

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02815925. X

[51] Int. Cl.

*B01J 13/16 (2006.01)*

*C08G 18/32 (2006.01)*

*C08G 18/79 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100413575C

[22] 申请日 2002. 8. 6 [21] 申请号 02815925. X

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 15 [33] DE [31] 10138996.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008739 2002. 8. 6

[87] 国际公布 WO2003/015910 德 2003. 2. 27

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 13

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 D·武尔夫 E·扬斯 V·舍尔曼

[56] 参考文献

EP 0407257A 1991. 1. 9

US 5911923A 1999. 6. 15

审查员 李小南

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

微胶囊分散体

[57] 摘要

本发明涉及微胶囊分散体，包含在疏水溶剂中的微胶囊，其中所述疏水溶剂是由 50 - 100 重量% 的甘油酯油和 0 - 50 重量% 的能与甘油酯油混溶的溶剂组成，所述微胶囊具有含水溶性有机物质的胶囊芯和基本由聚氨酯和/或聚脲组成的胶囊包衣，以及涉及所述微胶囊分散体的制备方法。

1、一种微胶囊分散体，包含在疏水溶剂中的微胶囊，其中所述疏水溶剂是由 50 - 100 重量%的甘油酯油和 0 - 50 重量%的能与所述甘油酯油混溶的溶剂组成的，所述微胶囊具有含水溶性有机物质的胶囊芯和基本由聚氨酯和/或聚脲组成的胶囊包衣。

2、如权利要求 1 所要求的微胶囊分散体，其中胶囊包衣是基本由含  $\text{NH}_2$  基团的反应剂与二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的反应产物组成。

3、如权利要求 1 或 2 所要求的微胶囊分散体，其中疏水溶剂是甘油酯油。

4、如权利要求 1 或 2 所要求的微胶囊分散体，其特征在于胶囊芯包含水作为亲水溶剂。

5、一种制备如权利要求 1 所要求的微胶囊分散体的方法，该方法包括使用表面活性物质制备亲水溶剂在疏水溶剂中的乳液，其中所述乳液的亲水相包含水溶性有机物质和能与二异氰酸酯和/或多异氰酸酯反应的携带  $\text{OH}$  或  $\text{NH}_2$  基团的反应剂，以及将二异氰酸酯和/或多异氰酸酯加入到该乳液中。

6、如权利要求 5 所要求的方法，其中所用的表面活性物质是具有长度  $\geq 50\text{\AA}$  的疏水结构单元的线性嵌段共聚物，该线性嵌段共聚物用下式来定义：



其中 A 是亲水结构单元，该亲水结构单元具有 1 重量%或 1 重量%以上的在 25℃水中的溶解度和 200 - 50000 的分子量，并且共价键接于 B；B 是疏水结构单元，该疏水结构单元具有 300 - 60000 的分子量和低于 1 重量%的在 25℃水中的溶解度且能够共价键接于 A；

C 和 D 是端基，该端基是 A 或 B 和是相同或不同的基团；

w 是 0 或 1；

x 是 1 或 >1 的整数；

y 是 0 或 1, 和

z 是 0 或 1。

7、如权利要求 6 所要求的方法, 其中线性嵌段共聚物是 12-羟基硬脂酸嵌段共聚物。

8、如权利要求 5 所要求的方法, 其特征在于所用的表面活性物质是 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯。

9、如权利要求 5 所要求的方法, 其中所用的表面活性物质是包含 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯和如权利要求 6 的线性嵌段共聚物的混合物。

## 微胶囊分散体

本发明涉及微胶囊分散体，它包含在疏水溶剂中的微胶囊，其中疏水溶剂由 50 - 100 重量%的甘油酯油和 0 - 50 重量%的能与甘油酯油混溶的溶剂组成，微胶囊具有含水溶性有机物质的胶囊芯和基本由聚氨酯和/或聚脲组成的胶囊包衣，以及涉及它们的制备方法。

微胶囊是球形颗粒，包括胶囊芯和包覆该胶囊芯的胶囊包衣，还称之为胶囊壁。取决于胶囊芯的性质，可以有各种用途。这里关于性能的决定性因素还有壁材料和包封方法，例如在活性成分控释的胶囊的情况下。

微胶囊广泛用于无碳复印纸。因此，包括含有成色剂的芯油的微胶囊很早就为人们所知。以蜜胺-甲醛树脂 (EP-A-0 026 914) 为基础或以聚脲 (EP-A-0 535 384) 为基础的胶囊壁通过在水包油型乳液界面处的缩聚或加聚来形成。

