因此, 相信这类胶囊在标准或正常条件下在上述含水组合物中也将保持稳定。这种胶囊的长期稳定性为保护胶囊内容物免受很多上述组合物中存在的苛刻条件提供了办法。此外, 胶囊通常不会破裂并释放其内容物, 直至该胶囊(或含该胶囊的组合物)暴露于大量的条件变化, 诸如高温或侵袭性机械力(例如, 侵袭性搅拌)。

[0062] 上述组合物通常还含有大量离子表面活性剂(例如, 阴离子表面活性剂), 而且这些阴离子化合物的存在产生了表现出相当高离子强度的组合物。当将这类组合物添加至水

中或用水稀释时,所得混合物(即,组合物加水)的离子强度相比组合物本身明显更低。组合物与稀释组合物之间的这种离子强度变化还可提供能够引发胶囊破裂的方法。例如,胶囊可设计成使得壳层(例如,水凝胶基壳层)含有崩解助剂,其溶胀在高离子强度环境中得到抑制。这种崩解助剂的一个例子是高吸水性聚合物。当将含这种胶囊的组合物添加至水中或用水稀释时,所得混合物(即,组合物加水)的离子强度会明显低于组合物本身的离子强度。在这种低离子强度环境中,高吸水性聚合物容易溶胀,引起壳层崩解并释放胶囊内容物。确实,当将本发明的这种胶囊添加至例如液体衣物洗涤剂组合物中时,观察到这种非常的行为。胶囊在组合物中长期稳定,没有或仅有非常少量的胶囊在洗涤剂组合物中破裂。然而,当将衣物洗涤剂组合物在正常洗涤条件下添加至水中时,胶囊破裂并释放其内容物(例如,芯和中间层(如果存在的话))。相信这种行为使得本发明的胶囊特别适合递送如下组分:其如果被直接加至组合物中通常会分解或以其它方式不稳定。

[0063] 因此,本发明还提供包含本发明胶囊的组合物。在一个实施方式中,本发明提供组合物,其包含至少一种表面活性剂和至少一种根据本发明的胶囊或多种根据本发明的胶囊。这种实施方式中所用的表面活性剂可以是任何合适的表面活性剂,诸如通常在清洁组合物(例如,液体衣物洗涤剂、织物软化剂、餐具洗涤剂)、个人护理组合物(例如,洗手液、液体沐浴露和洗发水)、宠物护理组合物和汽车护理组合物中使用的那些表面活性剂。在该实施方式中,所述组合物可以任何合适的形式(例如,固体或液体)提供,优选液体组合物。在这种组液体组合物中,表面活性剂和本发明的胶囊可被引入任何合适的液体介质或载体中,优选水性介质或载体。

[0064] 在另一实施方式中,本发明提供清洁组合物,其包含至少一种清洁剂和至少一种根据本发明的胶囊或多种根据本发明的胶囊。在该实施方式中,清洁剂可以是通常用于清洁组合物(例如,家庭清洁组合物)中的任何合适的物质或化合物。合适的清洁剂包括但不限于表面活性剂(例如,去污表面活性剂)、消毒剂、脱脂剂、漂白剂及其组合。

[0065] 根据其性质和性能,相信本发明的胶囊特别适合用于衣物护理组合物中。因此,在又一实施方式中,本发明提供了衣物护理组合物,其包含至少一种衣物护理成分和至少一种根据本发明的胶囊或多种根据本发明的胶囊。下述段落详细描述了这类衣物护理组合物和适合用于所述衣物护理组合物中的组分。

[0066] 除非另外表明,本文所用的术语“衣物护理组合物”包括颗粒、粉末、液体、凝胶、软膏、条形和/或薄片形式的洗涤剂和/或织物处理组合物。除非另外表明,本文所用的术语“织物处理组合物”包括织物软化组合物、织物强化组合物、织物清新组合物及其组合。这样的组合物可以是但不必是漂洗添加组合物。

[0067] 本说明书中所述的胶囊可被引入衣物护理组合物中,所述衣物护理组合物包括但不限于衣物洗涤剂和织物护理组合物。这类组合物包含多个所述胶囊和衣物护理成分。包含衣物洗涤剂的衣物护理组合物可以是固体或液体形式,包含凝胶形式。衣物洗涤剂组合物包含含量足以提供所需的清洁性质的表面活性剂。

[0068] 胶囊可以如下量存在于衣物洗涤剂组合物中:组合物的约0.0001wt%到约10wt%,更优选组合物的约0.001wt%到约5wt%,甚至更优选约0.01wt%到约1wt%。

[0069] 衣物洗涤剂组合物包含足以提供所需清洁性质的量的表面活性剂。在一个实施方式中,衣物洗涤剂组合物包含约5重量%~约90重量%的表面活性剂,更具体为约5重

量%～约 70 重量%的表面活性剂,进而更具体为约 5 重量%～约 40 重量% 的表面活性剂。表面活性剂可包括阴离子、非离子、阳离子、两性离子和 / 或两性表面活性剂。在更具体的实施方式中,洗涤剂组合物包含阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或它们的混合物。

[0070] 本文可用的合适的阴离子表面活性剂可包括任一种通常用于液体洗涤剂产品的常规阴离子表面活性剂类型。这些包括烷基苯磺酸及其盐以及烷氧基化或非烷氧基化的烷基硫酸盐物质。

[0071] 示例性的阴离子表面活性剂是 $C_{10}-C_{16}$ 烷基苯磺酸(优选 $C_{11}-C_{14}$ 烷基苯磺酸)的碱金属盐。优选地,烷基是线性烷基,该线性烷基苯磺酸盐称为“LAS”。烷基苯磺酸盐,尤其是 LAS,是本领域中公知的。例如在美国专利 2,220,099 和 2,477,383 中描述了这种表面活性剂及其制备。尤其优选线性直链烷基苯磺酸钠和线性直链烷基苯磺酸钾,其中烷基中的碳原子的平均数为约 11 ~ 14。 C_{11-14} (例如 C_{12}) 的 LAS 钠盐是这种表面活性剂的具体例子。

[0072] 阴离子表面活性剂的另一个示例性类型包括乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂。也称为烷基醚硫酸盐或烷基聚乙氧基硫酸盐的该类物质是符合式 $R' -O-(C_2H_4O)_n-SO_3M$ 的物质,其中 R' 是 C_8-C_{20} 烷基, n 为约 1 ~ 20, M 是成盐阳离子。在具体的实施方式中, R' 是 $C_{10}-C_{18}$ 烷基, n 为约 1 ~ 15, M 是钠、钾、铵、烷基铵或烷醇铵。在更具体的实施方式中, R' 是 $C_{12}-C_{16}$ 烷基, n 为约 1 ~ 6, M 是钠。

[0073] 烷基醚硫酸盐通常以混合物的形式使用,其包括不同的 R' 链长度和不同的乙氧基化程度。这类混合物往往不可避免地还含有一些未乙氧基化的烷基硫酸盐物质,即,式中 $n = 0$ 的上述乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂。非乙氧基化的烷基硫酸盐也可个别地添加至本发明的组合物中,并用作或用于可存在的任何阴离子表面活性剂成分。非烷氧基化(如非乙氧基化)的烷基醚硫酸盐表面活性剂的具体例子是通过对高级 C_8-C_{20} 脂肪醇进行硫酸化而得到的那些物质。传统的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式 : $ROSO_3-M^+$,其中 R 典型地是线性 C_8-C_{20} 烃基,其可以为直链也可以为支链, M 是水溶性阳离子。在具体的实施方式中, R 是 $C_{10}-C_{15}$ 烷基, M 是碱金属,更具体地, R 是 $C_{12}-C_{14}$ 烷基, M 是钠。

[0074] 本文可用的阴离子表面活性剂的具体非限制性例子包括:a) $C_{11}-C_{18}$ 烷基苯磺酸盐(LAS);b) $C_{10}-C_{20}$ 伯、支链和无规(random)烷基硫酸盐(AS);c) 具有式(I)和(II)的 $C_{10}-C_{18}$ 仲(2,3)烷基硫酸盐:其中式(I)和(II)中的 M 是氢或提供电中性的阳离子,所有的 M 单元无论是与表面活性剂有关还是与辅助组分有关,根据技术人员所分离的形式或者化合物在其中使用的体系的相对 pH,可以是氢原子或阳离子,且优选阳离子的非限制性例子包括钠、钾、铵和它们的混合物,x是至少约7、优选至少约9的整数,y是至少为8、优选至少约9的整数;d) $C_{10}-C_{18}$ 烷基烷氧基硫酸盐(AE_xS),其中优选x为1~30;e) $C_{10}-C_{18}$ 烷基烷氧基羧酸盐,其优选包含1~5个乙氧基单元;f) 如美国专利 6,020,303 和美国专利 6,060,443 中讨论的中链支化烷基硫酸盐;g) 如美国专利 6,008,181 和美国专利 6,020,303 中讨论的中链支化烷基烷氧基硫酸盐;h) 如 WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、W099/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 WO 00/23548 中讨论的改性烷基苯磺酸盐(MLAS);i) 磺酸盐甲酯(MES);和 j) α -烯烃磺酸盐(AOS)。

