



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870084 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201380055683.4

(22)申请日 2013.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104870084 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据

12290370.1 2012.10.25 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/072403 2013.10.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/064255 EN 2014.05.01

(73)专利权人 奇华顿股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

专利权人 皮埃尔与玛丽·居里大学

国家科学研究中心

(72)发明人 S·博内利 C·热弗鲁瓦

S·蒂利里 P·佩兰 C·沃特兰

C·蒙特 N·庞托斯蒂尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王贵杰

(51)Int.Cl.

B01J 13/22(2006.01)

C11D 3/50(2006.01)

审查员 李秀帆

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

胶囊

(57)摘要

包含含有香料的芯和在所述芯周围形成的壳的芯-壳胶囊,其中所述壳由具有1000-10000000道尔顿分子量的聚羧酸形成。

1. 芯-壳胶囊, 包含含有香料的芯和在所述芯周围形成的壳, 其中所述壳由具有1000-10000000道尔顿分子量的聚羧酸或酸酐聚合物形成, 并且所述壳由多层聚羧酸或酸酐聚合物组成, 并且其中在每层聚羧酸或酸酐聚合物之间插入有不同聚合材料的层, 其中所述不同聚合材料为聚乙基吡咯烷酮。

2. 权利要求1的芯-壳胶囊, 其中胶囊中包含的任意羧酸单体以100ppm或更小的量存在。

3. 权利要求1的芯-壳胶囊, 其中胶囊中包含的任意羧酸单体以10ppm或更小的量存在。

4. 权利要求1的芯-壳胶囊, 其中胶囊中包含的任意羧酸单体以1ppm或更小的量存在。

5. 权利要求1-4任一项的芯-壳胶囊, 其中所述聚羧酸选自聚甲基丙烯酸, 聚丙烯酸, 聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸), 苯乙烯-马来酸共聚物, 聚(衣康酸), 聚(衣康酸-甲酯), 聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸), 聚(丙烯酸-共-马来酸), 聚(甲基乙基醚-交替-马来酸), 聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸), 聚(丙烯酸-共-马来酸), 聚(2-丙基丙烯酸), 聚(2-乙基丙烯酸), 聚(苯乙烯-交替-马来酸), 聚(乙烯-共-丙烯酸), 聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸), 聚(乙烯-共-甲基丙烯酸), 聚(异丁烯-共-马来酸)或聚(苯乙烯-共-马来酸); 所述酸酐聚合物在胶囊形成条件下转化成酸, 其选自乙烯-马来酸酐共聚物, 聚乙烯-交替-马来酸酐, 聚(马来酸酐-交替-1-十八烯), 聚(异丁烯-交替-马来酸酐), 聚(苯乙烯-共-马来酸酐), 聚(甲基乙基醚-交替-马来酸酐), 聚(苯乙烯-交替-马来酸酐), 聚[(异丁烯-交替-马来酰亚胺)-共-(异丁烯-交替-马来酸酐)], 或Isobam型的聚酸酐。

6. 权利要求1的芯-壳胶囊, 其中所述壳由至少两层组成。

7. 权利要求1的芯-壳胶囊, 其中所述聚羧酸是聚(甲基丙烯酸)且所述插入的聚合材料是聚(乙基吡咯烷酮)。

8. 水性淤浆, 包含如上述权利要求任一项中所定义的芯-壳胶囊, 其中所述淤浆具有小于6的pH。

9. 权利要求8的水性淤浆, 其中所述淤浆具有为2-6的pH。

10. 权利要求8的水性淤浆, 其中所述淤浆具有为2-4的pH。

11. 权利要求8-10任一项的水性淤浆, 包含芯-壳胶囊、稳定剂和缓冲剂。

12. 消费品组合物, 其具有小于6的pH, 该组合物选自家庭用品, 该组合物包含如权利要求1-11任一项中所定义的芯-壳胶囊或含有芯-壳胶囊的水性淤浆。

13. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自洗衣清洁剂和柔顺剂。

14. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自个人护理产品。

15. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自护发产品。

16. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自香波、梳理膏、免洗型护发素、定型膏、皂和润肤霜。

17. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自调理剂。

18. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自除臭剂和止汗剂。

19. 权利要求12的消费品组合物, 其中所述家庭用品选自精细香料和口腔护理产品。

20. 权利要求12-19任一项的消费品组合物, 其具有2-6的pH。

21. 权利要求12-19任一项的消费品组合物, 其具有2-4的pH。

22. 稳定如权利要求1-7任一项中所定义的芯-壳胶囊的方法, 包括在pH小于6的适合的

介质中储存它们的步骤。

23. 权利要求22的方法,其中pH为2-4。

24. 包封有益剂的方法,包括下列步骤:

a) 将包含所述有益剂的油滴分散于外相中以形成分散相,所述外相包含具有小于6的pH的水性介质;和

b) 在分散相液滴周围沉积包含聚羧酸或酸酐聚合物和不同聚合材料的交替层,其中所述不同聚合材料为聚乙烯基吡咯烷酮,

其特征在于前两层之一是具有1000-10000000道尔顿分子量的聚羧酸或酸酐聚合物。

25. 权利要求24的方法,其中所述有益剂为香料。

胶囊

[0001] 本发明涉及有益剂、特别是香料的包封。

[0002] 芯-壳胶囊是本领域已知的。它们一般由聚合物壳和实际应包封的任意其它成分组成,所述聚合物壳在包含有益剂例如香料的芯周围形成。

[0003] 芯-壳胶囊典型地通过形成分散在连续水相中的成芯材料液滴而形成。应反应以在芯液滴周围形成聚合物壳的单体包含在液滴和/或连续相中。可以使得它们反应以便在液滴周围形成聚合物包覆层,它们随后通过交联反应固化(硬化)。按照这种方式,能够形成包含由氨基塑料和树脂、特别是热固型树脂、聚脲类、聚氨基甲酸酯类、聚酰胺类、明胶、聚丙烯酸类等形成的壳的芯-壳胶囊。

[0004] 芯-壳胶囊用途广泛。聚合物壳可以具有屏障功能,由此防止芯内含物接触胶囊外部环境,而且还可以作为调节香料以期望的释放速率释放的工具起作用。壳的性质和组成可以影响胶囊特性,例如硬度、脆度和孔隙率,且由此影响有益剂从其中释放的方式。通过原位聚合反应形成壳的缺点在于所形成的胶囊可能包含显著水平的未反应的单体。例如,单体的残留物接触皮肤可能是特别不期望的,例如在个人护理用品中。由于这一原因,通常对胶囊进行大量后处理,以便在高转化率聚合后除去这些残留物,这在界面聚合过程中极难实现。后处理技术可以采取用与另一种分子后反应或后固化、挥发、汽提、分子捕获或使用适合的溶剂或离子交换树脂萃取的形式。令人遗憾地,当胶囊包含挥发性有益剂例如香料时,这些技术不是特别适合。

[0005] 对提供芯-壳胶囊仍然存在需求,其中所述壳基于聚合物,该胶囊包含极低水平的单体残留物。

[0006] 申请人已经发现,能够在包含有益剂例如香料的油滴周围形成基于聚羧酸的预聚材料的壳。当使聚合材料贴合(laid down)预成型时,可以形成迄今为止使用常规原位聚合技术不能得到的包含极低水平的单体材料的胶囊。

[0007] 本发明在第一个方面提供了芯-壳胶囊,其包含含有香料的芯和在所述芯周围形成的壳,其中所述壳由具有1000-10000000道尔顿、更具体地50000-2000000道尔顿分子量的聚羧酸形成。

[0008] 本发明的胶囊不同于常规的聚丙烯酸胶囊的方面在于所述壳由与常规方法相反的预聚材料形成,在常规方法中,单体在原位反应形成壳。在后面的情况中,所述壳由具有不确定或不可测定分子量的聚合物团组成。

[0009] 本发明附带几个优点。通过使用预聚物形成壳,可以通过选择成分聚合物的期望的分子量发挥对壳机械特性的巨大控制作用。此外,预聚材料的应用基本上避免了在胶囊中形成残留单体污染物的问题。

[0010] 因此,在包含含有香料的芯和在所述芯周围形成的壳的芯-壳胶囊的另一个方面,其中所述壳由聚羧酸形成,且其中任意的羧酸单体以100ppm或更小、更具体地10ppm或更小、仍然更具体地1ppm或更小的量存在。

[0011] 可以通过本领域公知的技术测定残留的羧酸,例如,通过GC分析。典型地,GC柱可以包含聚二甲基硅氧烷,且载气可以是氦。可以使用适合的溶剂例如甲醇等萃取单体残留