与其中油为分散相 (即非连续相) 和水为连续相的水包油乳液相反，其中两个相被逆转的包封方法也是已知的。这些方法还称为逆微囊包封法。

早期的德国申请 10120480.2 描述了这种逆包封法。其中教导的微胶囊具有包含水溶性物质的胶囊芯和由蜜胺-甲醛树脂制成的胶囊壁。

另外，US 5,859,075 教导的微胶囊是在链烷烃中作为连续相制备的，具有作为胶囊芯的二醇和多元醇以及聚氨酯壁。所得微胶囊适合作为粉末漆组分。根据该教导，水敏性物质也能够用该方法包封。

EP-A-0 148 169 描述了在植物油中制备的具有水溶性芯和聚氨酯壁的微胶囊。除了除草剂以外，水溶性染料尤其作为胶囊芯材料提及。

在装饰用化妆品中，通常使用有机或无机颜料作为赋色成分。由于它们的不溶性，颜料对化妆品组合物的其它成分呈现显著的情性，这与可溶性染料相反。另外，颜料的不溶性具有优点：能够避免已用该化妆品组合

物处理的体内部位的持久着色。

然而，使用颜料的缺点是与染料相比，它们的颜色亮度低。

本发明的目的是提供以对溶剂呈惰性的形式用于化妆品组合物的有机水溶性物质，如染料。

我们已经发现，该目的可通过上述微胶囊分散体及其制备方法来实现。

胶囊包括胶囊包衣和胶囊芯。胶囊芯包括作为固体和/或取决于制备方法作为在亲水溶剂中的溶液的至少一种水溶性有机物质。优选的胶囊芯是水溶性有机物质的溶液。胶囊芯更优选包含水作为亲水溶剂。

在一个优选的实施方案中，胶囊包衣是基本由含  $\text{NH}_2$  基团的反应剂与二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的反应产物组成。

对于本申请来说，反应剂理解为指能与二异氰酸酯基团和/或多异氰酸酯基团反应的携带  $\text{OH}$  或  $\text{NH}_2$  基团的化合物。

微胶囊包封的基本原理是以界面聚合或加成为基础。在界面加成中，在第一工艺步骤中将所要包封的物质和反应剂溶解在亲水溶剂中，然后添加疏水溶剂，再处理混合物，获得乳液。乳液的连续相通常包括表面活性物质，以便避免液滴的聚结。在该乳液中，亲水溶剂是非连续的滞后分散相，疏水溶剂是连续相。如果亲水溶剂是水，则术语油包水乳液也是适当的。乳化液滴的尺寸大致对应于后来的微胶囊尺寸。为了形成胶囊壁，在第二工艺步骤中乳液与能够形成壁的异氰酸酯混合。反应剂能够在非连续和连续相之间的界面处与溶解在连续相中的异氰酸酯反应，形成聚合物膜。

第三工艺步骤包括新鲜制备的胶囊分散体的后处理。这里，在监控温度和停留时间以及任选使用其它助剂的情况下，终止异氰酸酯和反应剂之间的反应。

亲水溶剂理解为指水或除了水以外包含至多 20 重量%的水混溶性有机溶剂的那些含水混合物，水混溶性有机溶剂例如是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  链烷醇，尤其甲醇，乙醇，异丙醇或环醚，如四氢呋喃。优选的亲水溶剂是水。

适合的亲水溶剂还有乙二醇，甘油，聚乙二醇和丁二醇，它们的混合物，以及它们与水或上述含水混合物的混合物。优选的亲水溶剂是这些溶剂与水的混合物。

根据本发明，纯甘油酯油或 50 至 <100 重量%甘油酯油混合物用作疏

水溶剂。甘油酯油理解为指饱和或不饱和脂肪酸与甘油形成的酯。甘油单-、二-和三酯和它们的混合物是适合的。优选的是甘油三脂肪酸酯。

可以提到的脂肪酸的实例是 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 脂肪酸，如己酸，辛酸，癸酸和十二烷酸。

优选的甘油酯油是甘油三 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 脂肪酸酯，尤其甘油三辛酸酯和三癸酸酯，以及它们的混合物。这种甘油辛酸酯/甘油癸酸酯混合物例如是购自 Hüls 的 Miglyol® 812。

疏水溶剂由 50 - 100 重量%、优选 70 - 100 重量%、尤其优选 90 - 100 重量%的甘油酯油和 0 - 50 重量%、优选 0 - 30 重量%、尤其优选 0 - 10 重量%的能与甘油酯油混溶的溶剂组成。尤其优选的疏水溶剂是甘油酯油，它们单独或以它们的混合物使用。