[0075] 本文可用的合适的非离子表面活性剂包括任一种通常用于液体洗涤剂产品的传统的非离子表面活性剂类型。这些包括烷氧基化脂肪醇和氧化胺表面活性剂。本文优选用液体洗涤剂产品的是通常为液体的非离子表面活性剂。

[0076] 用于本文的合适的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物非离子表面活性剂。醇烷氧基化物是对应通式 $R^1(C_mH_{2m}O)_nOH$ 的物质, 其中 R^1 是 C_8-C_{16} 烷基, m 为 2 ~ 4, n 为约 2 ~ 12。优选 R^1 是烷基, 其可以为伯烷基或仲烷基, 包含约 9 ~ 15 个碳原子, 更优选约 10 ~ 14 个碳原子。在一个实施方式中, 烷氧基化脂肪醇也可以是每分子中含有约 2 ~ 12 个环氧乙烷部分、更优选每分子中含有约 3 ~ 10 个环氧乙烷部分的乙氧基化的物质。

[0077] 本文可用于液体洗涤剂组合物的烷氧基化脂肪醇物质常常具有约 3 ~ 17 的亲水 - 亲油平衡值 (HLB)。更优选地, 该物质的 HLB 为约 6 ~ 15, 最优选约 8 ~ 15。烷氧基化脂肪醇非离子表面活性剂已由 Shell Chemical Company 以 Neodol 和 Dobanol 为商标名销售。

[0078] 本文可用的非离子表面活性剂的另一种合适类型包括氧化胺表面活性剂。氧化胺是在本领域中通常称为“半极性”非离子表面活性剂的物质。氧化胺具有通式 : $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$ 。在该式中, R 是相对长链的烃基部分, 其可以是饱和或不饱和的, 线性或支化的, 并可以包含 8 ~ 20 个碳原子、优选 10 ~ 16 个碳原子, 且更优选 $C_{12}-C_{16}$ 的伯烷基。 R' 是短链部分, 优选选自氢、甲基和 $-CH_2OH$ 。当 $x + y + z$ 不为 0 时, EO 是乙烯氧基, PO 是丙烯氧基, BO 是丁烯氧基。氧化胺表面活性剂由 $C_{12}-C_{14}$ 烷基二甲基氧化胺说明。

[0079] 非离子表面活性剂的非限制性例子包括 :a) $C_{12}-C_{18}$ 烷基乙氧基化物, 如来自 Shell 的 NEODOL ® 非离子表面活性剂 ;b) C_6-C_{12} 烷基苯酚烷氧基化物, 其中烷氧基化物单元是乙烯氧基单元和丙烯氧基单元的混合物 ;c) 具有环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段聚合物的 $C_{12}-C_{18}$ 醇和 C_6-C_{12} 烷基苯酚缩合物, 如来自 BASF 的 Pluronic ®; d) $C_{14}-C_{22}$ 中链文化醇, BA, 如美国专利 6, 150, 322 中所讨论者 ;e) $C_{14}-C_{22}$ 中链文化烷基烷氧基化物 BAE_x , 其中 x 为 1 ~ 30, 如美国专利 6, 153, 577、美国专利 6, 020, 303 和美国专利 6, 093, 856 中所讨论者 ;f) 如 1986 年 1 月 26 日授予 Llenado 的美国专利 4, 565, 647 中讨论的烷基多聚糖 ;具体而言, 如美国专利 4, 483, 780 和美国专利 4, 483, 779 中讨论的烷基聚糖苷 ;g) 如美国专利 5, 332, 528、W0 92/06162、W0 93/19146、W0 93/19038 和 W0 94/09099 中讨论的多羟基脂肪酸酰胺 ;和 h) 如美国专利 6, 482, 994 和 WO 01/42408 中讨论的醚封端聚 (氧烷基化) 醇表面活性剂。

[0080] 在本文的衣物洗涤剂组合物中, 清洁用表面活性剂成分可包括阴离子表面活性剂物质与非离子表面活性剂物质的组合。处于这种情况下时, 阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比通常为 10:90 ~ 90:10, 更通常为 30:70 ~ 70:30。

[0081] 阳离子表面活性是本领域中公知的, 其非限制性例子包括季铵表面活性剂, 可具有最多 26 个碳原子。其它例子包括 a) 如美国专利 6, 136, 769 中讨论的烷氧基化季铵 (AQA) 表面活性剂 ;b) 如美国专利 6, 004, 922 中讨论的二甲基羟乙基季铵 ;c) 如 WO 98/35002、W098/35003、W0 98/35004、W0 98/35005 和 W0 98/35006 中讨论的聚胺阳离子表面活性剂 ;d) 如美国专利 4, 228, 042、4, 239, 660、4, 260, 529 和美国专利 6, 022, 844 中讨论的阳离子酯表面活性剂 ;和 e) 如美国专利 6, 221, 825 和 WO 00/47708 中讨论的氨基表面活性剂, 具体而言, 是氨基丙基二甲胺 (APA)。

[0082] 两性离子表面活性剂的非限制性例子包括仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物或者季铵、季膦或叔锍化合物的衍生物。参见 1975 年 12 月 30 日授予 Laughlin 等人的美国专利 3, 929, 678, 第 19 栏第 38 行至第 22 栏第 48 行, 两性离子表面活性剂的例

子；甜菜碱，包括烷基二甲基甜菜碱和椰油基二甲基氨基丙基甜菜碱， C_8-C_{18} （优选 $C_{12}-C_{18}$ ）氧化胺和磺基及羟基甜菜碱，如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐，其中烷基可以是 C_8-C_{18} ，优选 $C_{10}-C_{14}$ 。

[0083] 两性表面活性剂的非限制性例子包括仲胺或叔胺的脂族衍生物，或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物，其中脂族基团可以是直链或支链的。脂族取代基之一包括至少约8个碳原子，典型地为约8～约18个碳原子，并且至少一个包含阴离子水溶性基团，如羧基、磺酸根、硫酸根。关于两性表面活性剂的例子，参见1975年12月30日授予Laughlin等人的美国专利3,929,678，第19栏，第18～35行。

[0084] 如所述，组合物可以是固体形式，或者是片状或者是颗粒形式，包括但不限于颗粒、薄片等，或者组合物也可以是液体形式。液体洗涤剂组合物包括水性、非表面活性液体载体。通常，本文组合物中使用的水性、非表面活性液体载体对于稳定、悬浮或分散组合物成分将是有效的。例如，组合物可包含约5重量%～约90重量%，更具体约10重量%～约70重量%，进而更具体约20重量%～约70重量%的水性、非表面活性液体载体。

[0085] 最具成本效益型的水性、非表面活性液体载体当然是水本身。因此，水性、非表面活性液体载体成分如果不是完全通常也是绝大部分由水构成。其它类型的水混性溶液体，如烷醇、二醇、其它多元醇、醚、胺等通常已经作为共溶剂或稳定剂添加至液体洗涤剂组合物中以用于本发明的目的，不过这种水混性溶液体的使用应当减到最少以降低组合物成本。因此，本文的液体洗涤剂产品的水性液体载体成分通常包含以组合物的约5重量%～约90重量%、更优选约20重量%～约70重量%的浓度存在的水。

[0086] 洗涤剂组合物还可包含漂白剂。合适的漂白剂例如包括过氧化氢源，例如本文引入的Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology，第四版(1992, John Wiley&Sons)，第四卷，第271～300页，“Bleaching Agents(Survey)”中详细描述的那些。这些过氧化氢源包括各种形式的过硼酸钠和过碳酸钠，包括这些化合物的各种涂覆形式及修饰形式。

[0087] 本文使用的过氧化氢的优选来源可以是任何方便的来源，包括过氧化氢本身。例如，过硼酸盐如过硼酸钠（任何水合物，不过优选一水合物或四水合物）、过氧化碳酸钠水合物或相当的过碳酸盐、过氧化焦磷酸钠水合物、过氧化脲水合物或过氧化钠等可在本文使用。此外可用的是可得的氧来源，例如过硫酸盐漂白剂（如OXONE，由DuPont制造）。过硼酸钠一水合物和过碳酸钠尤其优选。也可以使用任何方便的过氧化氢源的混合物。

[0088] 合适的过碳酸盐漂白剂包括平均粒径为约500微米～约1000微米的干颗粒，不超过约10重量%的所述颗粒小于约200微米，不超过约10重量%的所述颗粒大于约1250微米。任选地，过碳酸盐可用硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂来涂覆。过碳酸盐可由各种商业来源获得，如FMC、Solvay和Tokai Denka。

[0089] 本发明的组合物还可包含氯型漂白物质作为漂白剂。这种试剂在本领域中是公知的，例如包括二氯异氰尿酸钠（“NaDCC”）。然而，氯型漂白剂对于包含酶的组合物不太优选。

