

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 8/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480002846.3

[45] 授权公告日 2009年5月20日

[11] 授权公告号 CN 100488990C

[22] 申请日 2004.1.22

[21] 申请号 200480002846.3

[30] 优先权

[32] 2003.1.29 [33] EP [31] 03001871.7

[86] 国际申请 PCT/IB2004/000200 2004.1.22

[87] 国际公布 WO2004/067584 英 2004.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.26

[73] 专利权人 弗门尼舍有限公司

地址 瑞士日内瓦

[72] 发明人 拉乌赛·瓦利 贾米拉·拉特雷什

[56] 参考文献

US 5856409 A 1999.1.5

WO 0179303 A1 2001.10.25

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
代理人 刘激扬

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高分子颗粒和香料输送系统

[57] 摘要

本发明公开了由球状单一疏水性聚合物形成的高分子微胶囊和毫微胶囊，其表面被化学官能化从而在其上包含亲水性部分。胶囊能够吸收香料且非强制性选择地涂覆有双亲共聚物。它们能够制备香料输送系统，它使发香材料缓释，同时提高了香味在基底上的实质性。

1.能够由如下方法得到的固体微颗粒或毫微颗粒,该方法包括步骤:

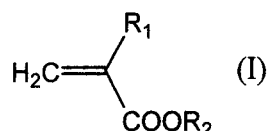
a)在搅拌下在介质中分散疏水性单体,在该介质中相应的聚合物是不溶的,所述介质包含引发剂、交联剂和至少一种稳定剂,从而提供悬浮液、分散体或微粒乳状液;

b)在 50-90°C 的温度下加热该悬浮液、分散体或微粒乳状液,从而引发聚合反应,产生高分子疏水性颗粒;

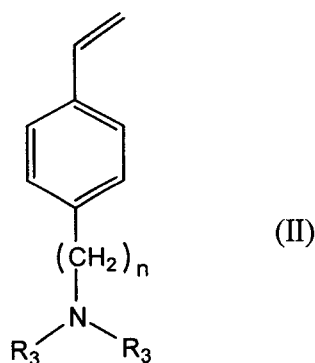
c)非强制性选择地使用过量有机溶剂以除去未反应单体; 和

d)加入能够化学改性高分子颗粒的化学试剂,从而将步骤 b)中形成的聚合物的颗粒表面处和非强制性选择地颗粒的部分芯部处的疏水性部分转变成亲水性部分,其中该化学试剂是能将酯部分转变成羧基部分的酸,或者该化学试剂是能将氨基部分季铵化为季铵部分的季铵化试剂。

2.根据权利要求 1 的微颗粒或毫微颗粒,特征在于步骤 a)中使用的单体选自由式(I)的酯和式(II)的苯乙烯衍生物构成的组:



其中 R₁ 是氢或含 1-6 个碳原子的烷基, R₂ 是含 1-8 个碳原子的线性或支化的烷基,



其中 n 是 0-3 的一个整数, R_3 是氢、甲基、乙基、丙基或异丙基。

3.根据权利要求 2 的微颗粒或毫微颗粒,特征在于步骤 a)中使用的单体是权利要求 2 中限定的式(I)的酯,步骤 d)中使用的化学试剂是能够将酯部分转变成羧基部分的酸。

4.根据权利要求 2 的微颗粒或毫微颗粒,特征在于步骤 a)中使用的单体是权利要求 2 中限定的式(II)的苯乙烯衍生物,步骤 d)中使用的化学试剂是季铵化试剂,能够将氨基部分季铵化成季铵部分。

5.根据权利要求 1 的微颗粒或毫微颗粒,特征在于步骤 a)中的疏水性单体与包含叔胺基的第二单体混合使用。

6.由球状单一交联疏水性聚合物形成的固体微颗粒或毫微颗粒,特征在于该聚合物已通过化学试剂被化学改性,从而在其表面处及非强制性选择地在其芯部处包含亲水性部分,其中该化学试剂是能将酯部分转变成羧基部分的酸,或者该化学试剂是能将氨基部分季铵化为季铵部分的季铵化试剂。

7.根据权利要求 6 的固体微颗粒或毫微颗粒,特征在于疏水性聚合物由聚酯组成,亲水性部分由羧基部分组成。

8.根据权利要求 6 的固体微颗粒或毫微颗粒,特征在于疏水性

聚合物由聚苯乙烯衍生物组成，亲水性部分由季铵部分组成。

9.能够由如下方法得到的香料输送系统，该方法包括：在权利要求1的固体微颗粒或毫微颗粒上添加过量的发香成分或组合物，从而用所述成分或组合物溶胀该颗粒。

10.根据权利要求9的香料输送系统，特征在于：相对于颗粒总重，溶胀的微颗粒包含最高达80wt%的发香成分或组合物。

11.一种包含根据权利要求6的固体颗粒的香料输送系统，特征在于：用发香成分或组合物溶胀所述颗粒。

12.根据权利要求11的香料输送系统，特征在于溶胀的颗粒包含吸附在其表面的共聚物。

13.一种香料组合物，包含根据权利要求9的输送系统，以及如今制备香料组合物时使用的其它发香成分、溶剂或助剂。

14.根据权利要求13的香料组合物，为香水或淡香水的形式。

15.一种已加香功能制品，形式为须后水，肥皂，沐浴液或淋浴液，香波或另一种护发产品，化妆品，除臭剂，空气清新剂，洗涤剂或织物柔软剂或家居用品，包含根据权利要求9的输送系统或根据权利要求13的香料组合物作为发香成分，以及功能成分基料。

16.根据权利要求15的已加香制品，形式是洗涤剂或软化剂，包含至少一种表面活性剂，特征在于颗粒在其表面带有电荷，该电荷与洗涤剂或软化剂的主表面活性剂的电荷相反。

高分子颗粒和香料输送系统

技术领域

本发明涉及香料领域。具体地它涉及由球状单一疏水性聚合物形成的高分子颗粒，该聚合物表面被化学官能化(functionalised)，从而该颗粒含有亲水性部分，因此适于吸收发香成分或组合物，以提供有效的香料输送系统。本发明的输送系统有利于在基底上持久散发挥发性气味特征。

背景技术

香料和调味业主要涉及已知不稳定和挥发性的成分。又称作“头香(top note)”的最易挥发性的发香材料产生香料的最初冲击和新鲜效果，它们在香料或已加香消费品的制造、储存和使用中首先失去。因此香料的成功不但在于其嗅觉特性，而且在于其稳定性，在消费品中同样如此。

现有技术中已经广泛地描述了包封技术并在很大程度上进行了应用，首先作为一种方法来改进挥发性和不稳定成分如香料或调味剂的稳定性，保护它们不受各种可能的侵害或老化过程例如氧化。

