



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102946843 A

(43) 申请公布日 2013.02.27

(21) 申请号	201180029901.8	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2011.06.15	<i>A61K 8/11</i>	(2006.01)
(30) 优先权数据		<i>A61K 8/81</i>	(2006.01)
10305637.0	2010.06.15 EP	<i>A61Q 13/00</i>	(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C11B 9/00</i>	(2006.01)
2012.12.17		<i>C11D 3/00</i>	(2006.01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>C11D 3/50</i>	(2006.01)
PCT/JP2011/064197	2011.06.15		
(87) PCT申请的公布数据			
W02011/158962 EN	2011.12.22		
(71) 申请人	高砂香料工业株式会社		
地址	日本东京都		
(72) 发明人	E·J·奥森特 S·B·福瑞泽 J·F·沃尔		
(74) 专利代理机构	北京林达刘知识产权代理事 务所(普通合伙) 11277		
代理人	刘新宇 李茂家		

权利要求书 2 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

核壳微胶囊和液体日用品

(57) 摘要

本发明涉及用于液体日用品的核壳微胶囊,其中:所述微胶囊壳由其中 50 重量%-100 重量%的原料具有等于或小于 1.05g/cm³密度的所述原料制成;所述微胶囊核包含香味组合物,所述香味组合物包括:20-100 重量%的至少一种密度大于 0.950g/cm³和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料;所述核材料与壳材料的重量比在约 50:1 至约 1:1 的范围内。

1. 一种核壳微胶囊,所述核壳微胶囊包括核和壳,其中:
所述微胶囊的壳不含甲醛,并且由其中 50 重量 %-100 重量 % 的原料具有等于或小于 1.05g/cm³ 密度的所述原料制成;和
所述微胶囊的核包含香味组合物,所述香味组合物包括:
 - a) 20-100 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料;
 - b) 0-50 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 的油溶性有机化合物;和
 - c) 0-80 重量 % 的至少一种 C 类材料;其中 a)、b) 和 c) 之和等于 100%,
其中所述核材料与所述壳材料的重量比在约 50:1 至约 1:1 的范围内。
2. 根据权利要求 1 所述的核壳微胶囊,其中至少 60 重量 % 的所述原料具有等于或小于 1.05g/cm³ 的密度。
3. 根据权利要求 2 所述的核壳微胶囊,其中至少 70 重量 % 的所述原料具有等于或小于 1.05g/cm³ 的密度。
4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 0.700g/cm³-1.05g/cm³ 的范围内的密度。
5. 根据权利要求 4 所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 0.800g/cm³-1.05g/cm³ 的范围内的密度。
6. 根据权利要求 4 所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 0.850g/cm³-1.05g/cm³ 的范围内的密度。
7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述原料包括至少约 50 重量 % 的(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯。
8. 根据权利要求 7 所述的核壳微胶囊,其中所述原料包括至少约 60 重量 % 的(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯。
9. 根据权利要求 1-6 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述原料包括 20 重量 %-75 重量 % 的一种或多种交联聚合物。
10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述香味组合物包括 25 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。
11. 根据权利要求 10 所述的核壳微胶囊,其中所述香味组合物包括 30 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。
12. 根据权利要求 10 所述的核壳微胶囊,其中所述香味组合物包括 40 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。
13. 根据权利要求 10 所述的核壳微胶囊,其中所述香味组合物包括 50 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 0.950g/cm³ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。
14. 根据权利要求 1-13 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述至少一种环状香料具有在 1.000g/cm³-1.500g/cm³ 的范围内的密度。
15. 根据权利要求 14 所述的核壳微胶囊,其中所述至少一种环状香料具有在 1.050g/cm³-1.400g/cm³ 的范围内的密度。

16. 根据权利要求 1-15 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述至少一种环状香料具有在 1.00-5.00 的范围内的 C_{logP} 。

17. 根据权利要求 16 所述的核壳微胶囊,其中所述至少一种环状香料具有在 2.00-5.00 的范围内的 C_{logP} 。

18. 根据权利要求 16 所述的核壳微胶囊,其中所述至少一种环状香料具有在 2.00-4.50 的范围内的 C_{logP} 。

19. 根据权利要求 1-18 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述核材料与所述壳材料的重量比在约 20:1 至约 1:1 的范围内。

20. 根据权利要求 19 所述的核壳微胶囊,其中所述核材料与所述壳材料的重量比在约 10:1 至约 1:1 的范围内。

21. 根据权利要求 1-20 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述核组合物具有在 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

22. 根据权利要求 21 所述的核壳微胶囊,其中所述核组合物具有在 $0.975\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

23. 一种液体日用品,所述液体日用品具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度,所述液体日用品包括根据权利要求 1-22 任一项所述的核壳微胶囊。

24. 根据权利要求 23 所述的液体日用品,所述液体日用品具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.250\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

25. 根据权利要求 23 或 24 所述的液体日用品,所述液体日用品为家用品组合物、洗衣用品组合物、个人护理用品组合物或化妆品组合物。

26. 根据权利要求 25 所述的液体日用品,所述液体日用品为织物软化剂。

27. 根据权利要求 26 所述的液体日用品,所述液体日用品包括大于 50 重量 % 的水和约 3 重量 % 至约 40 重量 % 的一种或多种阳离子表面活性剂。

核壳微胶囊和液体日用品

技术领域

[0001] 本发明涉及核壳型微胶囊,其中,当用作在液体家用品、洗衣用品、个人护理用品和化妆品内的组分时,将香味组合物引入所述核中以控制香料和任选的其他有益试剂的输送和释放。更具体地,本发明涉及其中壁组合物主要由低密度原料形成的微胶囊。

[0002] 此外,本发明涉及这些微胶囊在液体日用品、尤其是在家用洗净剂、洗衣用品和个人护理用品以及化妆品、尤其是稠化和剪切稀化液体中的使用。

背景技术

[0003] 已知出于涉及来自日用品中的香料或其他有益材料的保护、输送和释放的各种原因,将水不溶性香料或其他无香味材料包封在通常称为微胶囊、典型地具有 1 和 1000 微米(微米 μm) 之间的直径的小胶囊中。

[0004] 微胶囊记载在 Kirk Othmer 的化工技术百科全书第五版中。一种称作壁或壳或核壳微胶囊的微胶囊包括水和油不溶性材料、典型地网络聚合物材料的大体球形壳,在其中包含香料或其他疏水性材料。

[0005] 微胶囊可以通过许多化学反应类型和不同试剂来制备。可以采用许多用于制备聚合物的反应来制备微胶囊壁。其中用于制备粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的微胶囊的最常见化学反应是:缩合反应如涉及醛如甲醛或戊二醛和胺或酚类化合物如三聚氰胺、尿素或间苯二酚的那些反应。该类型的微胶囊通常用于家用产品。

[0006] 凝聚是另一广泛用于形成微胶囊的包封技术,其中预形成的聚合物一起反应以致产物既不溶于水相也不溶于油相,并在乳液的油和水的界面处形成保护壳。界面聚合是进一步的选择,并且涉及油溶性化合物和水溶性化合物的反应从而形成既不溶于油也不溶于水的聚合物网络。此类反应的实例为油溶性酰基氯如对苯二甲酰氯与水溶性胺反应从而形成壳壁。不饱和化合物如乙烯基类、丙烯酸类或苯乙烯类化合物的自由基聚合是生产微胶囊的另一方式,并且变得日益重要,因为制造商尝试以某种方式避免被认为是不安全的化合物,或者尝试解决其他微胶囊类型遇到的问题。对于本领域熟练技术人员,认识到可以组合这些各种微胶囊壁形成工艺,从而使用添加改进壁的性能的额外材料的反应或后胶囊形成(post capsule formation)的组合来形成连续多层的微胶囊壁或单壁。

[0007] 目前的微胶囊不完全令人满意。制造工艺会在产品中留下残余量的化学品如甲醛,这是不期望的。还已知在产品中微胶囊内容物在贮存期间会泄露。出于这些和其他原因,制造商还寻求微胶囊生产的改进方法。目前的发明解决了液体产品中微胶囊的另一具体问题,即维持在液体产品中均匀的微胶囊分散。依赖于微胶囊的尺寸、液相的粘度以及液相和微胶囊之间的密度差,该问题或多或少是严重的。包含香精油(fragrance oil)的微胶囊在贮存时可能由于密度差而分离,以及可能难以保持此类微胶囊均匀地分散在水性或更高密度的液体产品中,所述微胶囊通过其中用于制备微胶囊壁的原料主要是低密度的或者产生薄壁化胶囊的任意工艺制成。