[0090] (a) 漂白活化剂 - 优选地，组合物中的过氧漂白剂成分与活化剂（过酸前体）一起配制。活化剂以组合物的约0.01重量%（优选约0.5重量%，更优选约1重量%）至约15重量%（优选约10重量%，更优选约8重量%）的水平存在。本文使用的漂白活化剂是任何

与过氧化氢一起使用时其来源导致原位产生对应于漂白活化剂的过酸的化合物。在美国专利 5,576,282、4,915,854 和 4,412,934 中公开了活化剂的各种非限制性例子。对于本文可用的其它类型的漂白剂和活化剂还可以参见美国专利 4,634,551。

[0091] 优选的活化剂选自下组：四乙酰乙二胺 (TAED)、苯甲酰己内酰胺 (BzCL)、4- 硝基苯甲酰己内酰胺、3- 氯代苯甲酰己内酰胺、苯酰氧基苯磺酸盐 (BOBS)、壬酰氧基苯磺酸盐 (NOBS)、苯甲酸苯酯 (PhBz)、癸酰氧基苯磺酸盐 (C_{10} -OBS)、苯甲酰戊内酰胺 (BZVL)、辛酰氧基苯磺酸盐 (C_8 -OBS)、过氧化氢反应性酯及它们的混合物，最优先苯甲酰己内酰胺和苯甲酰戊内酰胺。pH 范围为约 8 ~ 约 11 的特别优选的漂白活化剂是所选的具有 OBS 或 VL 离去基团的漂白活化剂。

[0092] 优选的疏水性漂白活化剂包含但不限于壬酰氧基苯磺酸盐 (NOBS)；4-[N-(壬酰氧基)氨基己酰氧基]-苯磺酸钠盐 (NACA-OBS)，美国专利 5,523,434 中描述的例子；十二酰氧基苯磺酸盐 (LOBS 或 C_{12} -OBS)；10-十一酰氧基苯磺酸盐（在 10 位不饱和的 UDOBS 或 C_{11} -OBS）；和癸酰氧基苯甲酸 (DOBA)。

[0093] 优选的漂白活化剂是在下列专利中描述的那些漂白活化剂：Burns 等人的美国专利 5,998,350；Christie 等人的美国专利 5,698,504；Christie 等人的美国专利 5,695,679；Willey 等人的美国专利 5,686,401；Hartshorn 等人的美国专利 5,686,014；Willey 等人的美国专利 5,405,412；Willey 等人的美国专利 5,405,413；Mitchel 等人的美国专利 5,130,045；和 Chung 等人的美国专利 4,412,934，所有上述专利均以引用的方式在此引入。

[0094] 本发明中的过氧源（作为 Av0）与漂白活化剂的摩尔比范围为至少 1:1（优先约 20:1，更优先约 10:1）至 1:1（优先约 3:1）。

[0095] 四位取代的漂白活化剂也可包含在内。本发明的洗衣组合物优先包含四位取代的漂白活化剂 (QSBA) 或四位取代的过酸 (QSP，优先四位取代的过羧酸或四位取代的过氧亚氨基酸)；更优先前者。优选的 QSBA 结构进一步描述在下列专利中：Willey 等人的美国专利 5,686,015；Taylor 等人的美国专利 5,654,421；Gosselink 等人的美国专利 5,460,747；Miracle 等人的美国专利 5,584,888；Taylor 等人的美国专利 5,578,136；所有上述专利均以引用的方式在此引入。

[0096] 本文可用的非常优选的漂白活化剂是如美国专利 5,698,504、5,695,679 和 5,686,014 中描述的酰胺被取代的，各专利本文引用如上。该漂白活化剂的优先例子包括：(6-辛基氨基己酰基) 氧苯磺酸盐、(6-壬基氨基己酰基) 氧苯磺酸盐、(6-癸基氨基己酰基) 氧苯磺酸盐以及它们的混合物。

[0097] 在美国专利 5,698,504、5,695,679 和 5,686,014（各专利在此如上引用）以及 Hodge 等人的美国专利 4,966,723 中公开了其它可用的活化剂。这些活化剂包括苯并噁嗪型活化剂，如在 1,2- 位与部分 (moiety)- $C(O)OC(R^1) = N-$ 稠合的 C_6H_4 环。

[0098] 脂，例如乙腈和 / 或铵脂和其它包含季氮的脂是本文可用的另一类活化剂。这种脂漂白活化剂的非限制性例子描述在美国专利 6,133,216；3,986,972；6,063,750；6,017,464；5,958,289；5,877,315；5,741,437；5,739,327；5,004,558；以及欧洲专利 790 244,775 127、1 017 773、1 017 776；和 WO 99/14302、WO 99/14296、W096/40661 中，以上所有专利均以引用的方式在此引入。

[0099] 根据活化剂和准确的用途,良好的漂白效果可由在使用时 pH 为约 6 ~ 约 13、优选约 9.0 ~ 约 10.5 的漂白体系获得。例如,典型地,具有吸电子部分的活化剂用于接近中性或亚中性的 pH 范围。碱和缓冲剂可用于确保该 pH。

[0100] 美国专利 5,698,504 ;5,695,679 和 5,686,014(各专利本文如上引用) 中描述的酰基内酰胺活化剂在本文极为有用,尤其是酰基己内酰胺(例如参见 WO 94-28102 A) 和酰基戊内酰胺(参见 Willey 等人的美国专利 5,503,639,以引用的方式引入本文)。

[0101] (b) 有机过氧化物,尤其是二酰过氧化物 - 这些详细描述在 Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 17 卷, John Wiley and Sons, 1982 的第 27-90 页, 尤其是第 63-72 页中,所有内容均以引用方式在此引入。如果使用二酰基过氧化物,这将是对织物护理(包括色彩护理)发挥最低限度的不利影响的优选物质。

[0102] (c) 含金属的漂白催化剂 - 本发明的组合物和方法还可任选地包括含有金属的漂白催化剂,优选含锰和钴的漂白催化剂。

[0103] 一种类型的含金属的漂白催化剂是包括具有限定的漂白催化活性的过渡金属阳离子(例如铜、铁、钛、钌、钨、钼或锰阳离子)、具有很少或不具有漂白催化活性的辅助金属阳离子(例如锌或铝阳离子)和具有对催化及辅助金属阳离子的限定的稳定常数的多价螯合剂(特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)及其水溶性盐)的催化剂体系。这些催化剂公开在 Bragg 的美国专利 4,430,243 中。

[0104] 锰金属络合物 - 如果需要,本文的组合物可以利用锰化合物催化。这样的化合物以及使用水平是本领域中公知的,并且包括例如美国专利 5,576,282、5,246,621、5,244,594、5,194,416 和 5,114,606;以及欧洲专利申请公开 549,271A1、549,272A1、544,440A2 和 544,490A1 中公开的锰类催化剂。这些催化剂的优选例子包括 $Mn(IV)_2(u-O)_3(1,4,7-$ 三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷) $_2(PF_6)_2$ 、 $Mn(III)_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-$ 三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷) $_2(C10_4)_2$ 、 $Mn(IV)_4(u-O)_6(1,4,7-$ 三氮杂环壬烷) $_4(C10_4)_4$ 、 $Mn(III)Mn(IV)_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7-$ 三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷) $_2(C10_4)_3$ 、 $Mn(IV)(1,4,7-$ 三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷)-(OCH₃)₃(PF₆) 以及它们的混合物。其它金属类漂白催化剂包括美国专利 4,430,243 和 5,114,611 中公开的那些。在下列文献也报道了使用锰和各种络合物配体以增强漂白:美国专利 4,728,455、5,284,944、5,246,612、5,256,779、5,280,117、5,274,147、5,153,161 和 5,227,084。

[0105] 钴金属络合物 - 本文可用的钴漂白催化剂是已知的,并描述在例如美国专利 5,597,936、5,595,967 和 5,703,030;以及 M. L. Tobe, "Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes", Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983), 2, 第 1 ~ 94 页中。本文可用的最优秀的钴催化剂是具有式 $[Co(NH_3)_5OAc]Ty$ 的钴五胺乙酸盐,其中“OAc”表示乙酸盐部分,“Ty”表示阴离子,尤其是钴五胺乙酸盐氯化物, $[Co(NH_3)_5OAc]Cl_2$;以及 $[Co(NH_3)_5OAc](OAc)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](PF_6)_2$; $[Co(NH_3)_5OAc](SO_4)$; $[Co(NH_3)_5OAc](BF_4)_2$ 和 $[Co(NH_3)_5OAc](NO_3)_2$ (本文“PAC”)。

[0106] 这些钴催化剂易于通过已知步骤制备,例如美国专利 6,302,921、6,287,580、6,140,294、5,597,936、5,595,967 和 5,703,030;Tobe 论文及其中引用的文献;以及美国专利 4,810,410; J. Chem. Ed. (1989), 66(12), 1043-45; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W. L. Jolly (Prentice-Hall; 1970), 第 461 ~