而且包封还是一种能够释放活性成分的手段，经或多或少的较长时间活性成分扩散出来，而不是瞬时的。换句话说，包封系统可以减缓活性成分的释放，因此它们适用于需要有受控释放的应用中，这是香料领域多种应用中的情形。事实上如上述，由于最易挥发性的香味或“头香”在消费者感觉中是最初的冲击，大

多数时间同时需要较少和较多挥发性香料缓慢释放。

最后包封体系还可以构成改进基底上分子实质性(substantivity)的手段,通过提供适于与特殊表面或基底化学或物理连接的体系而实现。

现有技术中已应用微包封和与特定材料例如环糊精的包合络合物来降低挥发性,提高稳定性,使发香成分具有缓释性。但当与含水介质接触时,环糊精基系统立即释放出香味,这限制了它们作为受控的释放系统的用途,特别是在包括含水介质中的应用,例如在洗涤剂中。

现有技术还公开了其它包封技术,例如包括喷雾干燥、凝聚或挤出。提供稳定的和产生活性成分例如香料的受控释放的系统的这些技术,并不构成适于改进发香成分从基底持续释放的体系。如今特别是在功能香料的领域,对于例如洗涤剂或织物柔软剂的应用,基底例如织物上香料的实质性构成了对于工业的最重要问题。

高分子载体材料上香料的吸收能够提高香料在基底上的实质性,这也是现有技术中特别是专利文献公开的主题。具体地在香料包封范围内已经描述了复合高分子载体的使用,以改善应用中香料在基底上的沉积。例如 US6,194,375 公开了其中吸收了香料的有机聚合物颗粒,其中含有游离羟基的聚合物附着在颗粒的外部。在洗涤剂应用中,后者聚合物用于在洗涤过程中促进颗粒从洗涤或漂清液的沉积。类似地 US6,329,057 描述的高分子颗粒包含疏水性有机基质和外部的自由阳离子基团以及另外的包含游离羟基的聚合物。但当在应用时利用在颗粒表面接枝的第二聚合物来改善香料的沉积时,后者体系不能够在很长的期间内同时进行香味的受控释放。

EP1146057 公开的高分子毫微颗粒包括嗅觉分子，它们被描述为在应用中产生预定的持续和受控的释放作用。所述毫微颗粒是通过半连续间歇聚合法制备的，该方法特征在于向含有乳化剂的第一引发剂水溶液中连续加入液体单体组分和香料。随后向反应混合物中加入第二和第三引发剂。该方法的缺点在于单体与发香成分的混合可能会导致未反应单体污染香料。而且在聚合过程中香料可以与自由基反应，因此发生降解。

从现有技术可以看出：该产业还需要在高分子包封领域进行改进，特别是还需要一种输送系统，同时有控制地释放包封的活性成分和在基底上有效沉积该活性成分，从而实现从这样的表面的持续散发。本发明提供一种解决现有技术中存在的问题的方案，通过提供新型的微颗粒或毫微颗粒，基于使用单一的其表面已被化学改性以能够有效吸收香料的聚合物。本发明的颗粒或胶囊在香料的使用和储藏过程中保护香料不受损害，当用于使功能消费品发香时，保护它不与来自基料的其它成分相互作用，延长包封的香料从基底的释放。而且本发明颗粒的制备方法避免了现有技术中的香料污染和老化的问题。

发明内容

因此，本发明首先涉及一种新型的固体的微颗粒或毫微颗粒，可以由以下方法得到，包括步骤：a)在搅拌下在介质中分散至少一种疏水性单体，在该介质中相应的聚合物是不溶的，所述介质包含引发剂、交联剂和至少一种稳定剂，从而形成悬浮液、分散体或微粒乳状液；b)在 50 - 90℃ 的温度将该悬浮液、分散体或微粒乳状液加热，从而引发聚合反应制备出球状的高分子疏水性颗粒；c)非强制性地使用过量有机溶剂以除去未反应的单体；和 d)加入能够化学改性该高分子颗粒

的化学试剂以将步骤 b)中形成的聚合物的颗粒表面处及非强制性选择地颗粒的部分芯部处的疏水性部分转变成亲水性部分。

换句话说，本发明颗粒由球状单一交联疏水性聚合物形成，用化学试剂将其化学改性，从而在其表面处及非强制性选择地在部分芯部处包含亲水性部分。

有利的是发香成分或组合物可以自发地吸收在本发明形成的微颗粒或毫微颗粒内，因此提供一种香料输送系统，这构成了本发明另一个目的。该输送系统可以应用于各种发香用品中，在精细香料以及在功能发香制品中，当应用于例如香波、洗涤剂或织物柔软剂时是特别有利的，其中输送系统在洗涤或漂清过程中能够缓慢释放香料，更具体地在使用时从基底持续散发挥发性头香。在该类应用中，本发明的体系允许香料沉积在不同基底上，而且一旦传递到这些基底上在很长的期间都可以被感觉到。

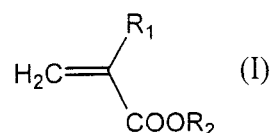
本发明的第一目的是由球状单一交联疏水性聚合物经化学改性而在其表面处及非强制性选择地在其芯部处含有亲水性部分而形成的固体微颗粒或毫微颗粒。如上所述，迄今为止的现有技术公开的系统是：将第一聚合物与第二聚合物混合，由第一聚合物形成的颗粒表面产生了特定的官能。当该系统使用至少表面改性的单一球状聚合物时，本发明较现有技术产生了重要的优点。该改性有利地使得颗粒能够吸收活性成分，从而提供一种手段来保护大量的这些成分，一般是发香成分或组合物。当颗粒被完全改性时，即在表面和聚合物芯部的全部，可以考虑亲水性药品的封装。

因此当本发明的胶囊充满发香成分或组合物时，便构成了对于成分或组合物的有效输送系统。该输送系统的制备包括：将上述已经制备且提纯的微颗粒或毫微颗粒与发香成分或组合物接

触。该方法中，颗粒的提纯(步骤c)在香料被吸收到后者之前，可以得到不包含未反应单体的系统，避免了如在现有技术中可能发生的香料污染。另一方面，由于该系统在球状胶囊的表面处有亲水性部分，还可以在颗粒表面包含涂层，由能够改善或调整胶囊与特殊基底亲合力的共聚物制造。