能与甘油酯油混溶的油的实例是：

- 烃油，如石蜡油，Purcellin 油，全氢角鲨烯，以及微晶蜡在这些油中的溶液，
- 动物或植物油，甜杏仁油，鳄梨油，胡桐油，羊毛脂及其衍生物，蓖麻油，马油，猪油，芝麻油，橄榄油，霍霍巴油，Carite 油，棘胸鱼油，
- 其在大气压下的蒸馏起点为大约 250°C 和其蒸馏终点为 410°C 的无机油，例如凡士林油，
- 饱和或不饱和脂肪酸的酯，如肉豆蔻酸烷基酯，例如肉豆蔻酸异丙酯，肉豆蔻酸丁酯或肉豆蔻酸鲸蜡酯，硬脂酸十六烷基酯，棕榈酸乙酯或异丙酯和蓖麻油酸鲸蜡酯。

可与甘油酯油混溶的其它适合的化合物是硅油，如二甲基聚硅氧烷，甲基苯基聚硅氧烷和硅氧烷-乙二醇共聚物，脂肪酸和脂肪醇或蜡，如巴西棕榈蜡，小烛树蜡，蜂蜡，微晶蜡，地蜡，以及油酸、肉豆蔻酸、亚油酸和硬脂酸的 Ca、Mg 和 Al 盐。

水溶性有机物质理解为指在水中至少部分可溶的以碳为基础的化合物。该有机物质对亲水相的亲合力必须大于对疏水相的亲合力。如果该物质具有至少 1g/l 的在室温下在亲水溶剂中的溶解度，这一般能够确保。该

有机物质优选具有 $\geq 20\text{g/l}$ 的在亲水溶剂中的溶解度。

水溶性有机物质例如是水溶性染料，农用化学品，香料，药物活性成分，肥料或化妆品活性成分。取决于胶囊壁的厚度（这受所选择的工艺条件和原料物质的量的影响），水溶性有机物质不能透过或基本不能透过胶囊。对于基本不能透过的胶囊，能够实现水溶性有机物质的控释。优选的是水溶性染料。

术语“染料”包括这里和以下的有机化合物或有机化合物的盐，以及含有发色团的有机化合物的电荷迁移络合物，发色团在 $400 - 850\text{nm}$ 的波长范围具有最大吸收和因此使人眼睛产生颜色效果（普通染料）并且本身还可以发射可见区的光（荧光染料）。对于本发明来说，染料也是在 $250 - 400\text{nm}$ 范围内具有最大吸收的化合物，在用UV光照射时，发射可见区的荧光辐射（荧光增白剂）。对于本发明来说，染料也是能吸收波长 $< 400\text{nm}$ 的光和以非辐射方式灭活它的有机化合物（UV稳定剂）。

水溶性染料通常具有能改进在含水溶剂中溶解度的离子官能团。在这方面，能够进行阳离子或阴离子改性。适合的取代基例如是磺酸，羧酸，磷酸基团，以及铵和烷基铵基团。

根据本发明适合的染料包括各种类型的具有各种发色团的染料，例如单偶氮和重氮染料，三芳基甲烷染料，金属配合物染料，如酞菁染料，奎酞酮以及次甲基和氮杂次甲基染料。

作为例子，可以提到以下《色料索引》编号：

直接黄 4, 5, 11, 50, 127, 137, 147, 153; 酸性橙 7, 8; 直接橙 15, 34, 102; 直接红 81, 239, 252 - 255; 直接紫 9, 51; 酸性蓝 9, 86; 直接蓝 199, 218, 267, 273, 279, 281; 酸性黑 194, 208, 210, 221; 直接黑 19, 161, 170 和 171;

碱性红 1, 碱性红 14, 碱性蓝 7, 碱性蓝 11, 碱性蓝 26, 碱性紫 1, 碱性紫 4, 碱性紫 10 等; 活性染料如活性红 120, 活性红 2 等。

染料还包括碱性和酸性染料的络合物以及阴离子和阳离子染料的络合物，例如柯衣定碱和酸性间胺黄酸的络合物。

根据本发明，染料还包括至少部分可溶于水的荧光增白剂。

根据该定义，有机染料还包括以非辐射方式灭活吸收辐射的 UV 射线吸收化合物（UV 稳定剂）。这些化合物常常在防晒组合物中用作 UV 吸收剂。它们包括对氨基苯甲酸的衍生物，尤其是它的酯；水杨酸酯，肉桂酸酯，二苯甲酮类，2-苯基苯并咪唑-4-磺酸及其盐，尿刊酸，它的盐和它的酯，苯并噁唑类，苯并三唑类，苜叉基樟脑及其衍生物。

还非常适合的是在化妆品中使用的《色料索引》染料，如 42045, 42051, 42080, 42090, 42735, 44045, 61585, 62045, 73015, 74180, 溴百里酚蓝，焦糖，10316, 13015, 18690, 18820, 18965, 19140, 45350, 47005, 75100, 核黄素，10020, 42053, 42100, 42170, 44090, 59040, 61570, 75810, 溴甲酚绿，14270, 15510, 15980, 15985, 16230, 20170, 40215, 14700, 14720, 14815, 15620, 16035, 16185, 16255, 16290, 17200, 18050, 18130, 18736, 24790, 27290, 45100, 45220, 45380, 45405, 45410, 45425, 45430, 75470, 甜菜根红，花色素类，酸性红 195, 黑 20470, 27755, 28440, 50420, 42510, 42520, 45190 和 60730。