[0008] 当将此类微胶囊引入液体日用品例如个人护理产品如洗发剂、头发调理剂、沐浴

露 (body washes)、沐浴液 (shower gels)、洗衣用品如织物调节剂或液体洗衣剂或家用洗净剂如厨房表面清洁剂 (kitchen surface cleaners) 时,尤其是在贮存产品时,会引起问题,微胶囊经时乳液分层 (creaming) (上升到表面) 或沉降。乳液分层或沉降是由于微胶囊和周围液体之间的密度差引起的。许多水系日用品液体家用洗净剂、液体洗衣用品和个人护理以及化妆品产品的密度约 1.00 克每立方厘米 (g/cm^3),而许多有机化合物的密度远低于 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此,包含高比例香料精油或其他疏水性油的微胶囊可以具有比其中分散微胶囊的产品的液相低的密度,因此这些微胶囊将趋于经时上升或乳液分层。如果微胶囊壁材料是薄的,或者由较低密度的原料制成,则该乳液分层现象将更显著。

[0009] 而可不期望或者甚至不可能制备不同 (通常较小) 尺寸的微胶囊以减少分出乳油,这是因为这可能具有其他后果,如影响取决于用于内容物释放的脆性的破坏那些微胶囊的壁容易性。此外,将较少的材料包封在较小微胶囊中,要求相对于内容物为较高比例的壁材料和较大数量的微胶囊以包含相同体积的核材料,这因此会影响产品属性如颜色还有制造成本。还会不期望地增加其中分散微胶囊的液体产品的粘度,因此如果微胶囊和液相的密度能够更加平均 (equally) 地平衡,则是有利的。

[0010] 专利文献 1 涉及其中包封高密度环状香料的核壳微胶囊。微胶囊的壳主要包括氨基塑料树脂。

[0011] 专利文献 2 描述了添加溶剂至核壳包封的香料中但是规定香料必须具有大于 3.3、优选大于 8 的 ClogP。

[0012] 专利文献 3 描述了用于洗涤液产品的凝聚微胶囊用密度改进剂,但是只描述了降低微胶囊密度的材料。

[0013] 专利文献 4 还描述了改进微胶囊内容物以使与周围液体的密度平衡。

[0014] 专利文献 5 描述了使具有蜡的表面涂层的聚 α -烯烃颗粒与相对高密度的无机或矿物颗粒的密度平衡。

[0015] 专利文献 6 描述了改进包含在核中使用高密度材料的微胶囊的香料密度。特别示例的是无机材料如二氧化钛,尽管还提及了其他高密度材料如溴化植物油。

[0016] 引用列表

[0017] 专利文献

[0018] PTL1 :EP 2204156 A1

[0019] PTL2 :US 2005/112152 A1

[0020] PTL3 :EP-A-1502646

[0021] PTL4 :WO 00/59616

[0022] PTL5 :US 2006/0058437 A1

[0023] PTL6 :US 2009/0035365 A1

发明内容

[0024] 发明要解决的问题

[0025] 关于 US 2005/112152,从该文章中显而易见在选择这些材料时密度不是考虑事项,而指出的那些材料的大多数具有低于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,并且较高 ClogP 的要求暗示较大的烷基是优选的,如三丁酸甘油酯而不是三乙酸甘油酯,尽管后者作为密度增加成分将

是优选的。

[0026] 关于 WO 00/59616, 表明升高密度的材料不是很适合于为一些高密度盐或高密度疏水性液体 (如包含卤素的那些) 的个人护理用品、洗衣用品和家用产品。将卤化有机化合物包括在微胶囊中而意欲用于家庭日用品是不期望的, 或者在许多情况下是不允许的, 这是因为认为许多此类化合物具有对环境和 / 或健康的不利影响。

[0027] 关于 US 2009/0035365 A1, 虽然承认微胶囊壁材料有助于整体密度, 但是该文献没有认识到, 如果微胶囊壁由低密度原料如苯乙烯类或丙烯酸酯类制成, 与由较高密度原料如三聚氰胺或尿素和甲醛制成的那些相比, 使微胶囊与周围液体的密度平衡有多难。该申请也没有教导微胶囊核能够通过使用高密度香味成分和其他高密度有机化合物的组合来改进。

[0028] 令人吃惊地, 很少有机化合物具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度, 甚至更少的有机化合物具有大于 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。此外, 值得注意的是具有较高密度的化合物趋于在其分子式中包括相当大比例的氧、氮和硫原子和 / 或在其化学结构中具有环如芳香环。然而, 此类化合物由于许多包含氧、氮或硫原子的官能团的极性经常是十分亲水性的。因此, 令人吃惊的是此类亲水性化合物能够通过乳液聚合技术而有效地包封。

[0029] 进一步的要求是包封的分子在贮存期间不应当从微胶囊中泄漏, 并且提出特别是从由胺和醛缩合反应制成的微胶囊中, 更具水溶性的分子相当快速地泄漏 (参见 EP-A-1533364)。

[0030] 所以, 虽然如果微胶囊的密度能够与所述微胶囊要分散于其中的液体产品的密度接近地平衡, 这是有利的, 但是当密度增加超过 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$, 尤其是如果微胶囊壁由低密度材料构成时, 对于液体产品这是越来越难以实现的。此外, 从微胶囊壁的各种限制如: 制造的容易性、操作的鲁棒性 (robustness)、产品中的稳定性和使用时在适当的时间微胶囊内容物的释放; 和对核材料的限制: 香料必须具有高级商业产品中可接受的足够的品质和强度, 应当在微胶囊制造期间是稳定的并且在贮存时不泄漏, 令人吃惊的是可以对香料 (perfumer) 施加额外的密度限制, 它们也能够供给消费者以期望的香味。

[0031] 用于解决问题的方案

[0032] 本发明的目的在于提供核壳微胶囊, 其特别用于具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度的液体家用产品或个人用品中, 其中

[0033] 所述微胶囊壳 (或壁) 由其中 50 重量%-100 重量% 的原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 密度的所述原料制成;

[0034] 所述微胶囊核包含香味组合物, 所述香味组合物包括:

[0035] a) 20-100 重量% 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料成分 (A 类材料);

[0036] b) 0-50 重量% 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 的油溶性有机化合物 (B 类材料); 和

[0037] c) 0-80 重量% 的至少一种 C 类材料;

[0038] 其中 a)、b) 和 c) 之和等于 100%,

[0039] 其中所述核材料与壳材料的重量比在约 50:1 至约 1:1 的范围内。

[0040] 至少 50 重量% 的微胶囊壳由具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 密度的材料 (原料) 制成。

如果至少 60 重量 %、优选至少 70 重量 %、更优选至少 80 重量 % 和尤其优选至少 90 重量 % 的材料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,这是有利的。在优选方面中,上述材料具有在 $0.700\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内、优选 $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选在 $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0041] 包封在本发明微胶囊中的香味组合物包括 20-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。如果香味组合物包括 25 重量 %-100 重量 %、优选 30 重量 %-100 重量 %、更优选 40 重量 %-100 重量 %、甚至更优选 50 重量 %-100 重量 % 和尤其优选 70 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料,这是有利的。在一个实施方案中,所述至少一种环状香料具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.000\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选在 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.500\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内和更优选 $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。在可与前述实施方案组合的另一实施方案中,所述至少一种环状香料具有在 1.00-5.00、优选 2.00-5.00 和更优选 2.00-4.50 的范围内的 ClogP 值。

[0042] 本发明的核壳微胶囊适合用于具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.250\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度的液体日用品;此类液体日用品典型地具有在 100-5,000mPas 范围内的粘度。在本发明的优选方面中,液体日用品主要是水性产品。

[0043] 即,本发明提供以下核壳微胶囊和液体日用品。

[0044] (1) 一种核壳微胶囊,其包括核和壳,其中:

[0045] 所述微胶囊的壳不含甲醛,并且由其中 50 重量 %-100 重量 % 的原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 密度的所述原料制成;和

[0046] 所述微胶囊的核包含香味组合物,所述香味组合物包括:

[0047] a) 20-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料;

[0048] b) 0-50 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 的油溶性有机化合物;和

[0049] c) 0-80 重量 % 的至少一种 C 类材料;

[0050] 其中 a)、b) 和 c) 之和等于 100%,

[0051] 其中所述核材料与壳材料的重量比在约 50:1 至约 1:1 的范围内。

[0052] (2) 根据 (1) 所述的核壳微胶囊,其中至少 60 重量 % 的所述原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0053] (3) 根据 (2) 所述的核壳微胶囊,其中至少 70 重量 % 的所述原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0054] (4) 根据 (1)-(3) 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 $0.700\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0055] (5) 根据 (4) 所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0056] (6) 根据 (4) 所述的核壳微胶囊,其中所述原料具有在 $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0057] (7) 根据 (1)-(6) 任一项所述的核壳微胶囊,其中所述原料包括至少约 50 重量 % 的 (甲基)丙烯酸和 / 或 (甲基)丙烯酸酯。

[0058] (8) 根据 (7) 所述的核壳微胶囊,其中所述原料包括至少约 60 重量 % 的 (甲基)

丙烯酸和 / 或 (甲基) 丙烯酸酯。

[0059] (9) 根据 (1)-(6) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述原料包括 20 重量 %-75 重量 % 的一种或多种交联聚合物。

[0060] (10) 根据 (1)-(9) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述香味组合物包括 25 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。

[0061] (11) 根据 (10) 所述的核壳微胶囊, 其中所述香味组合物包括 30 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。