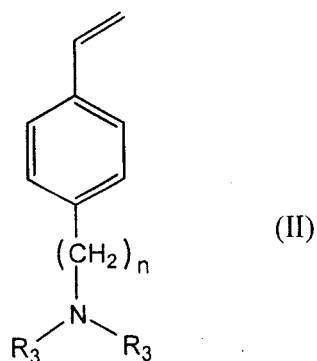
本发明更多的目的、特征和优点从以下的详细说明中可以清楚。

本发明的固体微颗粒或毫微颗粒是由单一球状交联疏水性聚合物形成，特征在于：该疏水性聚合物至少在表面进行化学改性，也可能在容积内(即芯部的部分或全部)进行化学改性，从而使其包含由聚合物疏水性部分化学改性得到的亲水性部分。适合本发明目的的疏水性聚合物可以通过将乙烯基单体与包含在聚合单体中的交联剂和/或链支化剂共聚合而形成，从而在聚合物链间发生交联反应。用于本发明目的的适当种类的单体是下式的酯：



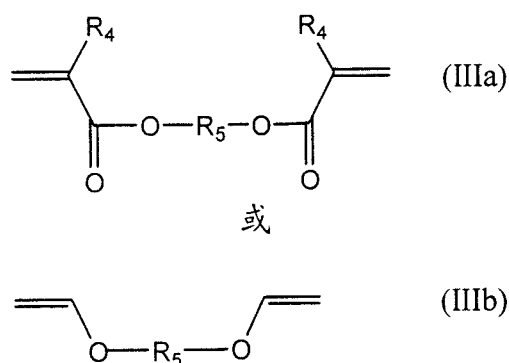
其中 R_1 是氢或含 1-6 个碳原子的烷基，优选 1-3 个碳原子， R_2 是含 1-8 个碳原子的线性或支化的烷基。这些单体的合适例子包括但不限于丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，(甲基)丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸异丙酯和(甲基)丙烯酸降冰片酯。在一个特别优选的实施例中，本发明方法的第一步中该种单体与含有叔氨基的第二丙烯酸酯单体混合。

适用于本发明目的的另一类单体是下式的苯乙烯衍生物：



其中 n 是 0~3 的一个整数, R_3 是氢、甲基、乙基、丙基或异丙基。

由上述单体形成的聚合物链间的交联可以通过以下实现: 在单体混合物中包含少量通常称为聚烯烃或多官能交联聚合物的带有两个碳-碳双键的单体。通过例子可以给出下式的交联剂:



其中

R_4 是氢或甲基, R_5 是脂族或无环基团, 线性或支化的, 含有 1-10 个碳原子。适用于本发明目的交联剂的其它例子特别包括二乙烯基苯, 3,9-二乙烯基-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷, 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷, 1,4-丁二醇二乙烯基醚, 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷, 二乙氧基二乙烯基硅烷, 二乙烯基二甲基硅烷, 乙二醇二乙烯基醚, 二甘醇二乙烯基醚, 己二酸二乙烯基酯, 三甘醇二乙烯基醚, 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚, 癸二酸二乙烯基酯, 二乙烯基四甲基乙硅烷, 1,5-二乙烯基六甲基三硅氧烷, 1,6-己二

醇二乙烯基醚或四(乙二醇)二乙烯基醚。

本发明胶囊的交联率通过单体和交联剂的相对比例来确定。该比率通常为 2 - 30%。

本发明微颗粒或毫微颗粒的特征在于：它们是由已被功能化从而在聚合物表面及非强制性选择地在芯部包含亲水性部分的单一球状聚合物形成。本发明颗粒表面处的亲水性部分是由聚合物疏水性部分的化学改性造成的，用化学试剂将后者疏水性部分转变成亲水性部分。颗粒表面及非强制性选择的芯部的化学改性有利地使它们自发且大量地吸收任何香料或组合物。本发明的特例中，颗粒表面处的亲水性部分由羧基部分组成。在另一个例子中，亲水性基团由季铵部分组成。但是不应认为这些例子是来限定本发明的。事实上可以考虑其它亲水性基团，例如羟基、磺酸酯或硫羟基部分。因此本领域的技术人员可以选择原料单体。

制备上述固体微颗粒或毫微颗粒的方法也是本发明的一个目的。该方法包括步骤：a)在搅拌下在介质中分散至少一种疏水性单体，在该介质中相应的聚合物是不溶的，所述介质包含引发剂、交联剂和至少一种稳定剂，从而形成悬浮液、分散体或微粒乳状液；b)在 50 - 90℃ 的温度将该悬浮液、分散体或微粒乳状液加热，从而引发聚合反应制备出高分子疏水性颗粒；c)非强制性地使用过量有机溶剂以除去未反应的单体；和 d)加入能够化学改性该高分子颗粒的化学试剂以将步骤 b)中形成的聚合物的颗粒表面处及非强制性选择地颗粒的部分芯部处的疏水性部分转变成亲水性部分。

根据预定的高分子颗粒的最终尺寸，在第一步骤中形成了悬浮液、分散体或微粒乳状液。更具体地，微粒乳状液可以制备毫微颗粒，即平均粒径为约 50 - 500nm 的颗粒；单体的分散体和悬浮液能够制备粒径分别为 1 - 5 μ m 和大于 5 μ m 的微颗粒。

用本领域熟知的不同方法来制备(即方法中的步骤 a) - c))未官能化的毫微颗粒,其中微粒乳状液聚合反应,这由 K. Landfester 等人描述于 *Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants, Macromolecules*, 1999, 32,2679-2683。更具体地,该方法从形成微粒乳状液开始,即尺寸为 50 - 500nm 的稳定液滴的分散体。该分散体的制备是通过强烈搅拌包含单体、脂溶引发剂、交联剂、水和稳定体系的系统,该稳定体系由表面活性剂和又称作“疏水物”的共表面活性剂组成。例如通过使用阴离子、阳离子和非离子型表面活性剂来得到毫微胶囊。适当表面活性剂的例子是十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。适用于本发明目的的共表面活性剂由十六烷组成。以上已经说明了适当的单体和交联剂。

另一方面,本发明微颗粒的制备从在含水介质中形成单体的悬浮液或分散体开始,含水介质一般包含交联剂、引发剂例如过氧化苯甲酰和稳定剂例如聚乙烯醇。本领域技术人员对于悬浮聚合耳熟能详。

聚合反应步骤的实施是通过将微粒乳状液、悬浮液或分散体加热到约 50 - 90°C,产生疏水性球体,其尺寸由选择的第一步骤确定,如上述。

为了除去未反应单体,后面是非强制性选择的提纯步骤。提纯步骤的实施是通过加入过量的有机溶剂,例如二氯甲烷,接着例如用二噁烷(dioxan)进行冷冻干燥。

方法的最后一步是必要的,使得本发明产品具有特性。它包括在疏水性聚合物表面的化学改性,可能也在一部分芯部进行化学改性,从而将高分子颗粒的疏水性部分转变成亲水性部分。通过使用能够使疏水性部分化学转变成亲水性部分的“化学试剂”