3 页 ; Inorg. Chem., 18, 1497-1502 (1979) ; Inorg. Chem., 21, 2881 ~ 2885 (1982) ; Inorg. Chem., 18, 2023-2025 (1979) ; Inorg. Synthesis, 173-176 (1960) ; 和 Journal of Physical Chemistry, 56, 22-25 (1952) 中所教导的。

[0107] 大多环刚性配体的过渡金属络合物 - 本文的组合物还可合适地包含大多环刚性配体的过渡金属络合物作为漂白催化剂。用量是催化有效量, 合适地为约 1ppb 或更多, 例如达到约 99. 9%, 更典型地约 0. 001ppm 或更多, 优选约 0. 05ppm ~ 约 500ppm (其中“ppb”表示十亿分之一的重量, “ppm”表示百万分之一的重量)。

[0108] 适用于本发明的组合物的大多环刚性配体的过渡金属漂白催化剂通常可包括符合本文定义的已知化合物, 以及更优选用于本发明的洗衣或洗衣用途而专门设计的大量新型化合物中的任一种, 它们由下列化合物中的任一种非限制性的描述:

[0109] 二氯 -5, 12- 二甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

[0110] 二氯 -5, 12- 二乙基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

[0111] 二水合 -5, 12- 二甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) 六氟磷酸盐;

[0112] 二水合 -5, 12- 二乙基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) 六氟磷酸盐;

[0113] 水合 - 羟基 -5, 12- 二甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (III) 六氟磷酸盐;

[0114] 二水合 -5, 12- 二甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) 四氟硼酸盐;

[0115] 二氯 -5, 12- 二甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (III) 六氟磷酸盐;

[0116] 二氯 -5, 12- 二乙基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (III) 六氟磷酸盐;

[0117] 二氯 -5, 12- 二正丁基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

[0118] 二氯 -5, 12- 二苯基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

[0119] 二氯 -5- 正丁基 -12- 甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

[0120] 二氯 -5- 正辛基 -12- 甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II) ;

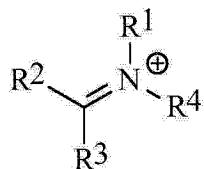
[0121] 二氯 -5- 正丁基 -12- 甲基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰 (II)。

[0122] 作为实际事物且并非通过限制性方式, 本文的组合物和方法可被调整以在包含亲油性液体和漂白体系的组合物中提供大约至少每亿分之一 (at least one part per hundred million) 的活性漂白催化剂种类, 优选在包含亲油性液体和漂白体系的组合物中提供约 0. 01ppm ~ 约 25ppm, 更优选约 0. 05ppm ~ 约 10ppm, 最优选约 0. 1ppm ~ 约 5ppm 的漂白催化剂种类。

[0123] (d) 助漂化合物 - 本文的组合物还可包含一种或更多种助漂化合物。助漂化合物提供低温应用时的增大的漂白效果。漂白促进剂结合传统过氧漂白源发挥作用以提供增大的漂白效果。这通常通过原位形成活性氧转移剂如双环氧乙烷、哑嗪 (oxaziridine) 或哑嗪鎓 (oxaziridinium) 来完成。作为选择, 还可以使用预形成的双环氧乙烷、哑嗪和哑嗪鎓。

[0124] 位于根据本发明使用的合适的助漂化合物之列的是具有的净电荷为约+3～约-3的阳离子亚胺、两性离子亚胺、阴离子亚胺和/或聚离子亚胺，以及它们的混合物。本发明的这些亚胺助漂化合物包括通用结构如下的那些化合物：

[0125]



[0126] 其中R¹～R⁴可以为氢或者未取代或取代的选自苯基、芳基、杂环基、烷基和环烷基的基团。

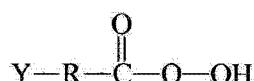
[0127] 优选的助漂化合物是两性离子漂白促进剂，其描述在美国专利5,576,282和5,718,614中。其它助漂化合物包括美国专利5,360,569、5,442,066、5,478,357、5,370,826、5,482,515、5,550,256；和WO 95/13351、WO 95/13352和WO 95/13353中描述的阳离子漂白促进剂。

[0128] 过氧源是本领域中公知的，本发明中采用的过氧源可包括这些公知来源的任一种，包括过氧化合物以及在使用者的使用条件下在原位提供有效量的过氧的化合物。过氧源可包括过氧化氢源，通过过氧化氢源与漂白活化剂的反应原位形成过酸阴离子，预形成的过酸化合物或合适的过氧源的混合物。当然，本领域的技术人员将认识到可以使用其它过氧源而不会脱离本发明的范围。助漂化合物存在时优选在本发明的漂白体系中结合过氧源使用。

[0129] (e) 预形成的过酸—同样合适用作漂白剂的是预形成的过酸。本文使用的预形成的过酸化合物是任何方便的化合物，其具有稳定性，并且在使用者的使用条件下提供有效量的过酸或过酸阴离子。预形成的过酸化合物可选自过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚氨基酸及其盐、过氧单硫酸及其盐及它们的混合物。在Miracle等人的美国专利5,576,282中描述了这些化合物的例子。

[0130] 一类合适的有机过氧羧酸具有下列通式：

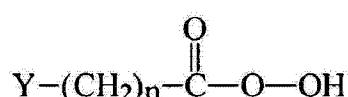
[0131]



[0132] 其中R是含有1～约22个碳原子的亚烃基或取代亚烃基，或者亚苯基或取代亚苯基，Y是氢、卤素、烷基、芳基、-C(O)OH或-C(O)OOH。

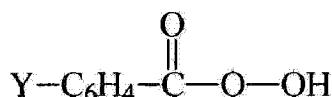
[0133] 适用于本发明的有机过氧酸可包含一个或两个过氧基团，并且可以是脂肪族或芳香族。有机过氧羧酸是脂肪族酸时，未取代的过酸具有以下通式：

[0134]



[0135] 其中，Y例如可以是H、CH₃、CH₂Cl、C(O)OH或C(O)OOH；n是0～20的整数。有机过氧羧酸是芳香族酸时，未取代的过酸具有以下通式：

[0136]



- [0137] 其中 Y 例如可以是氢、烷基、烷基卤素、卤素、C(0)OH 或 C(0)OOH。
- [0138] 本文可用的典型的单过氧酸包括烷基和芳基过氧酸，例如：
- [0139] (i) 过氧苯甲酸和环取代的过氧苯甲酸，如过氧- α -萘酸、单过氧邻苯二甲酸（镁盐六水合物）和邻羧基苯甲酰氨基过氧己酸（钠盐）；
- [0140] (ii) 脂肪族单过氧酸、取代的脂肪族单过氧酸和芳基烷基单过氧酸，如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、N-壬酰基氨基过氧己酸 (NAPCA)、N,N-(3-辛基琥珀酰基)氨基过氧己酸 (SAPA) 和 N,N-邻苯二甲酰基氨基过氧己酸 (PAP)；
- [0141] (iii) 氨基过氧酸，如过氧琥珀酸 (NAPSA) 或过氧己二酸 (NAPAA) 的单壬基酰胺。
- [0142] 本文可用的典型的二过氧酸包括烷基二过氧酸和芳基二过氧酸，如：
- [0143] (i) 1,12-二过氧十二烷二酸；
- [0144] (ii) 1,9-二过氧壬二酸；
- [0145] (iii) 二过氧十三烷二酸、二过氧癸二酸和二过氧间苯二甲酸；
- [0146] (iv) 2-癸基过氧丁烷-1,4-二酸；
- [0147] (v) 4,4'-磺酰基双过氧苯甲酸。
- [0148] 这样的漂白剂公开在下列文献中：Hartman 的美国专利 4,483,781 和 Burns 等人的美国专利 4,634,551；Banks 等人的欧洲专利申请 0,133,354 和 Chung 等人的美国专利 4,412,934。来源还包括 Burns 等人的美国专利 4,634,551 中描述的 6-壬基氨基-6-氧过氧己酸。由 E. I. DuPont de Nemours of Wilmington, DE 商业制造的诸如例如 OXONE 等过硫酸盐化合物也可用作过氧单硫酸的合适来源。PAP 例如公开在美国专利 5,487,818；5,310,934；5,246,620；5,279,757 和 5,132,431 中。
- [0149] (f) 光致漂白剂 - 用于处理本发明的组合物的合适的光致漂白剂包括但不限于美国专利 4,217,105 和 5,916,481 中描述的光致漂白剂。
- [0150] (g) 酶漂白 - 酶体系可以用作漂白剂。过氧化氢还可以通过在洗涤和 / 或漂洗操作的开始或过程中加入能够产生过氧化氢的酶体系（即，酶和所应用的底物）而存在。1991 年 10 月 9 日提交的 EP 专利申请 91202655.6 中公开了这样的酶体系。
- [0151] 本发明的组合物和方法可利用另一种漂白体系，如臭氧、二氧化氯等。采用臭氧进行的漂白可通过将臭氧含量为约 20g/m³～约 300g/m³ 的含臭氧气体引入待与织物接触的溶液中而完成。溶液中的气液比维持在约 1:2.5～约 1:6。美国专利 5,346,588 描述了使用臭氧作为传统漂白体系的替代物的方法，并通过引用在此引入。
- [0152] 本发明的洗涤剂组合物还可包含任意数目的其它任选组分。这些组分包括传统的衣物洗涤剂组合物成分，如非着色染料、洗涤剂增效助剂、酶、酶稳定剂（如丙二醇、硼酸和 / 或硼砂）、抑泡剂、污物悬浮剂、污物隔离剂、其它织物护理受益剂、pH 调节剂、螯合剂、蒙脱石粘土、溶剂、助水溶物和相稳定剂、结构化剂、染料转移抑制剂、乳浊剂、荧光增白剂、香料和着色剂。各种任选的洗涤剂组合物组分如果存在于本文的组合物中则应当以传统采用的以产生它们对于组合物或洗衣操作的理想作用的浓度使用。该任选洗涤剂组合物组分的总量常常为组合物的约 0.01 重量 %～约 50 重量 %，更优选约 0.1 重量 %～约 30 重量 %。
- [0153] 液体洗涤剂组合物采用已经结合了组合物的常规液体成分（如液体醇乙氧基化