[0062] (12) 根据 (10) 所述的核壳微胶囊, 其中所述香味组合物包括 40 重量 %-100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。

[0063] (13) 根据 (10) 所述的核壳微胶囊, 其中所述香味组合物包括 50% 重量 -100 重量 % 的至少一种密度大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 和 ClogP 在 1.00-6.00 范围内的环状香料。

[0064] (14) 根据 (1)-(13) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述至少一种环状香料具有在 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.500\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0065] (15) 根据 (14) 所述的核壳微胶囊, 其中所述至少一种环状香料具有在 $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0066] (16) 根据 (1)-(15) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述至少一种环状香料具有在 1.00-5.00 的范围内的 ClogP 。

[0067] (17) 根据 (16) 所述的核壳微胶囊, 其中所述至少一种环状香料具有在 2.00-5.00 的范围内的 ClogP 。

[0068] (18) 根据 (16) 所述的核壳微胶囊, 其中所述至少一种环状香料具有在 2.00-4.50 的范围内的 ClogP 。

[0069] (19) 根据 (1)-(18) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述核材料与所述壳材料的重量比在约 20:1 至约 1:1 的范围内。

[0070] (20) 根据 (19) 所述的核壳微胶囊, 其中所述核材料与所述壳材料的重量比在约 10:1 至约 1:1 的范围内。

[0071] (21) 根据 (1)-(20) 任一项所述的核壳微胶囊, 其中所述核组合物具有在 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0072] (22) 根据 (21) 所述的核壳微胶囊, 其中所述核组合物具有在 $0.975\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0073] (23) 一种液体日用品, 所述液体日用品具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度, 所述液体日用品包括根据 (1)-(22) 任一项所述的核壳微胶囊。

[0074] (24) 根据 (23) 所述的液体日用品, 所述液体日用品具有在 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.250\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0075] (25) 根据 (23) 或 (24) 所述的液体日用品, 所述液体日用品为家用品、洗衣用品、个人护理用品或化妆品组合物。

[0076] (26) 根据 (25) 所述的液体日用品, 所述液体日用品为织物软化剂。

[0077] (27) 根据 (26) 所述的液体日用品, 所述液体日用品包括大于 50 重量 % 的水和约 3 重量 % 至约 40 重量 % 的一种或多种阳离子表面活性剂。

[0078] 发明的效果

[0079] 本发明能够提供核壳型微胶囊,其中当用作液体家用品、洗衣用品、个人护理用品和化妆品内的组分时,将香味组合物引入核中以控制香料和任选的其他有益试剂的输送和释放。

具体实施方式

[0080] 在本说明书中,除非另有说明,所有提供的百分数为重量百分比。涉及香味组合物的百分数基于在乳化和包封前的组合物而不是已包封的香味组合物。

[0081] 在本文中“主要地”是指大于 50 重量 %。

[0082] 原料是添加在混合物中以生成微胶囊壁或壳的材料,所述原料进行涉及形成共价键的化学反应以致该反应不能通过简单的物理处理如用水稀释或改变 pH 而在环境温度下在几分钟内逆转。

[0083] 在本文中,“(甲基)丙烯酸”意指丙烯酸和甲基丙烯酸。类似地,“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0084] 在本说明书中引用的所有文献在此引入作为参考。

[0085] 将任何物质的密度定义为其质量与体积的商,并且表示为克/立方厘米 (g/cm^3)。几种方法可用于确定物质的密度;最常用的方法记载于在 1995 年 07 月 27 日由委员会所采用的 OECD 化学品测试准则 109 号 (OECD Guideline For The Testing of Chemicals No 109) 中。ASTM D4052 描述了使用采用 U 型管振荡原理的数字密度计测量液体密度的步骤。

[0086] 因而,液体成分的密度能够在 20°C 或 25°C 下遵照 ASTM D4052 的步骤使用例如 Mettler Toledo DR40 数字密度计或比重瓶测量。正如为本领域那些普通技术人员所公知的,对于具有熔点超过 35°C 的材料的密度能够通过其他方法来测量。

[0087] 密度是两个测量值的比,因此经历依赖于使用的方法和测试条件的偏差和变化。与比重瓶方法相比,用数字密度计的复验率 (Reproducibility) 为小于 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 和偏差也小于 $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 。因而,出于本说明书的目的,密度仅提供小数点后三位,小数点后第四位根据通常惯例四舍五入。在讨论环境温度下液体样品的值的情况下,数字密度计是如在 ASTM D4052 中记载的用于密度确定的指定方法。

[0088] 在本说明书中,当用于核材料时的术语“高密度”是用于大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.000\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。当用于微胶囊壁原料的上下文时的“低密度”是指具有在 $0.700\text{g}/\text{cm}^3$ – $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度的材料。

[0089] 在 25°C 下使用在 30rpm 下采用 3 号定子的 Brookfield LVT 粘度计测量粘度。

[0090] 出于本说明书的目的,术语“有机化合物”是指仅包含来自以下原子中(但不必要包含所有以下原子)的原子的化合物:碳、氢、氧、硫、氮和氯。高密度有机化合物是由来自碳、氢、氧、硫、氮和氯的组中的原子构成的、具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 优选大于 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ 和甚至更优选大于 $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的化合物。

[0091] 本说明书中在分子结构上下文的术语“环状”或单词“环”涉及在分子内形成闭环例如环己烷而不是开链脂肪族化合物己烷的一系列原子。芳香环为能够进行亲电取代反应而不是进行与非芳香族不饱和化合物发生的加成反应的芳香环。它们也能够定义为根据休克尔规则的具有 $(4n+2)\pi$ 电子的平面环,并且包括芳烃和杂芳烃。术语“环状”也包括

杂环和取代的环分子。如在上下文中使用的化学命名的进一步定义能够在“G. P. Moss, P. A. S. Smith和D. Tavernier, Pure and Applied Chemistry, 第67卷, 第1307-1375页, 1995”中。

[0092] 含香料的组合物

[0093] 本发明的主要部分在于微胶囊核包含香味组合物, 以及至少 20% 的该香味组合物应为高密度、环状、香味成分。在本说明书的上下文中, 术语“香味组合物”理解为与术语“香料组合物”或“香料”是同义的, 并且是指提供令人愉快的气味的嗅觉活性材料的混合物。采用也与术语“香味组分”、“香料成分”和“香料组分”同义的术语“香味成分”是指任何可以为香味组合物中的成分的各种材料 (individual material), 即使香料成分自身可以包括许多各化合物并且具有令人愉快的气味。熟悉香味创造领域的那些技术人员理解该区别。

[0094] 各种各样的香气 (odiferous) 材料已知用于香料 (perfumery) 用途, 其包括材料如烯烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、腈类、胺类、肟类、缩醛类、酰胺缩酮类、硫醇类、硫酮类、亚胺类等。在不期望被限制的情况下, 核组合物的香味成分将优选具有为小于 325 原子质量单位, 优选小于 300 原子质量单位和更优选小于 275 原子质量单位的分子量, 从而确保当微胶囊释放时显著的充分挥发性。此外, 香味成分将优选具有大于 100 原子质量单位, 优选大于 125 原子质量单位的分子量, 这是因为较低的质量会过度挥发以至于不能有效地作为香味部分, 或者过度水溶性以至于不能在包封期间乳化。如果香味组合物的成分不包含强离子化官能团如磺酸盐基、硫酸盐基或季铵离子, 这是优选的; 如果香味组合物的成分不包含任何卤素原子, 这也是优选的。因而, 用于本发明的香味成分将优选由仅含有来自以下原子中 (但不必要包含所有以下原子) 的原子的化合物构成: 氢、碳、氧、氮和硫。

[0095] 香味成分更完整地记载在 S. Arctander, Perfume Flavors and Chemicals, 第 I 和 II 卷, Montclair, N. J 中和在由 Allured Publishing Corp. 出版的 Allured's Flavor and Fragrance Materials 2007 ISBN 978-1-93263326-9 中。

[0096] 优选适合于包含在核壳微胶囊的核中的香味成分不受包封过程的化学反应的影响。

[0097] 包括各种化学组分的复合混合物的天然存在的植物油和提取物 (exudate) 也已知用作香料, 并且此类材料能够在此使用, 尽管大部分天然提取物 (extract) 是两种以上的化合物的混合物是公知的, 但是认为各材料是单一成分。大部分天然油的主要化学组分是已知的, 因而, 对于绝大部分它们可以以与合成香料相同的方式来评价。

[0098] 为了包封的香料在释放时应给出明显的香味并且可以作为适合于优质日用品的高级香料而察觉到, 用于包封的香味组合物应包含至少 4 种香味成分、优选至少 6 种香味成分、更优选至少 8 种香味成分和甚至更优选 10 种香味成分, 其可以包括产生任何期望气味而选择的天然和合成成分的混合物。从实用观点, 香味组合物不应包括大于 50 种香味成分。此外, 单个香味成分不应包括大于总香味组合物的 70 重量%, 优选单个香味成分不应包括大于总香味组合物的 60 重量%, 和更优选香味成分不应包括大于总香味组合物的 50 重量%。