进行表面和非强制性选择的芯部的改性。当原料单体是酯时，“化学试剂”可以由酸构成，该酸通过化学水解能够断裂疏水性聚合物的酯官能(function)，从而将酯部分转变成羧基部分。另一个例子中，原料单体是苯乙烯衍生物，化学试剂是一种使氨基官能季铵化的试剂，例如甲基碘化物，它将叔氨基部分转化成了季铵亲水部分。下面的例子更详细地披露了官能化步骤。这样得到的胶囊含疏水性芯部(或部分疏水性芯部)和亲水性表面。

本发明方法得到的微颗粒或毫微颗粒的亲水性表面使它们能够吸收活性成分，例如发香成分或组合物，从而能够制备香料输送系统。本发明颗粒的亲水性表面还容易提供颗粒的亲水性共聚物表层。

本发明的另一个目的是一种包含固体胶囊的香料输送系统，它们充满了发香成分或组合物。本发明的输送系统提供被吸收的最易挥发性分子的缓释，因此特别应用于功能香料的用途。

此处使用的术语“发香成分或组合物”认为是限定了天然和合成香料源的范围。它们包括单一的化合物和混合物。本发明的输送系统可以包封液体或固体状的挥发性或不稳定成分。该化合物的具体例子包括属于不同化学种类的发香成分，例如醇，醛，酮，酯，乙酸酯，腈，萜烯烃，杂环含氮或含硫化合物，以及天然或合成油。参考文献中列举了一些这样的成分，例如 S. Arctander 的 *Perfume and Flavour Chemical*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或者是更近的版本，或在其它类似书籍中。

相对于颗粒的总重，本发明的微颗粒中吸收的发香成分或组合物的比例高达 80wt%，并且不受香料极性变化的影响，下面例子证实了这点。本发明微颗粒中包含香料的比例之高是全然出乎意料的，与迄今已知的系统相比，该系统具有极重要的优点。

本发明的特例中，上述的输送系统在颗粒表面还包含吸附的共聚物的薄层。该共聚物可以提高颗粒的稳定性，特别是在含水悬浮液中。而且在颗粒上存在共聚物可以使得颗粒与物料例如表面活性剂或功能品配方或基料的其它成分相容，可以控制香料在该应用中的释放。最后该非强制性选择的表层还可以形成改善和控制胶囊在基底上沉积的手段，这对于在功能产品中的用途是非常有用的，例如香味或织物柔软剂。因此根据将用输送系统加香的产品性能和该产品中的共成分的性质来选择适用于本发明目的的共聚物性质。本发明欲用于织物柔软剂基料的输送系统表层适用的共聚物例子包括但不限于：两亲无规或多嵌段共聚物例如聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)或聚(甲基丙烯酸四甲基铵乙酯-共-甲基丙烯酸甲酯)或聚(甲基丙烯酸-共-甲基丙烯酸甲酯)。

由于在本发明胶囊表面处有亲水性部分，所以本发明颗粒表面处共聚物的吸附容易实现且能够物理控制。具体地，表面处共聚物的吸附是自发的，或者依赖于颗粒表面处带电共聚物和带电亲水性部分间的静电相互作用，或者简单地依赖于氢键。变化pH值是控制共聚物吸附的方法，例如通过使颗粒的亲水性羧基部分电离，从而自发地吸附带有反电荷的共聚物。通常方法中，吸附是在选定共聚物的水溶液中加入本发明输送系统，然后是分离步骤而简单实施的。

本发明输送系统的制备是通过以下方法，包括步骤：将上述得到的提纯过的微颗粒或毫微颗粒与即刻被吸收在颗粒中的发香成分或组合物接触，从而产生所需的发香输送系统。胶囊制备时的提纯步骤对于该方法是必要的，并有利于避免任何未反应单体污染发香成分。

本发明包封发香成分或组合物的涂敷或未涂敷颗粒可以应用于精细香料和功能香料的多种香料用途。特别是它们可以与如今在制备香料配方时使用的其它发香成分、溶剂或助剂一起使用，应用于例如香水，淡香水(eau de toilette)或须后水，还可以应用于功能产品中，即与产品中基料的功能成分一起，例如肥皂、沐浴液或淋浴液、香波或另一种护发产品，化妆品，除臭剂，空气清新剂，洗涤剂或织物柔软剂或家居用品。特别地，涂敷的颗粒既可以应用于液体产品也可以用于干产品，同时提供一种对于挥发性分子的有效保护，大大降低了储藏过程中的损耗，最后在很长期间内缓释。特例中本发明的输送系统用于对包含表面活性剂的洗涤剂或织物柔软剂加香，特征在于它在表面包含带电部分，这与基料的主要表面活性剂相反。

一般来说，在所有应用中，本发明填充了香料的颗粒或胶囊可以原样使用，或用作部分香料配方，该配方还包含如今制备香料配方时使用的其它发香成分、溶剂或助剂。

包含本发明的输送系统作为活性成分和如今制备香料配方时使用的其它发香成分、溶剂或助剂的香料配方，是本发明的另一个目的。术语“香料配方”，有时也简单地称作“香料”，都理解为在香料领域范围内。该领域中这些术语一般是指芳香材料的混合物，感觉到具有其独特和恰当的美学特性。更具体地，它是一种基于确切结构(特定成分及其特定比例)的精细平衡混合物，其中每种材料对于得到总香味起着各自的作用。该创造性和新颖的组合物其结构特征在于由成分本身及其相对比例构成的配方。

本发明的范围内，固体输送系统例如可以与其它干形式的发香共成分(可以考虑挤出、喷雾干燥或其它包封形式)干混。

香料领域中香料配方不仅仅是气味好闻材料的混合物。另一

方面，除非另有说明，构成动态系统的包括反应物和产物的化学反应不可能被视同为香料配方，即使在原料、产物或两种中都存在芳香材料。

现在，除了具有确切的特性外，香料或香料配方必须满足多个技术要求。例如它必须足够强烈，它必须是扩散性的，它必须是持续的，及它必须在整个挥发期间保持其必要的芳香特征。

另外必须采用香料配方作为其预期用途的功能。特别是可以将香料配方用于精细香料或用于功能产品(香皂、洗涤剂、化妆品等)，它需要表现出适于预期用途的持续程度。在最终产品中该配方必须是化学稳定的。它实现该目的所需的该技术是香料领域的必要部分，需历经多年专注工作达到不仅新颖而且很好制造的配制香料或香料配方的必要经验水平。

现在这些技术条件表明香料配方可以包含除发香材料外的其它成分，此处称作“如今制备香料配方时使用的溶剂或助剂”。

首先不管该组合物是用于精细香料还是用于工业品，溶剂体系都是香味的大多数时间要素。现在制备香料配方时使用的溶剂包括但不局限于最常用的二丙二醇，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。

另一方面，欲用于功能产品的香料配方的创造包括考虑美学(产品闻起来怎么样)和使香料适应产品配方的技术问题，或者如常言，适应产品基料。根据将被加香的基料，因此香料配方可以包含具有多种不同功能的“助剂”，这些助剂包括例如稳定剂和抗氧化剂。