物。

[0012] 作为成壳材料使用的聚羧酸可以选自聚甲基丙烯酸,聚丙烯酸,苯乙烯-马来酸共聚物,聚(衣康酸),聚(衣康酸-甲酯),聚(甲基丙烯酸甲酯-共-甲基丙烯酸),聚(丙烯酸-共-马来酸),聚(丙烯酸-共-甲基丙烯酸),聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸),聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸),聚(丙烯酸-共-马来酸),聚(2-丙基丙烯酸),聚(2-乙基丙烯酸),聚(苯乙烯-交替-马来酸),聚(乙烯-共-丙烯酸),聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸),聚(乙烯-共-甲基丙烯酸),聚(异丁烯-共-马来酸)或聚(苯乙烯-共-马来酸);或酸酐聚合物,其可以在胶囊形成条件下转化成酸,例如乙烯-马来酸酐共聚物,聚乙烯-交替-马来酸酐,聚(马来酸酐-交替-1-十八烯),聚(异丁烯-交替-马来酸酐),聚(苯乙烯-共-马来酸酐),聚(甲基乙烯基醚-交替-马来酸酐),聚(苯乙烯-交替-马来酸酐),聚[(异丁烯-交替-马来酰亚胺)-共-(异丁烯-交替-马来酸酐)],或Isobam型的聚酸酐(由Kuraray提供)。

[0013] 在本发明的一个实施方案中,所述壳包含一种或多种另外的不同于上文公开的聚羧酸的聚合材料。

[0014] 在本发明的一个实施方案中,所述壳由多层聚羧酸组成,更具体地为至少2层,仍然更具体地为5-10层或更多。

[0015] 在本发明的一个实施方案中,所述壳由多层聚羧酸聚合材料组成,且其中每层聚羧酸之间插入有所述另外的聚合物材料层。

[0016] 在一个更具体的实施方案中,选择形成所述插入层的另外的聚合材料,其特性使得能够通过它们在它们之间形成物理或化学键与相邻聚羧酸层发生相互作用。

[0017] 仍然更具体地,形成所述插入层的聚合材料能够通过形成氢键与相邻聚羧酸层发生相互作用。

[0018] 上述涉及的一种或多种另外的聚合材料可以选自聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙烯醇,包含内酰胺基团的聚合物如PVP或聚(N-乙烯基己内酰胺),在主链上包含醚基的聚合物(聚氧化乙烯、聚丙二醇)或包含醚基作为侧链的聚合物(聚(乙烯基甲基醚),丙烯酸型聚合物如聚丙烯酰胺、聚(N-异丙基丙烯酰胺)和聚(N,n-二甲基丙烯酰胺),聚合醇类如PVA,聚(2-羟基乙基丙烯酸酯)和聚(2-羟基乙基乙烯基醚),其它合成聚合物如聚(2-乙基-2-噁唑啉)和聚(N-乙酰基氨基乙烯)和水溶性非离子多糖类如甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

[0019] 典型的组合包括聚(甲基丙烯酸)/聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(醋酸乙烯酯)/乙烯-马来酸酐共聚物和聚(聚乙烯醇)/乙烯-马来酸酐共聚物。

[0020] 通过选择期望的层数,能够密切控制胶囊壳的厚度。在本发明的一个具体的实施方案中,所述壳的厚度为5-150nm。通过选择壳的厚度以及形成它的预聚材料的性质,能够在孔隙率、稳定性(耐受严格的制备、混合、转运和储存)和脆性(允许胶囊在期望的时间时的应用中破裂以释放其香料)方面控制胶囊壳的特性。

[0021] 所述芯-壳胶囊对高pH条件有一定敏感性。实际上,在6.5或更高的pH水平上,所述壳开始离解回形成它们的聚合材料。

[0022] 因此,本发明在其另一个方面提供了稳定所述芯-壳颗粒的方法,所述方法通过将它们储存在pH小于约5、更具体地pH为约2-4的适合的介质中进行。

[0023] 本发明在另一个方面提供了包含如本文所述的芯-壳胶囊的水性淤浆,其中所述

淤浆具有小于约5、更具体地为2-4的pH。

[0024] 该淤浆可以包含5-50%重量的芯-壳胶囊,更具体地为10-40%,仍然更具体地为20-30%重量。任选地,该淤浆可以包含稳定聚合物。通常在包含胶囊的淤浆中使用稳定聚合物,且本领域技术人员可以理解可以使用的稳定聚合物的常用类型。具体的稳定聚合物是Keltrol。稳定聚合物的使用量可以在约0.05-5%重量,更具体地为0.1-0.3%。淤浆的其余质量典型地由水组成。