[0099] ClogP 是指香味成分的辛醇 / 水分配系数 (P)。香料成分的辛醇 / 水分配系数是其在辛醇中和在水中的平衡浓度之间的比率。香料成分的分配系数以它们对底数 10 的对数 ($\log P$) 的形式更方便地给出。因而, 在本发明中 A 类香料成分的 ClogP 为约

1.00-6.00、优选在 2.00-5.00 范围内和更优选在 2.00-4.50 范围内。已经报道过许多香料成分的 logP 值；例如，购自 Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), Irvine, Calif. 的 Pomona92 数据库与引用的原始文献一起包含许多。“计算的 logP” (ClogP) 通过 Hansch 和 Leo (cf., A. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, 第 4 卷, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor 和 C. A. Ramsden, 编辑, 第 295 页, Pergamon Press, 1990, 在此引入以作参考) 的片断法 (fragment approach) 来确定。片断法基于各香料成分的化学结构, 并且考虑原子的数目和类型、原子连接 (connectivity) 和化学键合。优选使用最可靠和广泛使用的评估该物理化学性质的 ClogP 值代替在本发明中可用的香料成分选择中的 logP 实验值。有几种能够表现出 logP 值的一些变化的计算或估计 logP 值的可替换方法。甚至在一套给定软件内的计算也可以经时变化, 因为修正算法以得到更接近测量值的结果。为除去任何不确定性, 这里报道的 ClogP 值最通常通过在购自 CambridgeSoft Corporation, 100 CambridgePark Drive, Cambridge, MA 02140USA 或 CambridgeSoft Corporation, 8Signet Court, Swanns Road, Cambridge CB 58LA UK 的 Chemoffice Ultra Software 版本 9 内可得的“CLOGP”程序来计算。优选使用该 ClogP 值代替在选择本发明中可用的香料成分时的 logP 实验值。对于天然油或提取物, 此类油的组成可以通过分析或使用 BACIS (Boelens Aroma Chemical Information Service, Groen van Prinsterlaan 21, 1272GB Huizen, The Netherlands) 中公布的 ESO 2000 数据库中公布的组成来确定。

[0100] 包封用香味组合物包括属于以下定义的 A 类或 C 类的香料。简言之, A 类材料中的香味成分具有以下特性: 它们的常规表示的分子式中包含环, 并且它们在 20°C 或能够适当地测量密度的更高的温度下的密度大于 0.950g/cm³。它们还符合其中它们具有在 1.00-6.00 范围内 ClogP 值和 100amu-325amu 范围内分子量的上述定义的香料。在 C 类中的香味成分不必须包含环, 但是环状香料 20°C 或能够适当地测量密度的更高的温度下的密度应等于或小于 0.950g/cm³, 而非环状香料化合物可以具有比 0.950g/cm³ 高或低的密度。

[0101] 高密度环状香味成分 (A 类)

[0102] 本发明的主要特征在于 20 重量%-100 重量% 的香味组合物应由至少 1 种、优选至少 3 种、更优选至少 6 种和尤其优选至少 10 种环状香味成分构成, 各成分的密度大于 0.950g/cm³。适合的环状香味成分包括具有大于 0.950g/cm³ 至 2.000g/cm³、优选在 1.000g/cm³-1.500g/cm³ 和更优选 1.050g/cm³-1.400g/cm³ 的范围内的密度, 具有在 1.00-6.00、优选 1.00-5.00、更优选 2.00-5.00 和甚至更优选 2.00-4.50 的范围内的 ClogP 值的环状香味成分。此类高密度环状香味成分也必须遵从前述香料成分的要求。下表 1 列出许多具有大于 0.950g/cm³ 密度的普通高密度香料的实例。该列表意欲示例高密度环状香料, 并且不是全面的, 也不以任何方式限定本发明。除非另有说明, 材料的密度在 20°C 下遵照 ASTM D4052 中记载的过程测量。

[0103] 表 1

[0104]

化合物	CAS号	密度(g/cm ³)	ClogP
苯氧乙酸烯丙酯 (ALLYL PHENOXY ACETATE)	007493-74-5	1.100	2.45
水杨酸戊酯	2050-08-0	1.065 ^c	4.45
水杨酸异戊酯	87-20-7	1.053 ^c	4.45
丙酸茴香酯	007549-33-9	1.07 ^d	2.41
二苯甲酮	119-61-9	1.067 ^c	3.18
乙酸苜酯	140-11-4	1.055	1.96
苯甲酸苜酯	000120-51-4	1.112	3.94
水杨酸苜酯	000118-58-1	1.176	4.16
乙酸异冰片酯	125-12-2	0.986 ^c	4.04
柏木醇(CEDANOL)	7070-15-7	0.986 ^c	3.12
乙酸肉桂酯	000103-54-8	1.050	2.55
顺式-3-水杨酸己烯酯	65405-77-8	1.059	4.50
香豆素	91-64-5	1.237 ^c	1.41
水杨酸环己酯	025485-88-5	1.112 ^a	4.37
CYCLACET™	005413-60-5	1.071	2.88
CYCLAPROP™	17511-60-3	1.047	3.41
邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	1.12 ^d	2.65
邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	1.19 ^d	1.66
二氢丁子香酚	002785-87-7	1.038 ^d	2.88
二氢异茉莉酮酯 (DIHRDROISOJASMONATE)	37172-53-5	1.003 ^c	3.09
二甲基间苯二酚	000151-10-0	1.055 ^d	2.15
对苯二甲酸二甲酯	120-61-6	1.200	1.66
3,4-二甲氧基甲苯	000494-99-5	0.990	2.30
二苯醚	000101-84-8	1.075	4.24
茴香酸乙酯	000094-30-4	1.103 ^d	2.81
苯甲酸乙酯	000093-89-0	1.050	2.64
4-乙基愈疮木酚	002785-89-9	1.050	2.35
3-苯基缩水甘油酸乙酯	000121-39-1	1.102	2.43
3-甲基-3-苯基缩水甘油酸乙酯	77-83-8	1.094 ^c	2.95
水杨酸乙酯	000118-61-6	1.130	2.86
乙基香兰素	121-32-4	在80℃下1.130	1.81
巴西酸亚乙酯 (ETHYLENE BRASSYLATE)	105-95-3	1.018 ^c	3.02
丁子香酚	000097-53-0	1.070	2.40
乙酸丁子香酚酯	000093-28-7	1.055	2.30
胡椒基丙醛(HELIOBOUQUET)	001205-17-0	1.163	2.37

[0105] (表1续)

[0106]

化合物	CAS号	密度(g/cm ³)	ClogP
天芥菜精	120-57-0	1.267 ^c	1.76
乙酸胡椒酯	326-61-4	1.24 ^c	1.78
吡啶	000120-72-9	1.086 ^b	2.13
水杨酸异丁酯	000087-19-4	1.060	3.79
苯乙酸异丁子香酚酯 (ISOEUGENYL PHENYL ACETATE)	000120-24-1	1.119 ^d	4.33
异丁子香酚	000097-54-1	1.099 ^c	2.58
木 兰 茛 (MAGNOLIA INDENE)	027606-09-3	1.087	2.45
4-甲氧基苯乙酮	000100-06-1	1.082	1.80
苯甲酸甲酯	000093-58-3	1.089	2.11
肉桂酸甲酯	001754-62-7	1.057 ^c	2.46
水杨酸甲酯	000119-36-8	1.180	2.33
2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环 己烷	59323-76-1	1.050 ^c	1.22
苯乙醛甘油缩醛	29895-73-6	1.157	1.08
苯甲酸苯酯	000093-99-2	1.230	3.04
乙酸2-苯基乙酯	000103-45-7	1.088	2.28
苯甲酸苯基乙酯	000094-47-3	1.093 ^d	4.22
乙酸苯基乙基苯酯	000102-20-5	1.082 ^d	3.92
水杨酸苯基乙酯	000087-22-9	1.154 ^d	4.43
水杨酸苯酯	000118-55-8	1.260	3.84
异丁酸苯氧基乙酯	000103-60-6	1.044 ^d	2.92
香兰素	121-33-5	1.056 ^c	1.28
异丁酸香兰酯	20665-85-4	1.12 ^d	1.72
乙基麦芽酚	4940-11-8	1.379 ^c	1.13
西瓜酮	28940-11-6	在40℃下 1.161	1.80

[0107] a 对于水杨酸环己酯为 Kao MSDS。

[0108] b 在60℃下根据 JCS Perkin Trans 2 p199-200(2002) 中报道的测量。

[0109] c 贝尔斯登 (Beilstein)。

[0110] d Sigma-Aldrich 目录及其中的参考。

[0111] Cydacet 是 3a, 4, 5, 6, 7, 7a- 六氢 -4, 7- 亚甲基 -1H- 茛 -5(或 6)- 基乙酸酯和 International Flavors and Fragrances 的商标。