物非离子物质、水性液体载体和任何其它普通的液体任选组分)的表面活性剂、荧光增白剂和某些任选的其它组分的水溶液或均匀分散液或悬浮液的形式,其中这些组分中一部分通常可以是固体形式。这样的溶液、分散液或悬浮液具有可以接受的相稳定性,典型地具有约 100cps ~ 约 600cps、更优选约 150cps ~ 约 400cps 的粘度。为本发明的目的,粘度以使用 #21 锥子的 Brookfield LVDV-II+ 粘度计装置测定。

[0154] 本文的液体洗涤剂组合物可通过以任何方便的顺序组合其成分,并通过混合(如搅拌)所得到的成分组合以形成相稳定的液体洗涤剂组合物而制备。在用于制备该组合物的优选方法中,形成的液体基质包含至少是主要部分、优选基本上为全部的液体成分,如非离子表面活性剂、非表面活性液体载体和其它任选的液体成分,且通过对该液体组合进行剪切搅拌而充分混合这些液体成分。例如,通常可采用以机械搅拌机进行的快速搅拌。维持剪切搅拌的同时,可以添加基本上所有的任何阴离子表面活性剂和固体形式的组分。混合物的搅拌持续进行,并且在必要时可在该点上增大以形成液相中的不溶固相颗粒的溶液或均匀的分散液。部分或全部的固体形式的材料加入该搅拌混合物中之后,混入任何待被引入的酶材料的颗粒,如酶的小球。作为以上描述的组合物制备过程的变更形式,一种或更多种的固体成分可以作为与较少部分的一种或更多种液体成分预混的颗粒的溶液或浆液加入搅拌混合物中。加入全部组合物成分之后,混合物的搅拌进行足以形成具有所需粘度和相稳定性特征的组合物的一段时间。搅拌的时间常常为约 30 分钟 ~ 60 分钟。

[0155] 在形成液体洗涤剂组合物的可选实施方式中,首先将荧光增白剂与一种或多种液体组分结合形成荧光增白剂预混物,将该荧光增白剂预混物添加至含大部分(例如大于衣物洗涤剂组合物组分余量的 50wt%,更具体而言大于其 70wt%,仍更具体而言,大于其 90wt%)的组合物制剂中。例如,在上述方法中,在组分添加的最后阶段添加荧光增白剂预混物和酶组分。在进一步的实施方式中,荧光增白剂在添加至洗涤剂组合物中之前被包囊,将包囊的荧光增白剂悬浮于结构性液体(structured liquid)中,并将该悬浮液添加至含有大部分的衣物洗涤剂组合物组分余量的组合物制剂中。

[0156] 如上所述,洗涤剂组合物可为固体形式。合适的固体形式包括片剂和颗粒形式,例如,粒状颗粒或薄片。用于形成这种固体形式的洗涤剂组合物的多种技术在本领域中是公知的,并且可在本文中使用。在一个实施方式中,例如当化合物是粒状颗粒形式时,荧光增白剂以颗粒形式提供,任选地包括衣物洗涤剂组合物的其它但非全部组分。荧光增白剂颗粒与含有衣物洗涤剂组合物的余量组分的一种或多种其它颗粒组合。此外,荧光增白剂,任选包括衣物洗涤剂组合物的其它但并非全部组分,能够以包囊形式提供,而且该荧光增白剂包囊与含大部分的衣物洗涤剂组合物组分余量的颗粒相结合。

[0157] 如前所述般制备的本发明的组合物可用于形成在织物洗涤中使用的水性洗涤溶液。通常,将有效量的这种组合物添加到水中,优选在常规的织物自动洗衣机中,形成这种水性洗涤溶液。然后将如此形成的水性洗涤溶液优选在搅拌下与要用其洗涤的织物接触。被添加到水中形成水性洗涤溶液的有效量的本文的液体洗涤剂组合物可包括足以在水性洗涤溶液中形成了约 500 ~ 7,000ppm 的组合物的量。更优选,在水性洗涤溶液中将提供约 1,000 ~ 3,000ppm 的本文的洗涤剂组合物。

[0158] 织物护理组合物 / 在漂洗时添加的织物柔软组合物

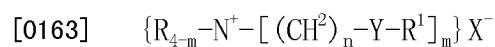
[0159] 在另一个特定实施方式中,本发明的荧光增白剂可被包含在织物护理组合物中。

织物护理组合物可由至少一种荧光增白剂和在漂洗时添加的织物柔软组合物（“RAFS”；也称为在漂洗时添加的织物调节组合物）。典型的在漂洗时添加的柔软组合物的例子可在于 2004 年 10 月 8 日提交的美国临时专利申请 60/687582 中找到。在漂洗时添加的织物柔软组合物可包括约 1wt% 到约 90wt% 的 FSA，更优选约 5wt% 到约 50wt% 的 FSA。荧光增白剂可以约 0.5ppb 至约 50ppm 更优选约 0.5ppm 至约 30ppm 的量存在于漂洗时添加的织物柔软组合物中。

[0160] 在本发明的一个实施方式中，织物柔软活性物（下文称为“FSA”）是适合在漂洗步骤中柔软织物的季铵化合物。在一个实施方式中，FSA 由脂肪酸与氨基醇之间得到单、二和（在一个实施方式中）三酯化合物的反应产物形成。在另一个实施方式中，FSA 包括一种或多种柔软剂季铵化合物，诸如但不限于单烷基季铵化合物、二酰胺基季铵化合物和二酯季铵化合物或它们的组合。

[0161] 在本发明的一个方面中，FSA 包含二酯季铵化合物（以下称“DQA”）组合物。在本发明的某些实施方式中，DQA 化合物成分还包括二氨基 FSA 和具有混合的氨基键和酯键以及前述的二酯键的 FSA 的描述，本文均称为 DQA。

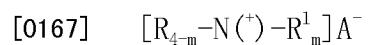
[0162] 合适用作本发明的 CFSC 中的 FSA 的第一种类型的 DQA（“DQA(1)”）包括含下式的化合物：



[0164] 其中各个 R 取代基是氢、短链 C₁ ~ C₆（优选 C₁ ~ C₃）烷基或羟烷基（如甲基（最优先）、乙基、丙基、羟乙基等）、聚(C₂-C₃ 烷氧基)（优选聚乙氧基）、苄基或其混合物；各个 m 为 2 或 3；各个 n 为 1 ~ 约 4，优选 2；各个 Y 是 —O—(O)C—、—C(O)—O—、—NR—C(O)—或—C(O)—NR—，可以接受各个 Y 相同或不同；各 R¹ 中的碳的总和（当 Y 是 —O—(O)C— 或 —NR—C(O)— 时该总和加一）为 C₁₂ ~ C₂₂，优选 C₁₄ ~ C₂₀，且各个 R¹ 是烃基或取代烃基；可以接受 R¹ 为不饱和或饱和的、及支化的或线性的，优选为线性；可以接受各 R¹ 为相同或不同的，并优选为相同；X⁻ 可以是任何软化剂相容性阴离子，优选氯根、溴根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、硫酸根、磷酸根和硝酸根，更优选氯根或甲基硫酸根。优选的 DQA 化合物通常由诸如 MDEA（甲基二乙醇胺）和 TEA（三乙醇胺）等烷醇胺与脂肪酸反应制得。一些通常得自该反应的物质包括 N,N-二(酰基-乙氧基)-N,N-二甲基氯化铵或 N,N-二(酰基-乙氧基)-N,N-甲基羟乙基甲基硫酸铵，其中酰基来自动物脂肪，不饱和的且多不饱和的脂肪酸，如牛脂、硬化牛脂、油酸，和 / 或部分氢化的脂肪酸，来自植物油和 / 或部分氢化的植物油，如菜籽油、红花油、花生油、向日葵油、玉米油、大豆油、妥尔油、米糠油、棕榈油等。