取决于染料的颜色强度，微胶囊通常包含至少 0.1 重量%、优选 1 - 50 重量%和尤其 5 - 20 重量%的至少一种染料，以亲水溶剂为基准计。

根据本发明的胶囊壁主要由聚氨酯和/或聚脲组成。优选的是基本由聚脲，即含  $\text{NH}_2$  基团的反应剂与二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的反应产物组成的胶囊壁。

还适合的是二异氰酸酯和多异氰酸酯，如由 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75-136 页中所述的脂族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环二异氰酸酯和多异氰酸酯，例如乙二醇二异氰酸酯，1,4-四亚甲基二异氰酸酯，1,6-六亚甲基二异氰酸酯，1,12-十二烷二异氰酸酯，环丁烷 1,3-二异氰酸酯，环己烷 1,3-和 1,4-二异氰酸酯和这些异构体的任何混合物，如在 DE-B 1 202 785 和 US 专利 3 401 190 中所述的 1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基环己烷，2,4-和 2,6-己烷-氢化甲苯二异氰酸酯，以及这些异构体的任何混合物，六氢-1,3-和-1,4-亚苯基二异氰酸酯，



全氢-1,4'-和-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯, 和这些异构体的任何混合物, 二苯基甲烷 2,4'-和 4,4'-二异氰酸酯, 亚萘基-1,5-二异氰酸酯, 三苯基甲烷 4,4'4''-三异氰酸酯, 如通过苯胺-甲醛缩合和后续光气化获得和如在 GB 专利 874 430 和 848 671 中所述的多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 根据 US 专利 3 454 606 的间-和对-异氰酸根苯基磺酰基异氰酸酯, 如在 DE-B 1 157 601 中所述的全氯化芳基多异氰酸酯, 如在 DE 专利 1 092 007 (= US 专利 3 152 162) 中所述的具有碳化二亚胺基团的多异氰酸酯, 如在 US 专利 3 492 330 中所述的二异氰酸酯, 如在 GB 专利 761 626 和公开的 NL 专利申请 7 102 524 中所述的具有脲基甲酸酯基的多异氰酸酯, 如在 US 专利 3 001 973、德国专利 1 022 789、1 222 067 和 1 027 394 以及德国公开专利 1 929 034 和 2 004 048 中所述的具有异氰脲酸酯基的多异氰酸酯, 如在 BE 专利 752 261 或 US 专利 3 394 164 中所述的具有脲烷基团的多异氰酸酯, 根据德国专利 1 230 778 的具有酰化脲基的多异氰酸酯, 如在德国专利 1 101 394 和 GB 专利 889 050 中所述的具有缩二脲基的多异氰酸酯, 如在 US 专利 3 654 106 中所述的通过调聚反应制备的多异氰酸酯, 如在 GB 专利 965 474 和 1 072 956、US 专利 3 567 763 和德国专利 1 231 688 中所述的具有醚基的多异氰酸酯。根据德国专利 1 072 385 的上述异氰酸酯与缩醛的反应产物和根据 US 专利 3 455 883 的含有聚合脂肪酸基团的多异氰酸酯。

还可以使用在异氰酸酯工业制备过程中形成的具有异氰酸酯基的蒸馏残余物, 任选溶解在上述一种或多种多异氰酸酯中。还可以使用上述多异氰酸酯的任何混合物。

适合的改性、脂族异氰酸酯例如是以六亚甲基 1,6-二异氰酸酯、间苯二甲撑二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷和异佛尔酮二异氰酸酯为基础的那些, 它们具有至少两个异氰酸酯基/每分子。

还适合的例如是如在 DE-B 1 101 394、DE-B 1 453 543、DE-A 1 568 017 和 DE-A 1 931 055 中所述的以具有缩二脲结构的六亚甲基 1,6-二异氰酸酯的衍生物为基础的多异氰酸酯。

还可以使用由于含有缩二脲基的六亚甲基 1,6-二异氰酸酯用有机磷催化剂进行碳化二亚胺化获得的多异氰酸酯-聚脲酮亚胺,其中首先形成的碳化二亚胺基团与其它异氰酸酯基反应,获得脲酮亚胺基团。

还可以使用具有多于两个异氰酸酯端基的异氰脲酸酯改性的多异氰酸酯,例如在 DE-A 2 839 133 中描述了以六亚甲基二异氰酸酯为基础制备的那些。其它异氰脲酸酯改性的多异氰酸酯可以与之类似地获得。