[0112] Cydaprop 是 3a, 4, 5, 6, 7, 7a- 六氢 -4, 7- 亚甲基 -1H- 茛 -5(或 6)- 基丙酸酯和 International Flavors and Fragrances 的商标。

[0113] 微胶囊核中包括的高密度环状香料的优选组包括：水杨酸戊酯、乙酸苄酯、二苯甲酮、水杨酸苄酯、水杨酸顺式 -3- 己烯酯、香豆素、水杨酸环己酯、cyclacetTM、cyclapropTM、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、巴西酸亚乙酯、乙基香兰素、丁子香酚、天芥菜

精、吡啶、乙酸异冰片酯、异丁子香酚、氨基甲酸酯、苯甲酸甲酯、噁烷(2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷)、异丁酸苯氧基乙酯、2-苯基乙醇、乙酸2-苯基乙酯、香兰素、异丁酸香兰酯、西瓜酮。

[0114] 将具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度并包含大于 50 重量 % 的具有在 1.00-6.00 范围内 ClogP 值的香味材料的精油或天然提取物全部认为是 A 类材料。

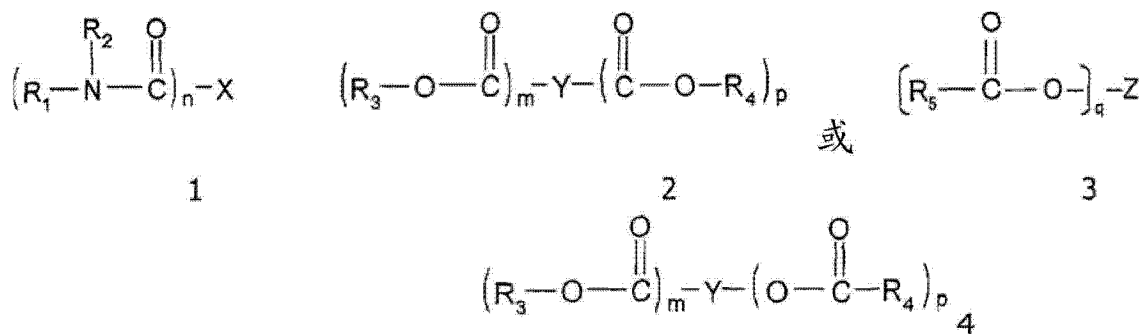
[0115] 油溶性有机化合物 (B 类)

[0116] 任选但经常必要的本发明特征是香味组合物中包括 0-50 重量 %、优选 10-45 重量 % 和更优选 20-40 重量 % 的具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 、典型地在 $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.750\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.500\text{g}/\text{cm}^3$ 和尤其优选 $1.150\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度的一种或多种油溶性有机化合物。“有机”具有与本说明书中前述定义的同意思。通常, B 类油溶性有机化合物是在香料中使用的溶剂或稀释剂, 或者其独自地不能用于制造商业上可接受的香料组合物的具有充分低香气的成分。B 类成分也可以用于食品中。由于这些材料不是香味成分, 它们冲淡香味, 因此它们通常是不期望的, 但会需要去实现期望的最终胶囊的密度。B 类材料具有高密度, 所以能够影响密度的显著提高同时仅包括小重量百分比的核材料。

[0117] 在一个实施方案中, 高密度化合物是油溶性有机多酰基化合物。在本说明书的上下文中“油溶性”是指在 48 小时后具有在 20°C 下的溶解度为基于每 100g 邻苯二甲酸二乙酯大于 1.5g 的材料。多酰基是指至少具有两个酰基的化合物。这些酰基可以是酯或酰胺基的任一种或两种。此外, 高密度油溶性多酰基化合物必须具有在 100amu-1500amu、优选 125amu-1000amu 和更优选 150-750amu 的范围内的分子量, 每分子包含至少 2 个酯或酰胺基, 并具有大于 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.000\text{g}/\text{cm}^3$ 、优选在 $1.050\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.750\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $1.100\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.500\text{g}/\text{cm}^3$ 和尤其优选 $1.150\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0118] 适合的高密度油溶性有机多酰基化合物包括以下由式 1-4 表示的密度大于 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ 的化合物:

[0119]



[0120] 其中:

[0121] $-\text{R}_1$ 和 R_2 独立地为氢或甲基, 或者可以连接至 X 内的碳从而形成内酰胺;

[0122] $-\text{R}_3$ 和 R_4 独立地为 C_1 - C_6 直链或支链烷基;

[0123] $-\text{R}_5$ 为甲基或乙基;

[0124] $-n, m$ 和 q 具有 1-12、优选 2-8 和更优选 3-8 的整数值;

[0125] $-p$ 具有 0-12 的整数值;

[0126] $-\text{X}, \text{Y}$ 和 Z 独立地为 C_1 - C_{15} 取代或未取代的直链、支链或环状烷基、链烯基、炔基、烷

芳基或芳基。

[0127] 表 2 列出许多高密度油溶性有机成分,所述高密度油溶性有机成分意欲示例该范围的材料,但不是全面的,也不以任何方式限定本发明。材料密度来自于 Sigma-Aldrich 目录 2008-2009 (或来自在线版) 及其中参考。

[0128] 表 2

[0129]

化合物	CAS 号	密度 (g/cm ³)
柠檬酸乙酰基三乙酯	77-89-4	1.136
马来酸二乙酯	141-05-9	1.064
丙二酸二乙酯	105-53-3	1.055
己二酸二乙酯	141-28-6	1.009
己二酸二甲酯	627-93-0	1.062
丁二酸二乙酯	123-25-1	1.047
酒石酸二乙酯	87-91-2	1.204
三乙酸甘油酯	106-76-1	1.21
八乙酸蔗糖酯	126-14-7	1.28
二乙酸酯六异丁酸蔗糖酯	27216-37-1	1.15
三丙酸甘油酯	139-45-7	1.08
柠檬酸三乙酯	000077-93-0	1.137

[0130] 优选的高密度油溶性多酰基有机化合物包括八乙酸蔗糖酯、三乙酸甘油酯、三丙酸甘油酯、酒石酸二乙酯、柠檬酸三乙酯和柠檬酸乙酰基三乙酯或这些化合物的任何混合物。

[0131] 其他香味成分和有机化合物 (C 类)

[0132] 任选但经常是期望的本发明特征是香味组合物中包括 0-80 重量%、优选 10-70 重量% 或更优选 20-60 重量% 的一种或多种 C 类成分。此种类包括:

[0133] - 具有等于或小于 0.950g/cm³ 密度的环状香味成分。在不希望以任何方式限制的情况下,此类常规香味成分的实例包括但不限于:邻和对叔丁基环己基乙酸酯、铃兰醛、波吉洪醛 (bourgeonal)、苧烯、 α 和 β -蒎烯、 α -二氢大马酮、 β -大马烯酮、异环柠檬醛、乙酸二甲基苄基原酯 (dimethyl benzyl carbinyl acetate)、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和甲基异二氢茉莉酮酯;- 具有大于或小于 0.950g/cm³ 的密度的非环状化合物;此类化合物的非限定性实例包括二氢月桂烯醇、香茅醇、香茅醇乙酸酯、里哪醇、乙酸里哪酯、顺式

己-3-烯-1-醇、辛醛、癸醛、十二醛和十一烯醛。

[0134] 成分的分类

[0135] 认为类别可以具有以下层次:A类先于B然后是C。将化合物分配至它们完全满足的标准的最高类别。所以,将满足A类标准的化合物优先于任何其他类别分配至该类别。例如,包含环的八乙酸蔗糖酯具有过高的对于A类的分子量,但是作为高密度多酰基化合物满足B类的所有标准。将不适合A类或B类标准的任何有机化合物分配至C类。

[0136] 溶剂

[0137] 嗅觉微弱或中性溶剂也可以存在于典型的香料中。溶剂限定为通常能够以至多50重量%添加至香味组合物而没有显著影响香料气味的液体有机化合物。在香料工业中,非常普通的是在适合的溶剂中溶解固体香料或者用溶剂稀释以低水平使用的强固(powerful)材料以便于制造。认为一些溶剂能够是密度改进的成分;一些疏水性溶剂也可以辅助乳化处理,并确保将香料更好地捕获于胶囊核内。在本说明书和所附权利要求中,通常将溶剂根据它们怎样匹配那些类别的定义而分配至A、B或C类之一。例如:

[0138] 将均包含芳环、具有在100amu-325amu范围内的分子量和在1.00-6.00范围内的ClogP值的苯甲酸苄酯和邻苯二甲酸二乙酯分配至A类;

[0139] 将己二酸二烷基酯和柠檬酸酯,如柠檬酸乙酰基三丁酯分配至B类;