[0025] 在本发明芯-壳胶囊的pH敏感性方面,优选的是,如果它们用于应用中,则其中周围介质的pH为2-7。本发明芯壳胶囊特别适用于洗衣用品,包括柔顺剂;个人护理用品和护发用品,包括香波、调理剂、梳理膏、免洗型护发素、定型膏、皂、润肤霜;除臭剂和止汗剂;家庭用品;精细香料;和口腔护理产品。

[0026] 本发明在其另一个方面提供了包封有益剂、特别是香料的方法,所述方法包括下列步骤:

[0027] (a) 将包含所述有益剂的油滴分散于外相中以形成分散相,所述外相包含具有小于6的pH的水性介质;

[0028] (b) 在分散相液滴周围沉积包含聚羧酸和至少一种另外的不同于聚羧酸的聚合物材料的壳,

[0029] 其中所述聚羧酸具有1000-10000000道尔顿的分子量。

[0030] 在一个具体的实施方案中,提供了包封有益剂、特别是香料的方法,所述方法包括下列步骤:

[0031] (a) 将包含所述有益剂的油滴分散于外相中以形成分散相,所述外相包含具有小于6的pH的水性介质;

[0032] (b) 在分散相液滴周围沉积包含聚羧酸的层,

[0033] 其中所述聚羧酸具有1000-10000000道尔顿的分子量。

[0034] 在一个更具体的实施方案中,提供了包封有益剂、特别是香料的方法,所述方法包括下列步骤:

[0035] (a) 将包含所述有益剂的油滴分散于外相中以形成分散相,所述外相包含具有小于6的pH的水性介质;

[0036] (b) 在分散相液滴周围沉积包含聚羧酸和另外的不同于所述聚羧酸的聚合物材料的交替层,

[0037] 其中所述聚羧酸具有1000-10000000道尔顿的分子量。

[0038] 通过依次在所述芯周围沉积聚合物层在芯周围形成壳的技术是本领域公知的。然而,这项技术在先涉及将两种聚合电解质交替涂布于牺牲性模板芯(典型地为二氧化硅)上,以构成通过静电吸引保留在一起的连续层。当得到期望的层数时,芯被溶解,得到空心胶囊,然后可以向其中加载期望的有益剂。这种技术提供了空前的控制释放特性的可能性并且受到制药工业的巨大关注(例如,参见Kozlovskaya等人,Chem.Mater.2006,18,328-336)。

[0039] 根据本发明,已经发现能够在无需任何种类的模板或牺牲性芯的情况下,在包含有益剂的液滴周围制成芯-壳胶囊。在液滴周围形成胶囊壳是比在固体芯周围形成壳更大的挑战,因为前者是更流动的相,且成分在壳形成过程中可以分配在液滴与外相之间。按照

这种方式包封香料尤其是挑战,因为其总体特性取决于由复杂的多成分混合物组成的它们,所述混合物的成分具有不同的物理特性和以不同速率和至不同程度的分配。

[0040] 根据本发明形成的芯-壳胶囊用于包封有用的有益剂、香料成分等。可以以最小的芯材料损耗形成胶囊并且维持香料制造者生产的香料芯的快乐特性。

[0041] 在通过导致在分散相液滴上贴合(laid down)聚合材料层形成芯-壳胶囊的过程中,一旦在所述液滴周围涂布最初的两层,则随后的每一层无需选自与最初两层相同的材料。唯一的需求在于随后的每一层能够以物理或化学方式与其相邻的层发生相互作用。这在如何制备胶囊以得到特定期望的结果方面具有相当的通用性。

[0042] 在允许聚合材料沉积在液滴上的条件下,通过将待沉积的聚合材料导入液滴周围的外相,可以将聚合材料涂布于分散相的液滴上。例如,可以将聚合材料导入外相,在外相中的导入量为约0.2-10%w/w,更具体地为1-5%重量,且pH为约2-6。所导入的聚合材料量取决于其分子量(分子量越高,则一般用于外相的量越少)。

[0043] 可以将不同的聚合材料层依次地贴合,如果在聚合材料沉积完成后,则用水将过量的聚合材料从外相洗涤出来,并且将新(依次)的聚合材料导入外相。重复该过程,直到沉积期望的层数为止。该方法具有如下优点:无需使用特定比例的聚合物,因此,无需观察精确组成限定。可以按照这种方式,使用包括喷涂或微流体在内的技术形成芯-壳胶囊。