现在产品类型和加香产品配方的范围已经变得太广泛而且进行了这么频繁的变化，使得基于由产物基本成分的产品和基于对

使用助剂的每种情形的界定是不能实施的。这是本申请在香料配方中不包含使用的溶剂或助剂的详尽列举或详细方案的原因。但是本领域的技术人员，即专业香料制造人，能够选择这些成分作为欲加香产品和香料中发香成分性能的功能。

通过例子来举例说明本发明，其中温度指的是摄氏度，缩略语具有本领域通常的含义。

附图说明

图 1 是表示来自不同试样的里哪醇和香茅醇的释放动力学的图表，即：

- Ref.: 含 1% 样品香料的软化剂基料；
- S/B-2: 包含 B-2 型毫微胶囊的软化剂基料，该胶囊填充有样品香料，并且涂覆有聚(甲基丙烯酸甲酯 - 共 - 甲基丙烯酸三甲基铵乙酯)；和
- S/B-4: 包含 B-4 型毫微胶囊的软化剂基料，该胶囊填充有样品香料，并且涂覆有与 B-2 型毫微胶囊相同的共聚物。

所有的样品都包含相同量的香料。

图 2 所示为两种试样的不同原料分别在 6 和 24 小时后的液上气体分析，即：

- Ref.: 含 0.5% 样品香料的香波基料；和
- Sh/B-2: 含 B-2 型毫微胶囊的香波基料，该毫微胶囊填充有样品香料，并且涂敷有聚(甲基丙烯酸甲酯 - 共 - 甲基丙烯酸三甲基铵乙酯)。

对于这两个试样其最终的香料浓度是相同的。

实施发明的方式

实施例 1

在表面化学改性从而使其包含羧基部分的本体(bulk)毫微颗粒的制备

过程(步骤 a - c)

在装有表面活性剂即溶解于水中的十二烷基硫酸钠(SDS)的烧瓶中倒入溶液, 该溶液包含疏水性单体例如丙烯酸叔丁酯(tBuA), 且非强制性选择地与另一种单体例如甲基丙烯酸甲酯(MMA)或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)混合; 交联剂例如二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA); 共表面活性剂或疏水物例如十六烷; 和脂溶引发剂, 例如 α, α' -偶氮异丁腈(AIBN)。

相应地用以下成分制备特定的混合物:

<u>成分</u>	<u>重量[g]</u>
tBuA/EGDMA	6.000
十六烷	0.125
SDS	0.072
AIBN	0.150
水	24.000

持续搅拌混合物一个小时, 并传到超声处理持续 60 秒。根据上述组成用水来完成该乳液。对于大量单体, 使用微流化床来制备平均粒径 100 - 400nm 的微粒乳状液。然后通过加热到 65℃且整夜机械搅拌来进行聚合反应。

高分子颗粒在过量的甲醇中沉淀, 在多孔玻璃上过滤, 并用甲醇洗涤数次。得到的白色产物然后分散于二噁烷中来冷冻干燥。

通过变化单体和交联剂的相对比例, 用不同的交联率制备五个颗粒试样, 如下表 1 所示。

由 6g 的单体/交联剂得到了 4g 的纯毫微胶囊。

通过动态光散射测量方法来确定尺寸分布。微粒乳状液中液滴的平均尺寸(作为最终胶囊悬浮液的特征)是 200 - 260nm。

胶囊的官能化(步骤 d)

在常规试验步骤中, 在 25ml 的浓 HCl 中分散 5g 的胶囊和 1g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。根据高分子颗粒的类型, 该混合物可以在室温下以 30 分钟 - 24 小时的不同时间进行搅拌。然后滴加入氢氧化钠 NaOH 的水溶液, 直到得到中性的 pH。为了提取官能化了的胶囊, 向悬浮液中加入 50ml 的二氯甲烷, 将得到的中间相浓缩并冷冻干燥。

得到 3.5g 在其表面官能化从而包含羧基部分的颗粒。

官能化颗粒的特征

红外光谱法显示在约 3300cm^{-1} 处具有谱带, 酸官能特征, 并确认了酸官能中酯官能的断裂。还将毫微胶囊分散于水中, 通过 ζ 电势测量仪进行分析。当 pH 值在 4 - 9 变化时, 其显示出 ζ 电势的下降, 表明颗粒表面含有羧基。

用香料溶胀(swelling)毫微胶囊

通过混合以下原料来制备用于溶胀胶囊的样品香料:

<u>成分</u>	<u>重量份</u>
里哪醇	15
香茅醇	10
甲醇乙酸酯	10
二氢月桂烯醇 ¹⁾	28
Verdorex ^{®2)}	25
乙酸三环癸烯酯 ³⁾	<u>12</u>
总计	100

1) 产地: International Flavors and Fragrances, USA

2) 2-叔丁基-1-环己基乙酸酯; 产地: International Flavors and Fragrances, USA

3) 产地: Givaudan-Roure SA, Vernier, Switzerland

这五种胶囊的每一种都与过量的样品香料混合, 并在室温下溶胀 1-几天。除去过量香料, 通过测量溶胀前后胶囊的重量来计算分别称作 B-1, B-2, B-3, B-4 和 B-5 的最终溶胀胶囊中香料的比。结果见表 1。

表 1: 本体毫微胶囊的特征

毫微胶囊 试样	单体	单体百分比 (% w)	交联率 (%EGDMA)	香料百分比 (% w)
B-1	tBuA	98	1.30	未测
B-2	tBuA	96	2.62	76.6
B-3	tBuA	94	3.98	未测
B-4	tBuA	92	5.32	88.3
B-5	MMA/tBuA	41/52.5	4.00	63.0

颗粒的涂敷

将包含样品香料的毫微颗粒加入到双亲聚合物的水溶液中, 例如聚(乙二醇-嵌段-丙二醇-嵌段-乙二醇), PEG-PPG-PEG, 或者是聚(二烯丙基二甲基氯化铵)(PDADMAC)。

然后提取涂敷颗粒, 并照此分散于用于特定用途的基料中(见实施例 5 和 6)。

实施例 2

在表面化学改性从而使其包含羧基部分的中空毫微胶囊的制备

过程(步骤 a - c)

在装有表面活性剂即溶解于水中的十二烷基硫酸钠(SDS)的烧瓶中加入溶液, 该溶液包含单体(tBuA), 且非强制性选择地与另一种单体(MMA)混合; 交联剂例如二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯(HDDMA)或二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA); 大量的(总油相的 25wt%)疏水物即十六烷; 和引发剂即 α, α' -偶氮异丁腈(AIBN)。

特定混合物包含以下成分:

成分	重量[g]
tBuA/HDDMA	7.030
十六烷	1.760
SDS	0.500
AIBN	0.132
水	60.000

搅拌该混合物持续一个小时, 然后传到微流化床。在通过动态光散射控制尺寸分布之后, 将该乳液加热到 65°, 并整夜进行机械搅拌。在聚合反应的最后, 再次测量尺寸分布并与反应前得到的尺寸分布相比较。高分子颗粒在过量的甲醇中沉淀, 在多孔玻璃上过滤, 并用甲醇洗涤数次。最后将得到的产物在 50°真空下干燥。得到的毫微胶囊然后分散于戊烷中, 在搅拌下放置数小时, 在 50°真空下过滤干燥。

通过变化单体和交联剂的相对比例, 用不同类型单体和不同的交联率制备五个毫微胶囊试样, 如下表 2 所示。

胶囊的官能化(步骤 d)

使用与实施例 1 相同的步骤将胶囊官能化。

得到的胶囊的特征

用红外光谱控制酯基的断裂。用与实施例 1 所述相同的方法对胶囊试样测量其尺寸分布和 ζ 电势。

用香料溶胀毫微胶囊

溶胀试验步骤与实施例 1 所述的相同。结果示于表 2, 其中最后的溶胀胶囊分别称作 H-1, H-2, H-3, H-4 和 H-5。

表 2: 中空毫微胶囊的特征

毫微胶囊 试样	单体	单体百分比 (%摩尔)	交联率 (%摩尔)	香料百分比 (%w)
H-1	tBuA	94	6	84.4
H-2	tBuA	92	8	78.4
H-3	MMA/tBuA	18.8/75.2	6	81
H-4	MMA/tBuA	18.4/73.6	8	76.4
H-5	HEMA/ tBuA	18.8/75.2	6	52.6

颗粒的涂敷

用香料把胶囊溶胀之后, 将其分别加入到瓜耳胶羟基丙基三甲基氯化铵(guar hydroxypropyltrimonium chloride)和聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸三甲基铵乙酯)的水溶液中。通过 ζ 电势测量来控制包含香料的毫微胶囊上聚合物的吸附。所用聚合物的涂覆浓度就其释放动力学而言也是最佳的。

实施例 3

在表面化学改性从而使其包含阳离子部分的中空毫微颗粒的制备

过程(步骤 a - c)

在该过程中, 使用的单体中的至少一种包含叔胺基如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)。对于常规试验, 反应混合物包

含以下成分：

<u>成分</u>	<u>重量[g]</u>
DMAEMA	3.243
tBuA	2.944
EGDMA	0.792
十六烷	1.837
SDS	0.600
AIBN	0.158

SDS 溶解于水之后，加入 EGDMA, tBuA, 十六烷, DMAEMA 和 AIBN 的混合物，将所有的混合物搅拌 1 小时。在室温下用超声处理得到的乳液 2 分钟。测量尺寸分布，将反应混合物加热到 72°，在该温度保持整夜。然后将混合物冷却到室温，分散于 50ml 的庚烷中并过滤。然后在真空 50° 下干燥得到的组合物。

用该组成可以制备交联度为 8% 的带有叔胺基的纯净毫微颗粒。

胶囊的官能化(步骤 d)

在双颈圆底烧瓶中，在 20ml 的干四氢呋喃 THF(在 CaH₂ 上蒸馏)中分散 1.9g 的纯毫微颗粒。用冰浴将介质冷却到 0°。向该溶液中加入注射器滴加入 795mg 的 Me₂SO₄(n = 6.3mmol, M=126.13g.mol⁻¹)。在 0° 将该溶液搅拌 20 分钟，然后在室温下搅拌 3 小时。过滤该反应混合物并用二乙醚洗涤，在 50° 真空下干燥固相。

官能化颗粒的特征

分散于水中的官能化毫微胶囊的尺寸分布由动态光散射测量仪测量。毫微胶囊表面阳离子基团的存在由 ζ 电势测量仪来控制。

用香料溶胀毫微胶囊

溶胀试验的过程与实施例 1 所述的相同。通过使用相同的样品香料，测量到包封香料的百分比为 48.4%。

实施例 4

经化学改性从而包含羧基部分的微颗粒的制备

过程(步骤 a - c)

装置：带有搅拌器(钢)、滴液漏斗、冷凝器和入氩口的 10 升夹套式玻璃反应器(Schmizo)。

在反应器中加入水(5 升的去离子品质的)，接着加入聚乙烯醇(100g)，搅拌下将混合物加热到 70°(搅拌速度：480rpm)。溶解后经 70 分钟滴加入丙烯酸叔丁酯(tBuA)(155g)、丙烯酸乙二醇二甲酯(4.9g)和过氧化苯甲酰(引发剂)的脱气溶液。反应混合物在搅拌下 70°放置 2 小时。将反应混合物冷却到室温并过滤。用去离子水将固体洗涤四次，然后在 Soxhlet[®]萃取器中用四氢呋喃萃取而除去未反应单体和其它反应副产物(分两步，每一步 3 小时)。

最后在 50°真空(20Pa)下干燥微胶囊，然后过筛(45 目)得到 136g 的白色粉末。用光学显微镜确定这些微颗粒的平均直径，发现约为 60 μ m。

微胶囊的官能化(步骤 d)

a)在表面

用强酸叔丁酯水解作用实现表面官能化。100ml 的圆底烧瓶装 有 2.00g 的微球、0.10g 的十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)和 20ml 的浓 HCl 溶液。该烧瓶装配有致冷器，在搅拌下整夜进行反应。通过过滤收集官能化了的微球，在过滤器上用去离子水清洗，最后在 50°真空下干燥整夜。

b)在容积内(芯部的官能化)

使用三氟乙酸和二氯甲烷的等体积(equivolumic)溶液进行由

上述方法得到的微胶囊的两种不同官能化。100ml 的圆底烧瓶中装有约 40ml 的三氟乙酸(TFAA)和二氯甲烷的等体积溶液。约有 2g 的微球分散于该溶液中，烧瓶上装配有致冷器。将分散体加热到回流，对于低程度(short depth)官能化，酯断裂反应进行 2 小时，对于整个芯部的官能化，反应进行 20 小时。使用旋转式蒸发器通过蒸发 TFAA 和二氯甲烷来干燥微球。二氯甲烷再次加入到烧瓶中，进行再蒸发。重复最后一步直到产物中检测不到 TFAA。然后在 50° 真空整夜干燥微球。

用香料溶胀微胶囊

用过量样品香料(见实施例 1)溶胀胶囊 1-3 天。通过过滤从残留的香料中分离溶胀了的微颗粒，用乙醇洗涤。对于具有不同化学官能团或不同极性(即 LogP, P 是辛醇和水之间的分配系数)的不同原料重复该试验。表 3 所示为对于如下原料最终溶胀了的微胶囊中得到的质量百分比：乙酸苜酯，香叶醇，水杨酸己酯和 Habanolide[®]。