[0165] 合适的脂肪酸的非限制性例子列于美国专利 5,759,990 中第 4 栏，第 45-66 行。在一个实施方式中，FSA 包含除 DQA(1) 或 DQA 之外的其它活性剂。在另一个实施方式中，FSA 仅包含 DQA(1) 或 DQA，不含或基本上不含任何其它季铵化合物或其它活性剂。在又一个实施方式中，FSA 包含用于制造 DQA 的前体胺。

[0166] 在本发明的另一个方面中，FSA 包含确定为 DTTMAC 的化合物，其包括下式：



[0168] 其中各个 m 为 2 或 3；各个 R¹ 为 C₆ ~ C₂₂（优选 C₁₄ ~ C₂₀，但不多于一个为小于约 C₁₂ 且余者为至少约 C₁₆）的烃基或取代烃基取代基，优选 C₁₀ ~ C₂₀ 烷基或烯基（不饱和的烷基，

包括多不饱和烷基,有时也称为“亚烃基”),最优先 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基或烯基,其是支化的或非支化的。在一个实施方式中,FSA 的碘值(IV)为约 1 ~ 70;各个 R 为 H 或短链 $C_1 \sim C_6$ (优先 $C_1 \sim C_3$) 烷基或羟烷基,如甲基(最优先)、乙基、丙基、羟乙基等、苄基或 $(R^2O)_{2-4}H$ (其中各个 R^2 是 C_1-C_6 亚烃基); A^- 为软化剂相容性阴离子,优先氯根、溴根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、硫酸根、磷酸根或硝酸根;更优先氯根或甲基硫酸根。

[0169] 这些 FSA 的例子包括二烷基二甲基铵盐和二亚烃基二甲基铵盐,如二牛脂基甲基铵和二牛脂基二甲基甲基硫酸铵。可用于本发明的市售二亚烃基二甲基铵盐的例子是可由 Degussa 分别以商标名 Adogen® 442 和 Adogen® 470 得到的二氢化牛脂基二甲基氯化铵和二牛基二甲基氯化铵。在一个实施方式中,FSA 包含除 DTTMAC 之外的其它活性剂,在又一个实施方式中,FSA 仅包含 DTTMAC 的化合物,不含或基本上不含任何其它季铵化合物或其它活性剂。

[0170] 在一个实施方式中,FSA 包括在下述文献中描述的 FSA:2004 年 10 月 14 日公开的 Corona 等人的美国专利申请公开 2004/0204337 A1 中第 30-79 段。在另一个实施方式中,FSA 是在 2005 年 11 月 18 日公开的 Smith 等人的美国专利申请公开 2004/0229769 A1 中第 26-31 段或美国专利 6,494,920 中第 1 栏第 51 行以及下列等等详述“esterquat”中描述的 FSA 或季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐。

[0171] 在一个实施方式中,FSA 选自下列物质中的至少一种:二牛脂酰基乙氧基二甲基氯化铵、二氢化牛脂酰基乙氧基二甲基氯化铵、二牛脂基二甲基氯化铵、二牛脂酰基乙氧基二甲基甲基硫酸铵、二氢化牛脂酰基乙氧基二甲基氯化铵、二氢化牛脂酰基乙氧基二甲基氯化铵或它们的组合。

[0172] 在一个实施方式中,FSA 还可包括含有酰胺的化合物成分。包括二酰胺的化合物的例子可包括但不限于甲基-双(牛脂基氨基乙基)-2-羟乙基甲基硫酸铵(可由 Degussa 以商标名 Varisoft 110 和 Varisoft 222 得到)。含有酰胺-酯的化合物的例子是 N-[3-(硬脂酰基氨基)丙基]-N-[2-(硬脂酰基)乙氧基]乙基]-N-甲胺。

[0173] 本发明的另一个具体实施方式提供还包含阳离子淀粉的漂洗添加用织物软化组合物。在 US 2004/0204337 A1 中公开了阳离子淀粉。在一个实施方式中,漂洗添加用织物软化组合物包含织物软化组合物的约 0.1 重量% ~ 约 7 重量% 的阳离子淀粉。在一个实施方式中,阳离子淀粉是来自 National Starch 的 HCP401。

[0174] 合适的洗衣护理组分

[0175] 尽管对于本发明的目的并非必要,以下描述的洗衣护理组分的非限制性名单仍适用于洗衣护理组合物,并且可以理想地结合在本发明的某些实施方式中,例如用以辅助或增强用于处理待清洁基底的性能,或者对于采用香料、着色剂、染料等的情况修饰组合物的美感性。应当理解这样的组分是前述用于任何具体实施方式的成分之外的组分。这种辅助物的总量为衣物护理组合物的约 0.1 重量% ~ 约 50 重量%,甚至约 1 重量% ~ 约 30 重量%。

[0176] 这些其它成分的精确性质及其混合量取决于组合物的物理形式和将使用其的操作的性质。合适的洗衣护理组分包括但不限于聚合物例如阳离子聚合物、表面活性剂、增效助剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化材料、漂白活化剂、聚合分散剂、粘土污物去除剂 / 抗再沉淀剂、增白剂、抑泡剂、染料、其它香料和香料输送体系、结构增弹剂、织物软化剂、载体、助水溶物、加工助剂和 / 或颜料。除了以下公开的,这类

其它辅助物的合适例子及其使用水平可在均以引用的方式引入的美国专利 5,576,282、6,306,812B1 和 6,326,348B1 中找到。

[0177] 如上所述,洗衣护理组分对于申请人的衣物护理组合物并非必需。因此,申请人的组合物的某些实施方式不包含一种或更多种下列辅助材料:漂白活化剂、表面活性剂、增效助剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化金属络合物、聚合分散剂、粘土和污物去除剂 / 抗再沉淀剂、增白剂、抑泡剂、染料、其它香料和香料输送体系、结构增弹剂、织物软化剂、载体、助水溶物、加工助剂和 / 或颜料。然而,当存在一种或更多种辅助物时,这样的一种或更多种辅助物可以如下详述地存在:

[0178] 表面活性剂-根据本发明的组合物可包含表面活性剂或表面活性剂体系,其中表面活性剂可选自非离子和 / 或阴离子和 / 或阳离子表面活性剂和 / 或两性和 / 或两性离子和 / 或半极性非离子表面活性剂。表面活性剂通常以清洁组合物的约 0.1 重量 %,约 1 重量 %,甚或约 5 重量 % 至约清洁组合物的约 99.9 重量 %,约 80 重量 %,约 35 重量 %,甚或约 30 重量 % 的水平存在。

[0179] 增效助剂-本发明的组合物可包含一种或更多种洗涤剂增效助剂或增效助剂体系。存在时,组合物通常包含至少约 1 重量 % 的增效助剂,或约 5 重量 % 或 10 重量 % 至约 80 重量 %、50 重量 % 或甚至 30 重量 % 的所述增效助剂。增效助剂包括但不限于多磷酸的碱金属、铵盐和烷醇铵盐、碱金属的硅酸盐、碱土金属和碱金属的碳酸盐、硅铝酸盐增效助剂、聚羧酸盐化合物、酰羟基聚羧酸盐、马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物、1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧甲基-氨基丁二酸、诸如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸等多乙酸的各种碱金属、铵和取代的铵盐,以及聚羧酸盐如苯六甲酸、琥珀酸、氨基丁二酸、聚马来酸、苯 1,3,5-三羧酸、羧甲基氨基丁二酸及其可溶盐。

[0180] 螯合剂-本文的组合物还可任选地包含一种或更多种铜、铁和 / 或锰的螯合剂。使用时,螯合剂通常占本文的组合物的约 0.1 重量 % 至约 15 重量 %,乃至本文的组合物的约 3.0 重量 % 至约 15 重量 %。

[0181] 染料转移抑制剂-本发明的组合物还可包含一种或更多种染料转移抑制剂。合适的聚合染料转移抑制剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N- 氧化物聚合物、N- 乙烯基吡咯烷酮和 N- 乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基咪唑烷酮和聚乙烯基咪唑或其混合物。染料转移抑制剂存在于本文的组合物中时,其以清洁组合物的约 0.0001 重量 %,约 0.01 重量 %,约 0.05 重量 % 至清洁组合物的约 10 重量 %,约 2 重量 %,乃至约 1 重量 % 的水平存在。

[0182] 分散剂-本发明的组合物还可包含分散剂。合适的水溶性有机材料是均聚酸或共聚酸或它们的盐,其中聚羧酸可包含至少两个通过不超过两个碳原子彼此分离的羧基。

[0183] 酶-组合物可包含一种或更多种提供清洁性能和 / 或织物护理益处的洗涤剂酶。合适的酶的例子包括但不限于半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂肪氧化酶、木质酶、支链淀粉酶、丹宁酶、戊聚糖酶、malanase、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶,或它们的混合物。典型的组合是常规适用的酶如蛋白酶、脂肪酶、角质酶和 / 或纤维素酶与淀粉酶的混合物。