[0140] 将肉豆蔻酸异丙酯、丙二醇、二丙二醇和各种卡必醇醚如Dow Chemical的Dowanol™系列分类为C类。

[0141] 核组合物

[0142] 微胶囊核除了上述香味组合物之外,还可以包含本领域熟练技术人员公知的其他试剂。此类试剂的非限定性实例包括恶臭对抗剂(malodour counteracting agents);精油;芳疗材料;化学美容剂(chemaesthetic agent);维生素;驱虫剂,如乙基丁基乙酰基氨基丙酸酯或N,N-二乙基甲苯酰胺;抗氧化剂,如生育酚乙酸酯、抗坏血酸棕榈酸酯、视黄醇基棕榈酸酯(retinoyl palmitate)、丁基化羟基甲苯或丁基化羟基茴香醚;防晒化合物,如辛基甲氧基肉桂酸酯、苯并三唑基十二烷基对甲酚或丁基甲氧基二苯甲酰甲烷;稠化剂,如US 2009/035365中提及的那些;冷却剂,如N,2,3-三甲基-2-异丙基丁酰胺或乳酸薄荷酯;抗微生物剂;反应以释放香料化合物的前体香味分子(pro-fragrances molecule);乳化剂;着色剂;稳定剂;和增稠剂。

[0143] 如果如上所述核组合物的密度在约0.950g/cm³至约1.100g/cm³、优选约0.975g/cm³至约1.050g/cm³的范围内,这是有利的。

[0144] 微胶囊

[0145] 本发明核壳微胶囊中包封的含香料组合物特别适合用于液体产品中。如在此处使用的术语“微胶囊”包括在小胶囊(即微胶囊)中的香料和其他材料或活性成分的包封体,典型地具有在1微米至500微米、优选2微米至200微米、更优选5微米至100微米和尤其优选10微米至50微米的范围内的平均粒径。平均粒径能够以几种不同的方式来确定,然而,优选的技术是通过使用Malvern Mastersizer的光散射,其中平均粒径定义为中值粒径D(0.5)值。

[0146] 胶囊密度的重要参数是壳厚度。该参数对于通过破裂释放香料的脆胶囊也是重要的。如果壳太厚,则胶囊将在使用时不破裂,然而,如果壳太薄,则胶囊将在涉及制造产品时

的制造和运输当中无法存在。此外,核材料与壳材料的比例是确定胶囊密度的重要因素。为使胶囊脆且仍足以在处理时存在的强固,核材料与壳材料的重量比在约 50:1 至约 1:1、优选约 30:1 至约 1:1、更优选约 20:1 至约 1:1、甚至更优选约 10:1 至约 1:1 的范围内。

[0147] 核壳微胶囊典型地包括其中包含香料和其他材料的水不溶性或至少部分水不溶性材料的壳,典型地聚合物材料。微胶囊记载在以下参考中:US 2003/215417 A1; US 2003/216488 A1;US 2003/165692 A1;US 2004/071742 A1;US 2004/071746 A1; US 2004/072719 A1;US 2004/072720 A1;EP-A-1393706;US 2003/203829 A1;US 2003/195133 A1;US 2004/087477 A1;US 2004/106536 A1;US 6,200,949;US 4,882,220; US 4,917,920;US 4,514,461;US RE 32,713;US 4,234,627。

[0148] 微胶囊可以使用一系列对于制造核壳微胶囊领域中的熟练技术人员已知的常规方法如界面聚合、自由基聚合、乙烯基聚合或缩聚来制备。参见例如,US 3,516,941、US 4,520,142、US 4,528,226、US 4,681,806、US 4,145,184;GB-A-2073132;WO 99/17871;以及 Benita 和 Simon 编辑的 MICROENCAPSULATION:Methods and Industrial Applications(Marcel Dekker, Inc. 1996)。然而,认为关于材料和处理步骤的许多变化是可行的,而本质上仍然是制造核壳微胶囊。适合于制成微胶囊壳的原料的非限定性实例包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯、苯乙烯或其他乙烯基化合物。原料除了上述列举的材料之外,还可包括一种或多种交联聚合物如二乙烯基苯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲代烯丙基甲基丙烯酰胺、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯或甲苯二异氰酸酯。值得注意的是微胶囊壳不含甲醛。

[0149] 原料优选具有在 $0.700\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选 $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、甚至更优选 $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内的密度。

[0150] 在不希望限定的情况下,下表 3 示出通常用于制备核壳微胶囊壁的一些原料的密度。材料密度来自 Sigma-Aldrich 目录 2008-2009(或来自在线版)及其中参考。

[0151] 表 3

[0152]

原料	密度 (g/cm^3)
甲基丙烯酸甲酯	0.936
甲基丙烯酸	1.015
2-(二氨基)乙基甲基丙烯酸酯	0.933
甲基丙烯酸 2-羟乙酯	1.073
甲基丙烯酸正丁酯	0.894

甲基丙烯酸乙酯	0.917
乙二醇二甲基丙烯酸酯	1.051
甲基丙烯酸异丁酯	0.886
甲基丙烯酸异癸酯	0.878
甲基丙烯酸月桂酯	0.868
四甘醇二甲基丙烯酸酯	1.082
三甘醇二甲基丙烯酸酯	1.092
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	1.06
甲基丙烯酸羟丙酯	1.066
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	1.03
1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯	1.023
苯乙烯	0.909
二乙烯基苯	0.914
乙酸乙烯酯	0.934
乙烯基吡咯烷酮	1.040
6-己内酯	1.030
2-氰基丙烯酸乙酯	1.060
甲苯二异氰酸酯	1.22
4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯	1.18

[0153] 微胶囊壳(或壁)由50重量%-100重量%的原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的所述原料形成。一方面,至少60重量%、优选至少70重量%、更优选至少80重量%和尤其优选至少90重量%的原料具有等于或小于 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

[0154] 一方面,微胶囊通过不饱和化合物如苯乙烯、(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯的自由基聚合、显著地乙烯基聚合形成。(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯是优选的原料;当存在时,它们构成至少约50重量%、优选至少约60重量%的原料。此类优选的原料的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基酯、甲基丙烯酸羟基($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基酯、甲基丙烯酸单或二($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基氨基($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基酯及其混合物。

[0155] 当存在时,交联聚合物可以以约 20 重量%至约 75 重量%、优选约 30 重量%至约 60 重量%和更优选约 30 重量%至约 50 重量%的量包含在原料中。优选的交联聚合物包括 1,4-丁二醇丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯。在该方面中,所有原料之和等于 100%。

[0156] 也可以适当地使用副壁聚合物 (secondary wall polymer) 以改进壳壁,例如,酸酐和它们的衍生物,特别地如在 US 2004/087477 A1 中公开的马来酸酐的聚合物和共聚物。为了本文献的目的,将壳壁理解为包括在制备结束时变成壳壁部分的所有材料,即,所有水不溶性壁材料。在本发明的该方面中,所有原料和副壁聚合物之和为 100%。

[0157] 微胶囊制造中熟练技术人员将知晓存在可以引入至核壳微胶囊的制造中的许多变化,如改变成分比例和工艺参数,但是这仍落入如在本说明书和所引用的参考中所述的核壳制备的通常描述的范围。然而,可以注意的一个变化是在包封反应之前将碱金属或氨的盐和胺衍生物溶解于水相,从而当较少疏水性成分存在于核组合物中时帮助形成稳定的乳液相。这些盐可为无机酸如盐酸、硫酸、磷酸或硝酸的盐。

[0158] 在一个实施方案中,本发明的微胶囊本质上是脆的。脆性是指当微胶囊经受直接的外部压力或剪切力时裂开或破裂打开的倾向。出于本发明的目的,如果在附着至用其处理的织物时,它们能够通过当含微胶囊的织物通过磨损或触摸处理时的所受到的力而裂开(由此释放微胶囊的内容物),则所利用的微胶囊是“脆的”。

[0159] 本发明的微胶囊区别于水分活化的微胶囊,例如在与水分接触时爆裂的那些由淀粉或环式糊精构成的微胶囊,如 US 5,246,603 中记载的认为不是核壳微胶囊的那些。液体家用品、洗衣用品、个人护理用品和化妆品产品

[0160] 其中可以使用包含本发明香味组合物的微胶囊的液体家用品、洗衣用品和个人护理以及化妆品产品的配方和成分对于本领域熟练技术人员是公知的,可以参考以下作业,在此将其引入以作参考:

[0161] AOCs Press 出版的 L Ho Tan Tai 的 Formulating Detergents and Personal Care Products A guide to Product Development, ISBN 1-893997-10-3。还参考 the Surfactant Science Series Liquid Detergents ISBN 0-8247-9391-9 (Marcel Dekker Inc) 第 67 卷,以及以下专利或专利申请:

[0162] 织物软化剂和调理剂:US 6,335,315;US 5,674,832;US 5,759,990;US 5,877,145;US 5,574,179。

[0163] 液体洗涤剂:US 5,929,022;US 5,916,862;US 5,731,278;US 5,470,507;US 5,466,802;US 5,460,752;US 5,458,810。

[0164] 洗发剂和头发调理剂:US 6,162,423;US 5,968,286;US 5,935,561;US 5,932,203;US 5,837,661;US 5,776,443;US 5,756,436;US 5,661,118;US 5,618,523。