表 3: 微胶囊中香料质量百分比和包封香料的 logP

香料分子	LogP	最终溶胀微胶囊重量的香料质量百分比[%]
乙酸苜酯	1.57	49.8
香叶醇	3.59	36.2
水杨酸己酯	4.91	50.7
Habanolide ^{®1)}	5.37	50.3

1)十五内酯(pentadecenolide); 产地: Firmenich SA, Geneva, Switzerland

表3所述的数值表明了不同发香成分间极性的不同(由其logP的变化来表示)不影响胶囊中包封香料的百分比。

实施例5

在织物柔软剂应用中本发明输送系统的性能测定

试样制备

使用实施例1制备的毫微胶囊。用样品香料溶胀后,将胶囊分散于0.05%的完全季铵化的聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)共聚物水溶液中。共聚物中的单体组成是一对一的。就香味释放动力学而言,共聚物的浓度是最佳的。将得到的悬浮液直接混合到如下组成的软化剂基料中:

标准的软化剂基料:

使用基于如下成分的软化剂基料:

<u>成分</u>	<u>%官能</u>
Stepantex®	16.5
氯化钙溶液 10%	0.2
样品香料 ¹⁾	1.0
水	82.3

1) 见实施例1

制备三种不同试样:

- 由1%的样品香料构成的参考试样加入到软化剂基料中,称作“Ref.”;
- 毫微胶囊B-2(见表格1,实施例1)加入到软化剂基料中,称作S/B-2;
- 毫微胶囊B-4(见表格1,实施例1)加入到软化剂基料中,称作S/B-4.

表 4: 不同软化剂试样的组成

试样	香料或胶囊 (mg)	共聚物溶液 (ml)	软化剂 (ml)	水(ml)	%香料
Ref.	20	-	1	1	1
S/B-2	26	1	1	-	1
S/B-4	22.6	1	1	-	1

利尼试验器(Linitest): 洗涤剂模拟试验

对于洗涤剂条件, 考虑 35ml 软化剂、2kg 棉和 15 升水的组合物, 为了使我们的试样和约 47g 的棉毛巾(16*22cm²)保持相同条件, 试用的每个试样 0.82g, 水 352.35ml。在利尼试验器容器中使用稀释的试样逐一清洗棉毛巾 7 分钟。然后将棉毛巾离心脱水 10 秒钟, 并在室温下干燥。

动态液上气体分析:

为了在给定时间内跟踪香料释放, 将一条 7*16cm² 的棉毛巾置于圆柱形玻璃容器中(容积 = 80ml)。在恒定的气流(160ml/min), 通过在 Tenax[®] TA 盒上吸附来收集挥发物。然后在 Perkin Elmer Turbomatrix ATD 解吸塔热解吸该盒, 用 Agilent GC 进行分析。

图 1 所示为对于不同试样(即 Ref., B-2, 和 B-4)里哪醇和香茅醇的释放动力学。所有的测量都是在干棉毛巾上进行(在室内空气条件下)。结果显示出不同的试样间的明显性能差异。胶囊 B-2 和 B-4 改善了香味的缓释。对于包封的里哪醇和香茅醇, 该效果似乎更重要, 三天后, 与没有胶囊的已加香软化剂相比, 释放高出 3-5 倍。

实施例 6

香波应用中本发明输送系统的性能测定

香波基料

使用如下组成的香波基料：

<u>成分</u>	<u>%官能</u>
去离子水	46.80
Tylose H10	0.20
Jaguar Exel	0.20
二甲聚硅氧烷/月桂醇聚氧乙烯醚-23(laureth - 23)/水杨酸	1.00
Dehyton AB-30	4.00
Texapon NSO IS	40.00
Amphotensid GB 2009	3.00
Arylpon F	0.50
Cithrol EGDS 3432	0.50
Rewomid IPP 240	1.00
Cethyl 醇	1.00
Lanette E	0.40
Glydant	0.15
Phenonep	0.05
柠檬酸 20%水溶液	0.70
遮光剂 631	0.50

试样制备

- 香波 + 香料(“Ref.”)

向 50mg 的香料中，加入 2ml 的水和 8ml 的香波。用电磁搅拌器将混合物均化。

- 香波 + 胶囊 + 聚合物(“Sh./B-2”)

用香料(50mg 香料的等同物)溶胀的毫微胶囊分散于 2ml 的完

全季铵化的聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯)溶液中。共聚物的单体组成是一对二的。该混合物至少搅拌 24 小时。然后加入 8ml 的香波，电磁搅拌下放置至少 24 小时。

每一试样的组成都示于表 5。

表 5: 不同香波试样的组成

试样	香料或胶囊 (mg)	共聚物溶液 (ml)	香波 (ml)	水 (ml)	%香料
Ref.	50(香波)	-	8	2	0.5%
Sh./B-2	66.7(B-2/香料)	2	8	-	0.5%

洗涤记录

制备 2 部分香波，对应于(2*)2.5g，用于 8g 的头发。

用 15° 的自来水装填直径为 13cm 的 3 个结晶盘(cristallisoirs)中的每个。

带着聚乙烯手套

- 用 35° 的流动自来水清洗 60s。
- 使头发两次经过两个手指间排出过量的水
- 用第一部分给头发打泡 60s
- 用 35° 的流动自来水清洗 60s。
- 如上排出过量的水
- 用第二部分给头发打泡 60s
- 在第一个 15° 结晶盘中将头发浸没 3 次
- 使头发一次经过两个手指间排出过量的水
- 在第二个 15° 结晶盘中将头发浸没 3 次
- 使头发一次经过两个手指间排出过量的水
- 在第三个 15° 结晶盘中将头发浸没 3 次

- 使头发一次经过两个手指间排出过量的水，并置于产品旋涂器(fruit spinner)中 10s。

顶部空间测量

为了跟踪香味释放，在给定的时间内，将头发股置于圆柱形容器中(V=800ml)。在恒定的气流(160ml/min)，通过在 Tenax[®] 盒上吸收来收集挥发物。然后在 Perkin Elmer Turbomatrix ATD Thermo Desorber 热解吸该盒，用 Agilent GC 进行分析。对于每个试验，所有的步骤都重复 2 遍。

结果

图 2 所示为每一种原料对于两种试样的液上气体分析：参照物(Ref.)和与该参照物具有相同成分但香料被包封于 B-2 型胶囊中的试样。洗涤过程之后 6 和 24 小时可以观察到毫微胶囊在香味释放上的强烈效果。释放程度视原料的性质而定。在干头发(保持在室内空气的条件下)上进行测量。结果显示不同试样间的明显性能差异。胶囊 B-2 改善了香味的缓释。24 小时后的效果似乎更重要，其中里哪醇、香茅醇和甲醇乙酸酯的释放高约 2 倍(与不用胶囊加香的香波相比)，乙酸三环癸烯酯的释放高约 10 倍。