[0044] 一旦形成壳,则任选地可以将其交联。可以通过任意便利的方式实现这一目的。例如,可以通过添加如聚醛、聚官能性异氰酸酯类或环氧化物或任意其它适合的交联剂来交联具有氨基或羟基的聚合物。

[0045] 应期望的是,由此形成的壳可以用作模板剂,在其周围可以实施化学作用以形成氨基塑料、聚脲、聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸、无机微胶囊或杂合胶囊。

[0046] 参照下列非限制性实施例进一步描述本公开。

[0047] 实施例1:

[0048] 包含香料的胶囊的制备

[0049] 将5mL 1%(wt)的100000g/mol分子量的聚(甲基丙烯酸) [PMAA]的水溶液调节至pH至3。向该溶液中加入5mL的专利香料。将两种溶液保持接触24小时,然后使用Ultraturrax™搅拌机以24000rpm乳化2分钟。将该乳液加入到分液漏斗中,用pH 3的水(10^{-3} M HCl)洗涤,得到10%香料溶液。

[0050] 缓慢地混合该溶液,然后允许其沉降24小时。

[0051] 取出下部的水相,用pH=3的水洗涤4次,以萃取过量的聚合物。将这种洗涤相在适度搅拌下加入到pH 3的1(wt)%的PVP(40000g/mol分子量的聚(乙烯基吡咯烷酮))水溶液中。允许该相沉降24h,然后如上述步骤中所述用pH 3的水洗涤。重复沉降、取出下层和洗涤步骤。

[0052] 用PMAA溶液重复上述步骤,然后再用PVP溶液重复该步骤。这种交替持续至已经沉积5层。

[0053] 最终包含香料的胶囊具有31μm的平均直径和约14nm的壁厚。

[0054] 实施例2:

[0055] 包含香料的胶囊的制备

[0056] 本实施例中使用的聚合物是50000g/mol分子量的聚(丙烯酸) [PAA]和40000g/mol

分子量的聚(乙烷基吡咯烷酮)。

[0057] 将5mL 1% (wt) 的PAA水溶液调节至pH至3。向该溶液中加入5mL的专利香料。将两种溶液保持接触24小时,然后使用Ultra-turrax™搅拌机以24000rpm乳化2分钟。将该乳液加入到分液漏斗中,用pH 3的水(10^{-3} M HCl)洗涤,得到10%香料溶液。缓慢地混合该溶液,然后允许其沉降24小时。

[0058] 取出下部的水相,用pH=3的水洗涤4次,以萃取过量的聚合物。将这种洗涤相在适度搅拌下加入到pH 3的1 (wt) %的PVP (40000g/mol 分子量的聚(乙烷基吡咯烷酮)) 水溶液中。允许该相沉降24h,然后如上述步骤中所述用pH 3的水洗涤。重复沉降、取出下层和洗涤步骤。

[0059] 用PAA溶液重复上述步骤,然后再用PVP溶液重复该步骤。这种交替持续至5层。

[0060] 最终包含香料的胶囊具有31μm的平均直径和约18nm的壁厚。

[0061] 实施例3:

[0062] 聚合物回收

[0063] 在缓慢搅拌下将来自实施例1和实施例2的1g胶囊分散体分别导入100g pH=8-9的水。由此形成白色分散体,首先变成半透明,然后变成透明的,而当停止搅拌时,油相在容器表面上出现。

[0064] 通过尺寸排阻色谱法、使用PL Aquagel-OH 8μm (300x7.5mm) 和pH=7的含有0.2M NaNO_3 +0.01M NaH_2PO_4 的水作为洗脱液、PEG作为校准曲线分析水相。还分析了用于制备胶囊的纯聚合物:

[0065]

样品	峰1的Mw (g/mol)	峰2的Mw (g/mol)
纯PMAA	109000	—
纯PVP	45000	—
纯PAA	55000	—
回收后的实施例1	44000	108000
回收后的实施例2	45000	55000 (重叠)

[0066] 这表明在pH 8-9下胶囊破裂后回收了用于形成微胶囊的聚合物。这确立了胶囊壳由确定分子量的离散聚合单元组成。

[0067] 实施例4:

[0068] 包含实施例1的10-层PMAA/PVP微胶囊的香味飘逸的冰淇淋的制备。

[0069] 通过将包含樱桃香精的微胶囊混入pH 5的包含香草香精的冰淇淋制品制备冰淇淋。

[0070] 最初的味道感觉是香草香味,随后胶囊在口腔中在较高pH下溶解后快速地变成樱桃香味。