还可以使用所述异氰酸酯的混合物,例如脂族异氰酸酯的混合物,芳族异氰酸酯的混合物,脂族和芳族异氰酸酯的混合物,尤其任选包含改性二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物。

这里所述的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯还可以与以下物质混合使用:二和多碳酰氯,如癸二酰氯,对苯二甲酰氯,己二酰二氯,草酰二氯,丙三酰三氯和 1,2,4,5-苯四酰氯;二和多磺酰氯,如 1,3-苯二磺酰氯和 1,3,5-苯三磺酰氯;光气;以及二氯和多氯甲酸酯,如 1,3,5-苯三氯甲酸酯和双氯甲酸乙烯酯。

优选的异氰酸酯是任选与 4,4'-二苯基甲烷异氰酸酯和任选的 2,4-二苯基甲烷异氰酸酯混合的缩二脲六亚甲基二异氰酸酯,任选与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和任选的 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯混合的三聚六亚甲基二异氰酸酯。

其它优选的二异氰酸酯是在 DE-A 3 105 776 和 3 521 126 中给出的烷基苯二异氰酸酯和烷氧基苯二异氰酸酯,包括以它们的缩二脲异氰酸酯脲二酮低聚物形式存在的那些。

优选的二或多异氰酸酯是 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,单体二苯基甲烷二异氰酸酯和低聚二苯基甲烷二异氰酸酯(聚合物 MDI)的混合物,四亚甲基二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯三聚物,六亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯三聚物,异佛尔酮二异氰酸酯三聚物,4,4'-亚甲基双(环己基)二异氰酸酯,苯二甲撑二异氰酸酯,四甲代苯二甲撑二异氰酸酯,十二烷基二异氰酸酯,二异氰酸赖氨酸烷基酯(其中烷基是  $C_1 - C_{10}$ ), 2,2,4-或 2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯,2-丁基-2-乙基五亚甲基二

异氰酸酯, 1,4-二异氰酸根-环己烷或 4-异氰酸根甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯。

特别优选的是具有不同反应活性的 NCO 基团的多异氰酸酯, 如 2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI), 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (2,4'-TDI), 三异氰酸根甲苯, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯, 2-异氰酸根丙基环己基异氰酸酯, 3(4)-异氰酸根甲基-1-甲基环己基异氰酸酯, 1,4-二异氰酸根-4-甲基戊烷, 2,4'-亚甲基-双(环己基)二异氰酸酯和 4-甲基环己烷 1,3-二异氰酸酯 (H-TDI)。还特别优选的是这样的异氰酸酯, 其 NCO 基团的最初反应活性相等, 但在第二个 NCO 基团的情况下, 由于首先将醇或胺加成到 NCO 基团上而诱发反应活性降低。它们的实例是其中 NCO 基团通过离域电子体系偶联的异氰酸酯, 例如 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 1,5-亚萘基二异氰酸酯, 二苯基二异氰酸酯, 联甲苯胺二异氰酸酯或 2,6-甲苯二异氰酸酯。

另外, 例如可以使用通过利用脲烷、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、脲二酮、酰胺、异氰脲酸酯、碳化二亚胺、脲酮亚胺、噁二嗪三酮或亚胺基噁二嗪二酮结构连接而由所述二异氰酸酯或多异氰酸酯或它们的混合物制备的低聚异氰酸酯或聚异氰酸酯。

根据本发明的含  $\text{NH}_2$  反应剂是: 胍, 脲和它们的盐, 羟胺, 二胺和多胺和氨基醇。这些化合物可以以纯的形式或以彼此的混合物使用。优选的脲盐是脲碳酸盐。如果使用强酸的脲盐, 需要添加碱。

适合的胺一般是具有 32 - 500g/mol、优选 60 - 300g/mol 的分子量范围的多官能胺, 其含有选自伯和仲氨基中的至少两个氨基。它们的实例是二胺, 如二氨基乙烷, 二氨基丙烷, 二氨基丁烷, 二氨基己烷, 哌嗪, 2,5-二甲基哌嗪, 氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺, IPDA), 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 1,4-二氨基环己烷, 氨基乙基乙醇胺, 胍, 胍水合物; 或三胺, 如二亚乙基三胺或 1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷。

胺还可以以封闭形式, 例如以相应酮亚胺(参看例如 CA-A-1 129 128)、酮连氮(参照例如 US-A 4 269 748)或胺盐(参看例如 US-A 4 292 226)

的形式使用。

氨基醇的实例是乙醇胺和三乙醇胺。原则上，水还可以通过加成到 NCO 基团上和随后消除 CO<sub>2</sub> 来产生随后能够与 NCO 基团交联反应的氨基而起到反应剂的作用。