[0184] 酶稳定剂-用于组合物如洗涤剂的酶可以通过各种技术稳定。本文采用的酶可以通过在最终的组合物中存在水溶性的钙和 / 或镁离子源而稳定,该最终组合物将所述离子

提供给酶。

[0185] 催化金属络合物 - 申请人的组合物可包含催化金属络合物。含金属的漂白催化剂的一种类型是包含具有限定的漂白催化活性的过渡金属阳离子（例如铜、铁、钛、钌、钨、钼或锰阳离子）、具有很少或不具有漂白催化活性的辅助金属阳离子（例如锌或铝阳离子）和具有对催化及辅助金属阳离子的限定的稳定常数的多价螯合剂（特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四（亚甲基膦酸）及其水溶性盐）的催化剂体系。这些催化剂公开在 Bragg 的美国专利 4,430,243 中。

[0186] 必要时，本文的组合物可由锰化合物催化。这样的化合物及其使用水平是本领域中公知的，例如包括美国专利 5,576,282 中公开的锰类催化剂。

[0187] 用于本文的钴漂白催化剂是已知的，例如描述在美国专利 5,597,936 和 5,595,967 中。这样的钴催化剂易于通过已知步骤制备，例如美国专利 5,597,936 和 5,595,967 中所教导的。

[0188] 本文的组合物还可合适地包含大多环刚性配体（缩写为“MRL”）的过渡金属络合物。作为实际事物且并非通过限制性方式，本文的组合物和清洁方法可被调整以在水性洗涤介质中提供大约至少每亿分之一的有益剂 MRL 种类，并在洗涤液中提供约 0.005ppm ~ 约 25ppm，约 0.05ppm ~ 约 10ppm，乃至约 0.1ppm ~ 约 5ppm 的 MRL。

[0189] 本过渡金属漂白催化剂中的优选过渡金属包括锰、铁和铬。本文优选的 MRL 是特殊类型的交叉交联的超刚性配体，如 5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环 [6.6.2] 十六烷。

[0190] 合适的过渡金属 MRL 易于通过已知步骤制备，例如在 WO00/32601 和美国专利 6,225,464 中所教导的。

[0191] 下述实施例进一步阐述了上述主题，但是当让其不应解释为以任何发生限定其范围。

[0192] 实施例

[0193] 下述实施例显示了根据本发明的胶囊的制备。例如诸如图 4 所述的三喷嘴共挤出装置制备胶囊。利用不同流体形成凝胶的芯、中间层和壳层。将含有形成胶囊芯的组分的流体 1 经第一喷嘴 410 泵送。将含有形成中间层的组分的流体 2 经第一喷嘴 420 泵送。将含有形成壳层的组分的流体 3 经第一喷嘴 430 泵送。用于制备各实施例中的胶囊的流体组成在下面更详细描述。将三种流体同时经其各自喷嘴泵送，使得从喷嘴 410 流出的一滴或多滴流体 1 被从喷嘴 420 流出的流体 2 的液滴包裹，该流体 2 的液滴进一步被从喷嘴 430 流出的流体 3 的液滴包裹。使所得的各“复合”液滴（其之后会形成胶囊）生长，直至由于其发展的重量使其自身与喷嘴分离。然后将这些液滴收集在冷油浴（例如，玉米油或植物油）中，其中流体 3 的组分固化形成胶囊的壳层。然后收集所得胶囊并清洗。

[0194] 实施例 1

[0195] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言，流体 1 是 50wt% Liquitint® Violet DD（得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC）水溶液。流体 2 是含有约 2wt% 疏水性火成二氧化硅颗粒（即，CAB-O-SIL® TS-720 火成二氧化硅）的硅油（即，Dow Corning® 200 Fluid 500cSt）。流体 3 是 3wt% 琼脂水溶液。

[0196] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴, 将流体 3 加热并在大于约 60℃的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置, 并在保持在约 0 ~ 10℃的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚, 形成根据本发明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶(琼脂糖)壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。收集和清洗后, 将所得的一些胶囊置于液体衣物洗涤剂(即, 来自 The Procter&Gamble Company 的 Tide® 衣物洗涤剂)中。胶囊在添加至液体衣物洗涤剂中时没有爆裂或泄露且数月内保持稳定(即, 没有爆裂或泄露)。

[0197] 实施例 2

[0198] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言, 流体 1 是 50wt% Liquitint® Violet DD(得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC) 水溶液。流体 2 是含有约 2wt% 疏水性二氧化硅颗粒(即, 来自 Degussa 的 Aerosil® 816R 二氧化硅)的硅油(即, Dow Corning® 200 Fluid 1,000 cSt)。流体 3 是 3wt% 琼脂水溶液。

[0199] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴, 将流体 3 加热并在大于约 60℃的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置, 并在保持在约 0 ~ 10℃的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚, 形成根据本发明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶(琼脂糖)壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。收集和清洗后, 将所得的一些胶囊置于液体衣物洗涤剂(即, 来自 The Procter&Gamble Company 的 Tide® 衣物洗涤剂)中。胶囊在添加至液体衣物洗涤剂中时没有爆裂或泄露且数月内保持稳定(即, 没有爆裂或泄露)。

[0200] 实施例 3

[0201] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言, 流体 1 是 50wt% 的 Liquitint® Violet DD(得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC) 水溶液。流体 2 是含有约 3wt% 疏水性二氧化硅颗粒(即, 来自 Degussa 的 Aerosil® 816R 二氧化硅)的硅油(即, Dow Corning® 200 Fluid 500cSt)。流体 3 是 3wt% 琼脂水溶液。

[0202] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴, 将流体 3 加热并在大于约 60℃的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置, 并在保持在约 0 ~ 10℃的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚, 形成根据本发明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶(琼脂糖)壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。

[0203] 实施例 4

[0204] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言, 流体 1 是 50wt% 的 Liquitint® Violet DD(得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC) 水溶液。流体 2 是含有约 4wt% 疏水性二氧化硅颗粒(即, 来自 Degussa 的 Aerosil® 816R 二氧化硅)的硅油(即, Dow Corning® 200 Fluid 500 cSt)。流体 3 是 3wt% 琼脂水溶液。

[0205] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴, 将流体 3 加热并在大于约 60℃的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置, 并在保持在约 0 ~ 10℃的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚, 形成根据本发

明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶（琼脂糖）壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。

[0206] 实施例 5

[0207] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言，流体 1 是 50wt% 的 Liquitint® Violet DD（得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC）水溶液。流体 2 是含有约 2wt% 疏水性二氧化硅颗粒（即，来自 Degussa 的 Aerosil® 816R 二氧化硅）的硅油（即，Dow Corning® 200 Fluid 1,000cSt）。流体 3 是含有约 2wt% 琼脂、约 1wt% 聚丙烯酸钠（高吸水性聚合物）和约 10wt% 氯化钠的水溶液。

[0208] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴，将流体 3 加热并在大于约 60°C 的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置，并在保持在约 0 ~ 10°C 的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚，形成根据本发明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶（琼脂糖）壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。收集和清洗后，将所得的一些胶囊置于液体衣物洗涤剂（即，来自 The Procter&Gamble Company 的 Tide® 衣物洗涤剂）中。胶囊在添加至液体衣物洗涤剂中时没有爆裂或泄露。然而，一旦用水稀释该含胶囊的液体衣物洗涤剂，水量类似于家庭洗涤条件下遇到的水量，胶囊即爆裂并将聚合着色剂释放到水中。

[0209] 实施例 6

[0210] 该实施例显示了根据本发明具有含聚合着色剂的芯的胶囊的制备。具体而言，流体 1 是 50wt% 的 Liquitint® Violet DD（得自 Milliken&Company, Spartanburg, SC）水溶液。流体 2 是含有约 2wt% 疏水性二氧化硅颗粒（即，来自 Degussa 的 Aerosil® 816R 二氧化硅）的硅油（即，Dow Corning® 200 Fluid 1,000 cSt）。流体 3 是含有约 3wt% 琼脂、约 2wt% 聚丙烯酸钠（高吸水性聚合物）和约 10wt% 氯化钠的水溶液。

[0211] 将流体 1 和 2 在室温下递送至其各自喷嘴，将流体 3 加热并在大于约 60°C 的温度下递送至喷嘴。使流体经过上述三喷嘴共挤出装置，并在保持在约 0 ~ 10°C 的冷玉米油中收集从装置流出的液滴。流体 3 的组分几乎在接触冷玉米油的瞬间即凝聚，形成根据本发明的胶囊。胶囊含有至少一个由包裹在固体水凝胶（琼脂糖）壳层中的硅酮中间层围绕的聚合着色剂芯。收集和清洗后，将所得的一些胶囊置于液体衣物洗涤剂（即，来自 The Procter&Gamble Company 的 Tide® 衣物洗涤剂）中。胶囊在添加至液体衣物洗涤剂中时没有爆裂或泄露。然而，一旦用水稀释该含胶囊的液体衣物洗涤剂，水量类似于家庭洗涤条件下遇到的水量，胶囊即爆裂并将聚合着色剂释放到水中。