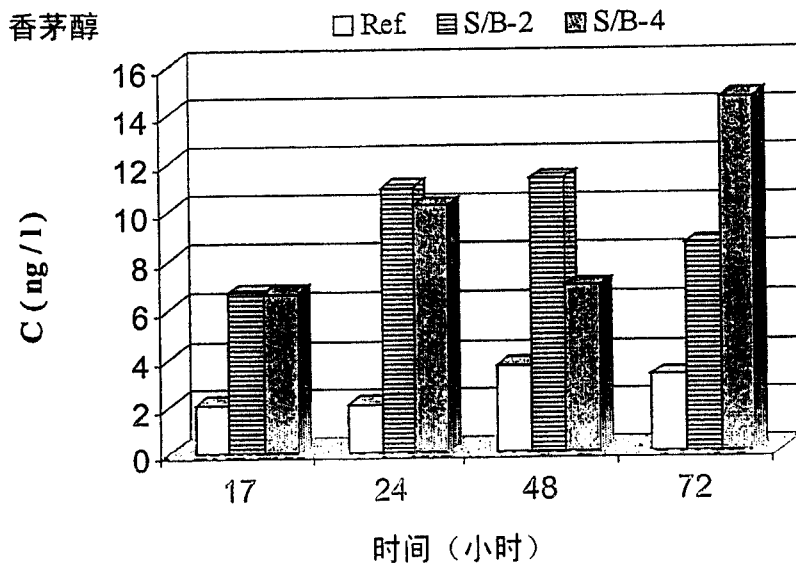
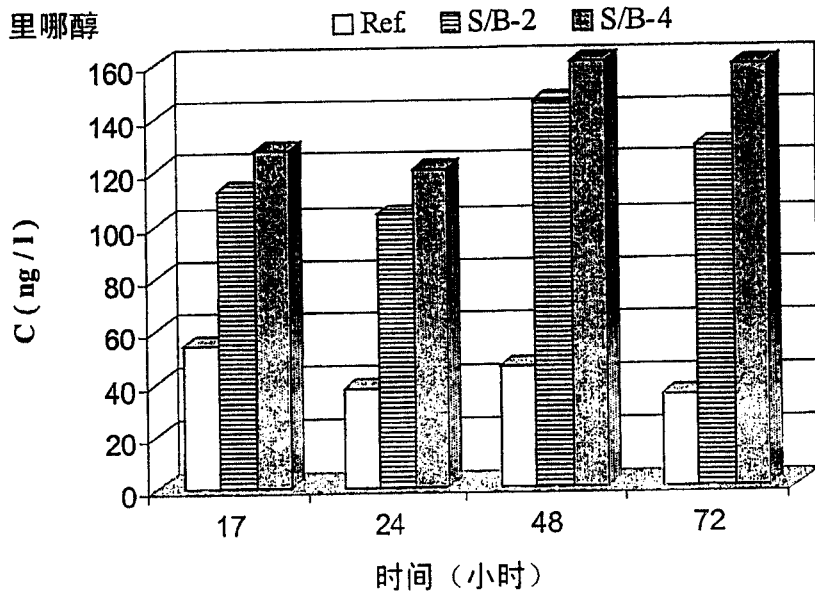


图 1

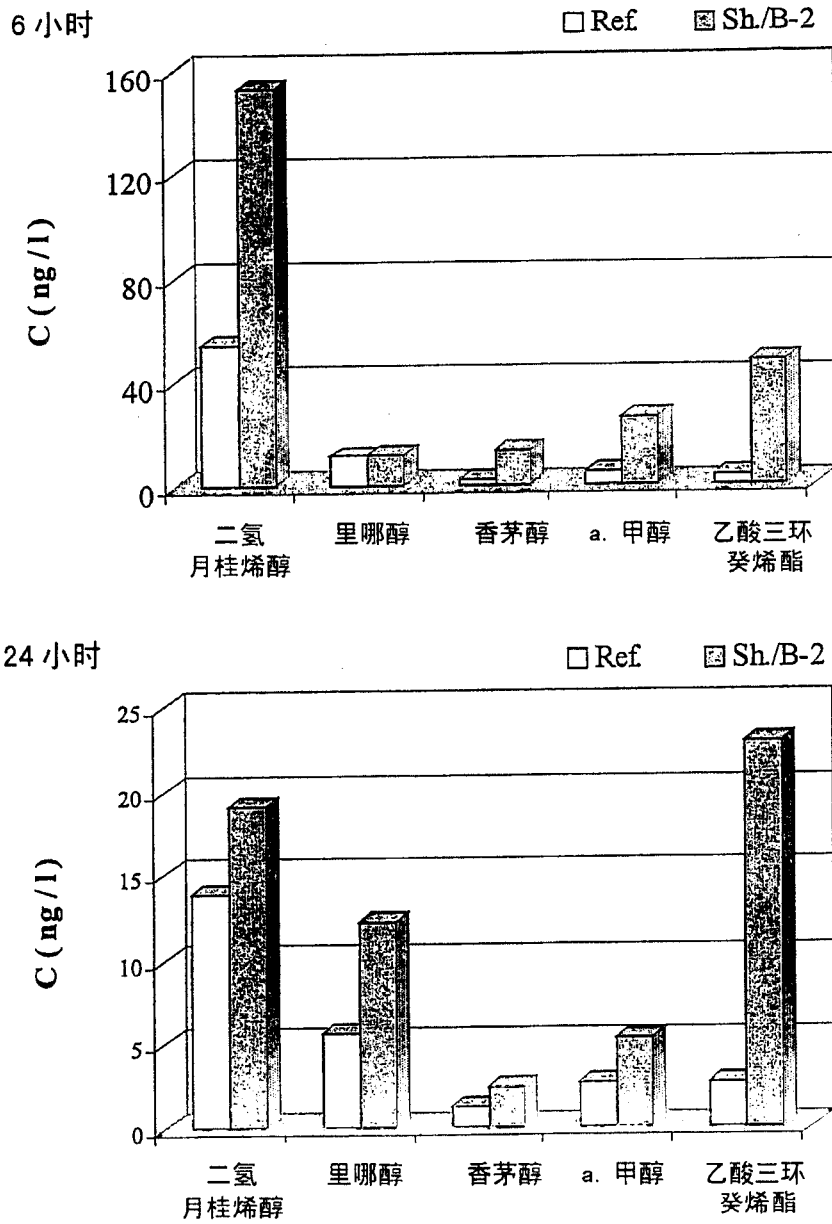


图 2