[0165] 液体家用品、洗衣用品和个人护理和化妆品产品能够具有典型地在 0.800-1.600g/cm³, 优选对于在溶液中或在配方中悬浮的包含表面活性剂、乳化油、溶剂和无机材料的液体组合物为 0.900-1.400g/cm³、优选 0.900g/cm³-1.250g/cm³ 和更优选 0.950g/cm³-1.150g/cm³ 的密度范围。主要为水性组合物的那些将趋于具有接近 1.000g/cm³ 的密度。术语“主要为水性液体产品”是指其中水为重量百分比最大的成分的产品。一方

面,液体产品为织物软化剂,也已知为织物调理剂。此类产品通常包含大于 50 重量 % 的水和约 3 重量 % 至约 40 重量 % 的一种或多种阳离子表面活性剂,并且它们的密度接近于且可以小于 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0166] 一些非水性或低水性液体产品配方包含很大比例的极性溶剂如醇类和二醇类,因此它们的密度可以大于 $1.000\text{g}/\text{cm}^3$ 。下表 4 包含一些液体家用品、洗衣用品、个人护理用品和化妆品产品的一些商业品牌的密度的一些说明性实例。列表是说明性的,并且不是全面的,也不以任何方式限定本发明。

[0167] 表 4

[0168]

产品	密度 (g/cm^3)	制造商
European Ariel Concentrated Detergent Liquid	1.070	宝洁公司
European Ariel Standard Detergent Liquid	1.040	宝洁公司
European Ariel Hydroactiv	1.050	宝洁公司
Dash/Bold Concentrated Liquid	1.100	宝洁公司
Dash/Bold Standard Liquid	1.070	宝洁公司
All Small and Mighty	1.050-1.070	联合利华
Comfort Pearls	1.042	联合利华
Persil Liquid tablet	1.026	联合利华
Le Chat Concentre Gel Fr	1.070-1.080	汉高
Super Croix Standard Liquid	1.020-1.030	汉高
Persil Colour Gel(De)	1.070-1.080	汉高
Persil Kraft Gel(De)	1.070-1.080	汉高
US Tide 2X Concentrate Fragrance Free Sensitive Skin	1.081	宝洁公司
US Tide Regular Fragrance Free Sensitive Skin	1.048	宝洁公司
US Tide 2X Concentrate HE	1.040-1.090	宝洁公司
US 2X Clean Burst Concentrate	1.031	力槌公司
US Fresh Scent and Oxy Clean	1.042	力槌公司

Japanese Attack Bio Gel	1.027	花王
Japanese Liquid Top	1.039	狮王
Japanese Aerial Ion Power	1.043	宝洁公司
Dove Cool Moisture Shampoo	1.054	联合利华
Dove Douche Soin de Beaute(Fr)	1.034	联合利华
Palmolive Tahiti Homme Shampoo et Douche(Fr)	1.018	高露洁
Palmolive hand wash	1.042	高露洁
Lenor Sensitive Cone	0.99	宝洁公司
Lenor Sensitive Regular	1.00	宝洁公司

[0169] 在将微胶囊引入液体产品时,对于微胶囊存在由于液体和微胶囊之间的密度差而引起的在常温范围(4°C -40°C)的长时间贮存时的“乳液分层”即上升到表面,或沉降至容器底部的趋势。虽然许多因素影响乳液分层或沉降发生的速率,但是如果产品本身减缓或防止分离,这是有助的。从斯托克斯定律中显而易见的是,产品粘度与微胶囊和液体产品的密度间的密度差之间存在关系。密度差越大,产品就需要越粘从而悬浮微胶囊。这通过足够粘以致它们能够在摇动后非常长时间地悬浮气泡的产品而容易地说明。推断出当微胶囊和产品的密度更接近地平衡时,产品不需要用于维持微胶囊分散的粘性。因此,如果已经引入微胶囊的液体家用品、洗衣用品、个人护理用品或化妆品产品具有使用在 30rpm 下采用 3 号定子的 Brookfield LVT 粘度计在 25°C 下测量的粘度在 20-10,000mPas、优选 100-5000mPas、更优选 1,000-5000mPas 范围内,这是优选的。对于一些产品配方,产品粘度可以在长时间贮存时或者在升高的温度下变化。因而,以上给出的值应不仅应用于新制样品,而且应用于已在 40°C 下贮存至少 12 周的样品。

[0170] 液体产品中的微胶囊香料剂量(fragrance do sage)依赖于要输送的有益试剂的总有效载荷。各种方面影响剂量:微胶囊分散浓度、微胶囊内香料的比例和材料创造期望效果的必需量。在从微胶囊制剂中除去所有水和溶剂后作为微胶囊干重量测量的微胶囊进入液体产品的剂量应在液体产品组合物的 0.01-10 重量%、优选 0.05%-2.5 重量%、更优选组合物的 0.1-1.25 重量%的范围内。可以将微胶囊通常作为在工艺的适合阶段但通常在任何高剪切混合阶段后添加的液体分散液,通过任何常规手段引入产品中。

[0171] 现将通过以下说明性但非限定性的实施例更详细地公开本发明。

[0172] 实施例

[0173] 实施例 1(参考):香味组合物 1

[0174] 下表 5 给出香味组合物 1 的配方。

[0175] 表 5

[0176]

成分	CAS号	重量%	密度 (g/cm ³)	类别
里哪醇	78-70-6	26.0	0.870	C
乙酸异戊酯	123-92-2	24.0	0.879	C
巴西酸亚乙酯	105-95-3	9.8	1.018	A
d-苧烯	5989-27-5	13.0	0.844	C
乙基-2-甲基丁酸酯	7452-79-1	12.0	0.879	C
乙酸丁酯	123-86-4	3.0	0.886	C
丙酸三环癸烯酯	17511-60-3	6.0	1.10	A
γ-癸内酯	706-14-9	4.0	0.946	C
顺式己-3-烯-1-基乙酸酯	3681-71-8	2.0	0.897	C
肉豆蔻酸异丙酯	110-27-0	0.2	0.850	C

[0177] 香味组合物 1 包含 15.8 重量%的 A 类成分并且具有在 20℃ 下根据 ASTM D4052 测量的密度为 0.8939g/cm³。

[0178] 实施例 2 :香味组合物 2

[0179] 下表 6 给出香味组合物 2 的配方。

[0180] 表 6

[0181]

成分	CAS号	重量%	密度(g/cm ³)	类别
水杨酸苄酯	118-58-1	23.0	1.17	A
己酸烯丙酯	123-68-2	17.3	0.887	C
乙酸异冰片酯	125-12-2	17.2	0.986	A
巴西酸亚乙酯	105-95-3	11.3	1.018	A
β-蒎烯	127-91-3	5.7	0.880	C
d-苧烯	5989-27-5	5.7	0.844	C
2,4,6-三甲基-4-苯基-1,3-二噁烷	5182-36-5	10.0	0.977	A
辛醛	124-13-0	5.6	0.811	C
顺式己-3-烯-1-基乙酸酯	3681-71-8	4.0	0.897	C
肉豆蔻酸异丙酯	110-27-0	0.2	0.850	C

[0182] 香味组合物 2 包含 61.5 重量%的 A 类成分并且具有在 20℃ 下根据 ASTM D4052 测量的密度为 0.9852g/cm³。

[0183] 实施例 3 :香味组合物 3

[0184] 香味组合物 3 通过添加高密度香味成分并从香味组合物 1 中除去低密度香味成分来制备。下表 7 给出香味组合物 3 的配方。

[0185] 表 7

[0186]

成分	CAS号	重量%	密度 (g/cm ³)	类别
水杨酸苄酯	118-58-1	23.20	1.17	A
里哪醇	78-70-6	19.97	0.870	C
乙酸异戊酯	123-92-2	18.43	0.879	C
巴西酸亚乙酯	105-95-3	7.68	1.018	A
d-苧烯	5989-27-5	9.98	0.844	C
丁酸乙基2-甲酯	7452-79-1	9.22	0.879	C
乙酸丁酯	123-86-4	2.30	0.886	C
丙酸三环癸烯酯	17511-60-3	4.61	1.10	A
γ-癸内酯	706-14-9	3.07	0.946	C
顺式己-3-烯-1-基乙酸酯	3681-71-8	1.54	0.897	C

[0187] 香味组合物 3 包含 35.49 重量%的 A 类成分并且具有在 20°C 下根据 AS TM D4052 测量的密度为 0.967g/cm³。

[0188] 在以下实施例 4-7 中,除非另有说明,用于制备微胶囊的所有材料购自 Sigma-Aldrich。

[0189] 实施例 4:微胶囊的制备

[0190] 将 250ml 密闭搅拌容器安装有锚式搅拌器。将 A 相然后 B 连续地投入其中:

[0191]

A相

水	105.86g
十二烷基硫酸钠	0.255g

B相

香味组合物 4*	42.6g
甲基丙烯酸	13.1g
甲基丙烯酸甲酯	4.6g
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	11.3g
过氧化月桂酰	0.300g

C相

[0192]