优选的含 NH<sub>2</sub> 反应剂是二胺，尤其优选脂族 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-二胺，如亚乙基二胺和六亚甲基二胺。

根据本发明使用的异氰酸酯的量在通常用于界面加聚方法的范围内变化。因此，使用 20 - 150 重量%、优选 40 - 150 重量%的异氰酸酯，以提供用于包封的非连续相（亲水溶剂 + 水溶性物质）为基准计。低至 40 重量%的量也可以获得胶囊的良好剪切稳定性。150 重量%以上的量是可行的，但一般没有获得更加稳定的胶囊壁。

形成壁所需的反应剂的理论量由 a) 所用反应剂组分的反应性氨基和/或羟基的含量来计算。这些定量比通常用当量来表示。

$$\text{当量}_{\text{异氰酸酯}} = \frac{42}{\text{NCO 含量}^*)} \times 100$$

\*) = 例如以滴定分析法测定 (DIN 53 185)

$$\text{当量}_{\text{反应剂}} = \frac{\text{分子量}_{\text{反应剂}}}{\text{分子中的反应性基团的数目}}$$

存在于油相中的所有 NCO 基团的反应需要至少理论相等数目的 NH<sub>2</sub> 和/或 OH 基。因此有利地以它们的当量比率来使用异氰酸酯和反应剂。然而，反应剂的化学计算量可以偏低，因为在界面加聚方法过程中不能排除异氰酸酯与过量存在的水发生二级反应，或者可以使用过量的反应剂组分，因为这种过量不是关键的。

因此，尤其，反应剂以理论计算量的 50 - 150 重量%的量使用。该量

优选为 50 - 100 重量%，以理论计算量为基准。

本发明进一步提供制备根据本发明的微胶囊分散体的方法，该方法包括使用表面活性物质制备亲水溶剂在疏水溶剂中的乳液，其中亲水相包含水溶性有机物质和能与二异氰酸酯基和/或多异氰酸酯基反应的携带 OH 或 NH<sub>2</sub> 基团的反应剂，并将二异氰酸酯和/或多异氰酸酯加入到该乳液中。

为了获得稳定乳液，需要表面活性物质，如保护胶体和/或乳化剂。通常使用与疏水相混合的表面活性物质。表面活性物质优选为 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯。

优选的保护胶体是具有长度 ≥ 50 Å 的疏水结构单元的线性嵌段共聚物，或其与其它表面活性物质的混合物。线性嵌段共聚物用下式来表示：



其中 w 是 0 或 1，x 是 1 或 1 以上的整数，y 是 0 或 1，z 是 0 或 1，A 是亲水结构单元，其具有 ≥ 1 重量% (> 10g/l) 的在 25 °C 水中的溶解度和 200-50000 的分子量，它以共价键连接于 B 嵌段，以及 B 是疏水结构单元，其具有 300-60000 的分子量和 < 1 重量% 的在 25 °C 水中的溶解度且能够与 A 形成共价键；和其中 C 和 D 是端基，彼此独立地可以是 A 或 B。端基可以是相同或不同的，与制备方法无关。表面活性物质优选是包含 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯和上述线性嵌段共聚物的混合物。上述线性嵌段共聚物优选是 12-羟基硬脂酸嵌段共聚物。

亲水基团的实例是聚环氧乙烷，聚(1,3-二氧戊环)，聚环氧乙烷或聚(1,3-二氧戊环)的共聚物，聚(2-甲基-2-噁唑啉)，聚(氯化缩水甘油基三甲基铵)，聚氧化亚甲基。

疏水基团的实例是其中疏水部分是 ≥ 50 Å、优选 ≥ 75 Å、尤其 ≥ 100 Å 的立体障碍的聚酯。聚酯由诸如以下组分衍生：2-羟基丁酸，3-羟基丁酸，4-羟基丁酸，2-羟基己酸，10-羟基癸酸，12-羟基十二烷酸，16-羟基十六烷酸，2-羟基异丁酸，2-(4-羟基苯氧基)丙酸，4-羟基苯基丙酮酸，12-羟基硬脂酸，2-羟基戊酸，由己内酯和丁内酯获得的聚内酯，由己内酰胺获得的聚内酰胺，聚氨酯和聚异丁烯。

线性嵌段共聚物同时含有亲水单元和疏水单元。嵌段聚合物具有 1000 以上的分子量和根据余弦定律计算的 ≥ 50 Å 的疏水结构部分的长度。计算这些尺寸用于扩展构型，将在文献中给出的键长和键角考虑进去。这些单元