[0212] 本文所引用的所有参考文献，包括公开出版物、专利申请和专利，均通过引用并入本文，其程度如同每篇文献被单独和具体指令通过引用并入并且以其整体在本文中阐述一样。

[0213] 除非在本文中另外指明或者在上下文中明确矛盾，在描述本申请主题的上下文中（尤其是在后面的权利要求的上下文中）所用的术语“一 / 一个 / 一种”和“该 / 所述”以及类似涉及词汇应被解释为涵盖单数和复数。除非另外标明，术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应被理解为开放式术语（即，表示“包括但不限于”）。除非在本文中另外指明，本文中对数值范围的阐述仅意图用作独立地指代落入该范围内的每个独立值的简写方法，

且每个独立值均包含在说明书中,如同其在本文中被独立述及一样。除非在本文中另外指明或者在上下文中明确矛盾,本文中所述的所有方法可以任何合适的次序实施。除非另外要求,本文所提供的任何和所有例子或者示例性语言(例如,“诸如”)仅意图更好地解释申请的主题,并且不会对主题的范围作出限制。说明书中没有任何语言应被解释为表明任何未被要求的要素对本文所述主题的实施是重要的。

[0214] 在本文中描述了本申请主题的优选实施方式,包括发明人所致的实施所要求保护的主题的最佳模式。当阅读了前面的说明书之后,这些优选实施方式的变体对本领域技术人员来说可变得明显。发明人期望技术人员能恰当地采用这种变体,并且发明人预计本文所述主题可用不同于本文中所具体描述的其它方式实施。因此,本公开内容包含适用法律所允许的本文所附权利要求中所述主题的所有修改和等价形式。另外,除非在本文中另外指明或者在上下文中明确矛盾,其所有可能变体中的上述元素的任何组合也被涵盖在本公开内容中。

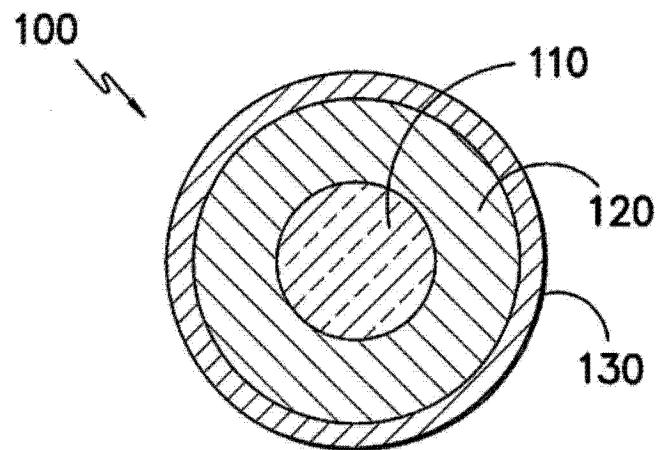


图 1

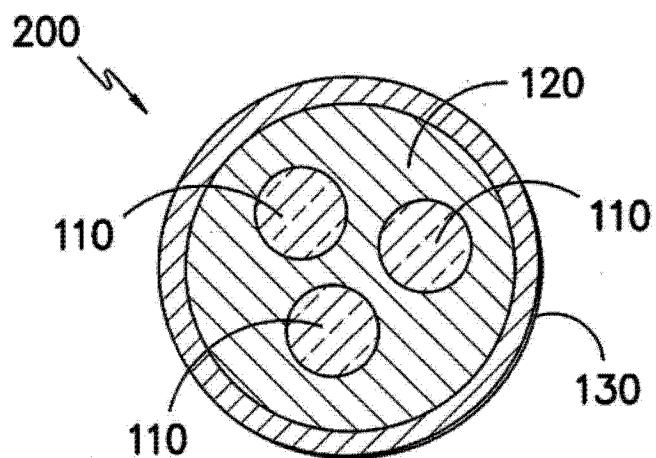


图 2

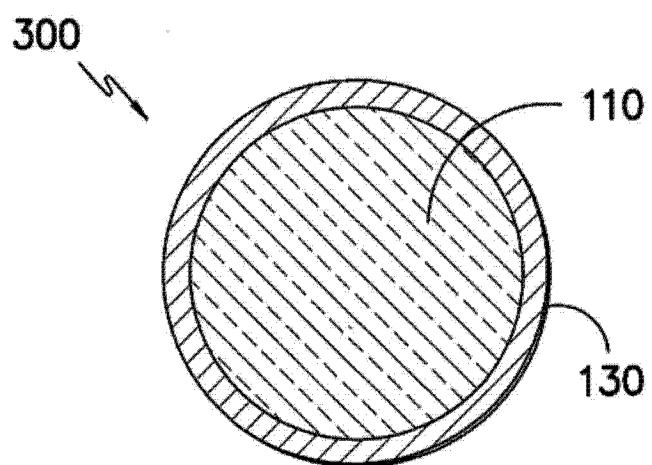


图 3

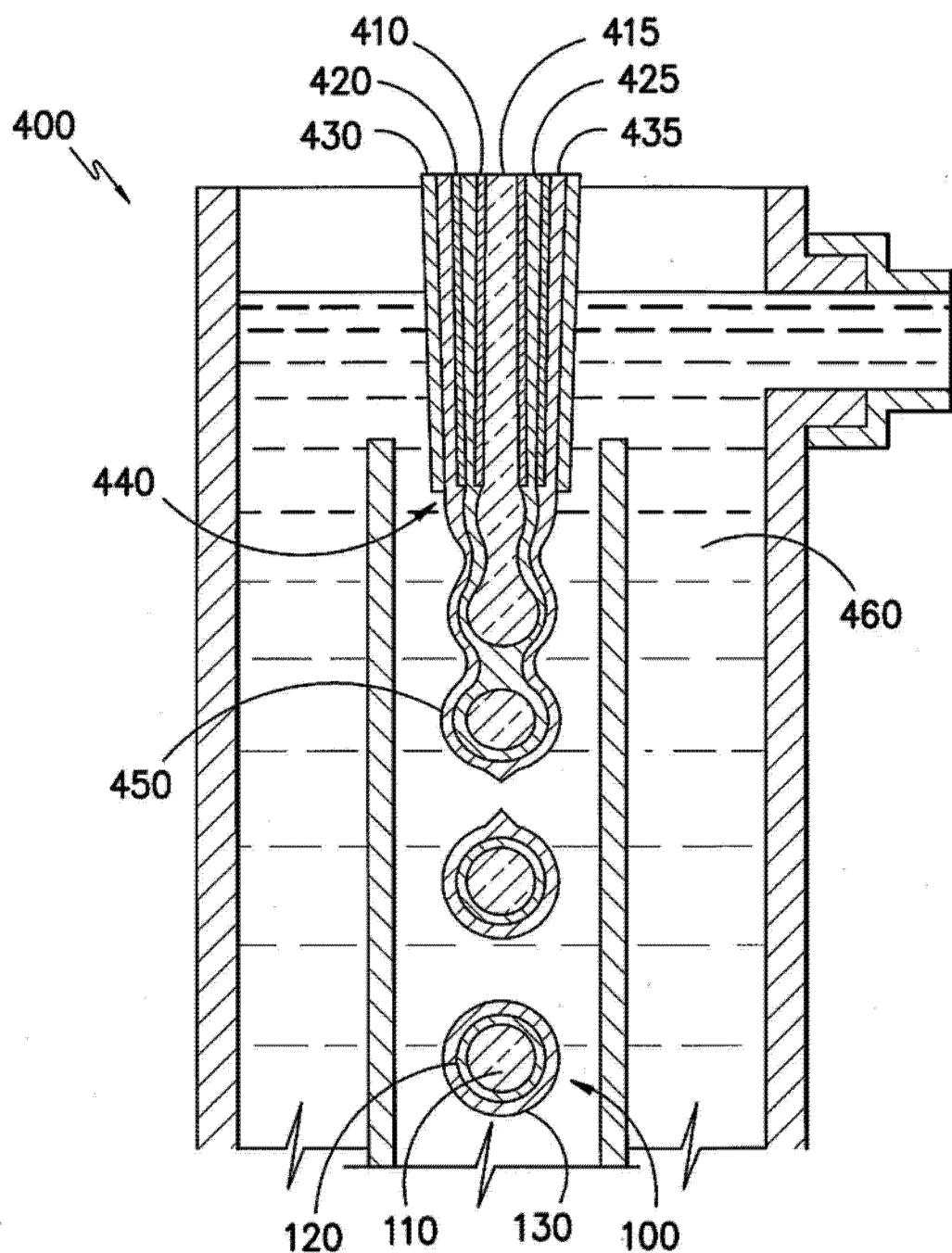


图 4