过氧化二硫酸钾@2.5%	0.49g
水	9.61g

[0193] *购自 Takasago 的香料 MUPCHE022E,具有 0.906g/cm³ 的密度(在 20°C 下根据 ASTM D4052 测量)并且包含约 24 重量%的 A 类成分

[0194] 将 B 相然后 A 相添加至反应器中并且在 T0 时间开启搅拌器。在氮气流鼓泡通过

反应混合物以除去氧气的同时,通过调节搅拌速度至 1100rpm 在 35℃ 下经 50 分钟将投入料 (charge) 处理为细分散乳液。将温度经过 15 分钟的过程升高至 70℃ 并使得反应另外 4 小时。如果样品变得太粘稠,如果需要,在反应过程期间添加少量 (10g) 脱气水。3 小时后将 0.4g C 相添加至混合物。4 小时后反应停止,从而获得微胶囊分散液。

[0195] 该实施例中核材料与壳材料的重量比为 1.47:1;本领域中熟练技术人员能够理解该比例能够通过更改成分的量来改变。

[0196] 实施例 5:微胶囊的制备

[0197] 将 250ml 密闭搅拌容器安装有锚式搅拌器。将 A 相然后 B 连续地投入其中:

[0198]

A相

水	105.86g
十二烷基硫酸钠	0.255g

B相

香味组合物 5*	42.55g
甲基丙烯酸	6.52g
甲基丙烯酸甲酯	2.30g
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	5.65g
过氧化月桂酰	0.300g

C相

[0199]

过氧化二硫酸钾 @2.5%	0.49g
水	9.61g

[0200] *购自 Takasago 的香料 MUGRPF056D,具有 0.974g/cm³ 的密度 (根据 ASTM D4052 在 20℃ 下测量的) 并且包含约 55 重量 %A 类成分

[0201] 将 B 相然后 A 相添加至反应器中并且在 T0 时间开启搅拌器。在氮气流鼓泡通过反应混合物以除去氧气的同时,通过调节搅拌速度至 1100rpm 在 35℃ 下经 50 分钟将投入料处理为细分散乳液。将温度经过 15 分钟的过程升高至 70℃ 并使得反应另外 4 小时。3 小时后将 0.4g C 相添加至混合物。4 小时后反应停止,从而获得微胶囊分散液。

[0202] 该实施例中核材料与壳材料的重量比为 2.94:1;本领域中熟练技术人员能够理解该比例能够通过更改成分的量来改变。

[0203] 实施例 6:微胶囊的制备

[0204] 将 250ml 密闭搅拌容器安装有锚式搅拌器。将 A 相然后 B 连续地投入其中。

[0205]

A相	
水	150.00g
十二烷基硫酸钠	0.375g
B相	
香味组合物5*	42.55g
甲基丙烯酸	3.15g
甲基丙烯酸甲酯	1.11g
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	2.85g
过氧化月桂酰	0.300g
C相	
过氧化二硫酸钾@2.5%	0.25g
[0206]	
水	9.75g

[0207] * 如同对于实施例 5 所述的

[0208] 将 B 相然后 A 相添加至反应器中并且在 T0 时间开启搅拌器。在氮气流鼓泡通过反应混合物以除去氧气的同时,通过调节搅拌速度至 1100rpm 在 35℃ 下经 30 分钟将投入料处理为细分散乳液。将温度经过 15 分钟的过程升高至 70℃ 并使得反应另外 4 小时。3 小时后将 1g C 相添加至混合物。4 小时后反应停止,从而获得微胶囊分散液。

[0209] 该实施例中核材料与壳材料的重量比为 5.98:1;本领域中熟练技术人员能够理解该比例能够通过更改成分的量来改变。

[0210] 实施例 7:微胶囊的制备

[0211] 将 250ml 密闭搅拌容器安装有锚式搅拌器。将 A 相然后 B 连续地投入其中。

[0212]

A相

水	150.00g
十二烷基硫酸钠	0.375g

B相

香味组合物5*	42.55g
甲基丙烯酸	1.88g
甲基丙烯酸甲酯	0.66g
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	1.7g
过氧化月桂酰	0.15g

C相

过氧化二硫酸钾@2.5%	0.25g
水	9.75g

[0213] *如同对于实施例5所述的

[0214] 将B相然后A相添加至反应器中并且在T0时间开启搅拌器。在氮气流鼓泡通过反应混合物以除去氧气的同时,通过调节搅拌速度至1100rpm在35°C下经30分钟将投入料处理为细分散乳液。将温度经过15分钟的过程升高至70°C并使得反应另外4小时。3小时后将1g C相添加至混合物。4小时后反应停止,从而获得微胶囊分散液。

[0215] 该实施例中核材料与壳材料的重量比为10.03:1;本领域中熟练技术人员能够理解该比例能够通过更改成分的量来改变。

[0216] 实施例8-9:微胶囊在液体洗涤剂中的稳定性

[0217] 使用实施例4和5的步骤制备两种微胶囊分散液。然后将各分散液以1.0%微胶囊分散液的当量剂量给料至具有密度为1.070-1.080g/cm³的Henkel Kraft Gel液体洗涤剂的样品中,并且测试其稳定性。用于微胶囊的香味组合物在下表8中给出:

[0218] 表8

[0219]

	香味组合物	核与壳重量比
实施例8	5	1.47:1
实施例9	5	2.94:1

[0220] 在40°C下贮存1天之后,实施例8和9的微胶囊均保持良好地分布在整个洗涤液中。

[0221] 实施例10:香味组合物6

[0222] 将包封用香味组合物如下表9中配制,其示出如何能够通过添加高密度油溶性有

机成分 (B 类成分) 至香味组合物 2 来改变香味组合物的密度, 从而增加密度和使密度更接近地与目标液体日用品的密度匹配。

[0223] 表 9

[0224]	重量%	重量%	密度*
	香味组合物 2	八乙酸蔗糖酯	(g/cm ³)
	香味组合物 6	70	30
			1.0586

[0225] * 在 20°C 下根据 ASTM D4052 测量

[0226] 该香味组合物适合于通过实施例 4-7 的方法来包封。

[0227] 实施例 11 : 香味组合物 7

[0228] 包括精油的本发明香味组合物的进一步实例在下表 10 中给出。

[0229] 表 10

[0230]

成分	CAS号	重量%	材料类别
香树油	8015-65-4	21.44	A(参见表 11)
乙酸苜酯	140-11-4	7.16	A
甲基柏木醚	19870-74-7	2.30	A
乙酸柏木酯	77-54-3	2.0	A
二氢异茉莉酮酯	37172-53-5	13.24	A
乙基香兰素	121-32-4	1.85	A
2-庚基环戊酮	137-03-1	1.43	C
天芥菜精	120-57-0	11.08	A
γ-十一烷酸内酯	104-67-6	1.43	C
(1,7,7-三甲基双环[2,2,1]庚-2-基)环己醇	68877-29-2	4.07	C
巴西酸亚乙酯	105-95-3	27.79	A
柠檬酸三乙酯	77-93-0	5.66	B
肉豆蔻酸异丙酯	110-27-0	0.55	C

[0231] 香树油的主要成分列于下表 11 中, 该主要成分占香树油的全部组成的 70.3 重量%。所用油具有在 20°C 下根据 ASTM D4052 测量的密度为 0.959g/cm³, 并且主要组分为具有大于 1.5 但低于 6.00 的 ClogP 值的环状化合物。因而, 香树油是 A 类成分。七种具有在 1.00 和 6.00 之间的 ClogP 值的其他高密度成分与一种 B 类成分 (柠檬酸三乙酯) 使得高密度成分的合计百分比为香味组合物的 92.52 重量%。该香味组合物适合于通过实施例 4-7 的方法的包封。

[0232] 表 11

[0233]

成分	CAS号	重量%	分子量 (Mol wt)	ClogP
缬草醇	20489-45-6	21.5	222.4	4.62
7-表- α -桉叶油醇	123123-38-6	10.7	222.4	4.69
榄香醇	639-99-6	9.10	222.4	4.75
β -桉叶油醇	473-15-4	7.9	222.4	4.68
γ -桉叶油醇	1209-71-8	6.6	222.4	4.86
α -桉叶油醇	473-16-5	4.80	222.4	4.68
β -倍半-水芹烯	20307-83-9	4.70	204.3	4.70
蛇床-3,7(11)二烯*	6813-21-4	2.50	204.3	6.73
姜烯*	495-60-3	2.50	204.3	6.60

[0234] *姜烯和蛇床-3,7(11)二烯的ClogP值在1.00-6.00范围外。

[0235] 虽然已经参考其具体实施方案而详细地描述本发明,但是对于本领域熟练技术人员显然的是,能够在不偏离其精神和范围的情况下在此进行各种变化和改进。

[0236] 本申请基于2010年6月15日提交的欧洲专利申请10305637.0,将其全部主题内容在此引入以作参考。

[0237] 产业上的可利用性

[0238] 本发明能够提供核壳型微胶囊,其中当用作液体家用品、洗衣用品、个人护理用品和化妆品产品内的组分时,将香味组合物引入核中以控制香料和任选的其他有益试剂的输送和释放。