的制备一般是已知的。制备方法例如是羧基酸的缩合反应，多元醇（如二醇）与多羧酸（如二羧酸）的缩合。还适合的是内酯和内酰胺的聚合，以及多元醇与多异氰酸酯的反应。疏水聚合物单元与亲水单元反应，如公知的那样，例如通过缩合反应和偶联反应进行。这些嵌段共聚物的制备例如描述在 US 4 203 877 中，该专利特地引入供参考。线性嵌段共聚物的比例优选是所用表面活性物质总量的 20 - 100 重量%。

适合的表面活性物质也是通常用于油包水乳液的乳化剂，例如：

- C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯，
- 羟基硬脂酸和 C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> 脂肪醇的酯，
- C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脂肪酸和甘油或聚甘油的单酯和二酯，
- 环氧乙烷和丙二醇的缩合物，
- 氧丙烯化/氧乙烯化 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇，
- 多环醇，如甾醇，
- 具有高分子量的脂族醇，如羊毛脂，
- 氧丙烯化/聚甘油化醇和异硬脂酸镁的混合物，
- 聚氧乙基化或聚氧丙烯化脂肪醇的丁二酸酯，
- 镁、钙、锂、锌和铝的羊毛脂酸盐和硬脂酸盐，任选作为与氢化羊毛脂、羊毛脂醇或硬脂酸或硬脂醇的混合物。

Span® 系列的乳化剂（ICI Americas, Inc.）已经证实是特别有利的。它们是环化山梨醇，有时用脂肪酸聚酯化，其中基本结构还可以被已知来自表面活性化合物的其它基团、例如被聚氧乙烯取代。可以提及的实例是与月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸的脱水山梨醇酯，如 Span 80（脱水山梨醇单油酸酯）和 Span 60（脱水山梨醇单硬脂酸酯）。

在优选的实施方案中，氧丙烯化/氧乙烯化 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇作为与其它表面活性物质的混合组分使用。这些脂肪醇通常具有 3-12 个环氧乙烷或环氧丙烷单元。

优选使用 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯作为乳化剂。它们可以单独使用，以它们的混合物和/或以与其它上述类型乳化剂的混合物使用。脱水山

梨醇脂肪酸酯的比例优选是所用表面活性物质总量的 20 - 100 重量%。

在优选的实施方案中，选择包含以上定义的线性嵌段共聚物和 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯的表面活性物质混合物。

尤其优选的是，选择包含线性嵌段共聚物、C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯和氧丙烯化/氧乙烯化 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇的表面活性物质混合物。

优选的是包含 20 - 95 重量%、尤其 30 - 75 重量%的线性嵌段共聚物和 5 - 80 重量%、尤其 25 - 75 重量%的 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯的那些混合物，以表面活性物质的重量为基准计算。氧丙烯化/氧乙烯化 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇的比例优选是 0 - 20 重量%。

尤其优选的是主要包含 40 - 60 重量%的线性嵌段共聚物、30 - 50 重量%的 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 脱水山梨醇脂肪酸酯和 2 - 10 重量%的氧丙烯化/氧乙烯化 C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇的表面活性物质混合物。

表面活性物质的最佳量首先受表面活性物质本身的影响，其次受反应温度、所需微胶囊尺寸和壁材料的影响。最佳需要量可以通过简单的系列试验来测定。表面活性物质一般以 0.01 - 10 重量%、优选 0.05 - 5 重量%和尤其 0.1 - 2 重量%的量使用，以疏水相为基准计。

为了制备根据本发明的微胶囊，根据一个优选实施方案，可以将水溶性有机物质和携带 OH 或 NH<sub>2</sub> 的反应剂在亲水溶剂中的溶液加入到疏水溶剂中。借助表面活性物质，在搅拌下获得了稳定乳液。根据一个同样优选的变型，只是将水溶性有机物质和反应剂加入到稳定乳液中，或在乳化步骤过程中添加它们。然后将异氰酸酯计量加入到这种乳液中。一般，这启动了界面加聚或缩合，因此启动了壁的形成。

界面反应例如可以在 -3°C 至 +70°C 下进行，但优选在 0-25°C 下操作。

取决于所要制备的胶囊的尺寸，以已知方式分散成核材料。对于制备大胶囊，使用有效搅拌器、尤其螺旋桨式或叶轮式搅拌器的分散就是足够的。小胶囊（尤其如果尺寸小于 50μm）要求均化或分散机器，这些设备可以配备或不配备强制流动设备。

均化还可以使用超声设备（Branson Sonifier II450）进行。对于利用

超声的均化, 适合的设备例如是 GB 2250930 和 US5,108,654 中所述的设备。

胶囊尺寸可以通过分散装置/均化装置的速度和/或使用保护胶体的浓度或通过其分子量(即通过在一定限度内的含水连续相的粘度)来控制。在这一点上, 当速度增加到极限速度时, 分散颗粒的尺寸减小。

在这一点上, 重要的是, 在胶囊形成的开始使用分散设备。在具有强制流动的连续操作型设备的情况下, 有利的是让乳液通过剪切场数次。

使用根据本发明的方法, 可以制备具有 5-50 重量%的微胶囊含量的微胶囊分散体。微胶囊是独立的胶囊。如果在分散过程中选择适当的条件, 则可以制备 0.5-50 $\mu\text{m}$  和更大平均粒度的胶囊。优选的是具有 0.5-50 $\mu\text{m}$ 、尤其至多 30 $\mu\text{m}$  的平均粒度的胶囊。平均粒径是数均粒径, 通过准弹性动态光散射来测定。它通常使用购自 Coulter Scientific Instruments 的 Coulter N4 Plus 颗粒分析仪来测定。胶囊的尺寸分布尤其有利地是非常窄的。

根据本发明的微胶囊分散体可以按照已知方式引入到化妆品组合物中。在化妆品组合物中的引入通过用于该目的的常规工序来进行, 通常通过搅拌和均化引入到化妆品组合物的其它成分中。

配制为装饰用化妆品组合物的化妆品组合物的例子是用于处理面部皮肤、尤其眼部区域的组合物, 如眼影笔, 眼线笔, 眉笔, 眼影膏, 胭脂膏, 胭脂粉, 粉底, 化妆品, 例如舞台化妆品, 唇膏。

在专门由油或脂肪组成的化妆品组合物、尤其具有固态的那些例如笔如眼影笔、眼线笔、眉笔、棒状舞台化妆品、唇膏等的情况下, 以及在粉末或细粉化妆品组合物例如眼影膏和胭脂膏或松散粉状胭脂的情况下, 优选使用微胶囊分散体。

微胶囊在化妆品组合物中的量主要受装饰用化妆品组合物所要具有的所需颜色效果的控制。取决于化妆品组合物的性质和所需颜色效果, 微胶囊在化妆品组合物中的含量为 0.1-50 重量%, 以化妆品组合物的总重量计。

### 实施例 1

将 1.5g 的 Span<sup>®</sup> 80(脱水山梨醇单油酸酯)、0.3g 的 Cremophor<sup>®</sup> A6 [75 重量%的十六/十八醇聚氧乙烯(6)醚(乙氧基化鲸蜡醇), 25 重量%的硬



脂醇, BASF]和 2.1g 的 Arlacel® P135(PEG-30 二聚羟基硬脂酸酯, Atlas Chemie)在 860g 的 Miglyol® (甘油癸酸酯/辛酸酯; Hüls)812 中的溶液引入到圆柱形 2L 搅拌容器内。使用分散装置 (Turrax 45N, 购自 Jahnke & Kunkel), 在 6000rpm 转速下通过添加 6.7g 的乙二胺和 4g 的 Cochenille Red A (E124; C.I. 162 55)在 80g 水中的溶液来制备油包水乳液。将所得乳液在 1000rpm 的搅拌器速度下在冰浴中冷却到 2°C。在冰冷却的同时, 在相同的搅拌速度下经 300 分钟的过程添加 23g 的 Basonat® LR 8528(多官能甲苯二异氰酸酯加合物, 75 重量%乙酸乙酯溶液; BASF)在 300g Miglyol 中的溶液。当添加完后, 将分散体加热到室温, 搅拌另外 180 分钟。所得分散体是红色乳状的, 根据显微镜观测结果, 它包含直径主要为 1-5 $\mu\text{m}$  的独立胶囊。粘度是 47.5mPas, 固含量是 11 重量%。

粘度根据 ISO 3219 (DIN 53019) 使用 Physica MC20 粘合剂用测量体系 21 在 100s<sup>-1</sup> 的剪切速度和 23°C 的温度下测定。胶囊直径使用购自 Leitz 的显微镜 (Diaplan 101/107) 在 400 倍放大倍数下测定。

#### 实施例 2

与实施例 1 类似地制备胶囊分散体, 所用染料是 4g 的活性红 120。所得分散体是红色乳状的, 根据显微镜观测结果, 它包含直径主要为 1-5 $\mu\text{m}$  的独立胶囊。粘度是 43.9mPas, 固含量是 11 重量%。

#### 实施例 3

与实施例 1 类似地制备微胶囊分散体, 所用染料是 4g 的活性红 2。所得分散体是红色乳状的, 根据显微镜观测结果, 它包含直径主要为 1-5 $\mu\text{m}$  的独立胶囊。粘度是 45.2mPas, 固含量是 11 重量%。

#### 实施例 4

与实施例 1 类似, 所用水溶液是 64g H<sub>2</sub>O 和 16g 乙醇的混合物。所得分散体是红色乳状的, 根据显微镜观测结果, 它包含直径主要为 1-5 $\mu\text{m}$  的独立胶囊。粘度是 50.2mPas, 固含量是 11 重量%。