



(10) 授权公告号 CN 109789384 B

(45) 授权公告日 2022.06.07

(21) 申请号 201780057435.1

(22) 申请日 2017.09.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109789384 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(30) 优先权数据
1615905.5 2016.09.19 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.03.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/073615 2017.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/050914 EN 2018.03.22

(73) 专利权人 奇华顿股份有限公司
地址 瑞士韦尔涅

(72) 发明人 E·奥桑特 I·M·哈里森
S·谷内博铁雷 F·布隆德尔
G·简森

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 王贵杰

(51) Int.Cl.
B01J 13/14 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2011154893 A1, 2011.12.15
CN 102958497 A, 2013.03.06
CN 1541136 A, 2004.10.27
US 2014017287 A1, 2014.01.16

审查员 刘键

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

有机化合物中或与之相关的改进

(57) 摘要

本发明涉及包封的香料组合物,其包含至少一种分散在分散介质中的微胶囊,所述至少一种微胶囊包含香料油芯和带正电荷的壳,所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇、优选多胺的反应产物,并且其中所述壳在芯材料的液滴周围形成,所述芯材料的液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定。此外,本发明涉及形成所述包封的香料组合物的方法。

1. 包封的香料组合物,其包含至少一种分散在分散介质中的微胶囊,所述至少一种微胶囊包含香料油芯和带正电荷的壳,所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇的反应产物,并且其中所述壳在芯材料的液滴周围形成,所述芯材料的液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定。

2. 根据权利要求1所述的包封的香料组合物,其中所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与多胺的反应产物。

3. 根据权利要求1所述的包封的香料组合物,其中所述带正电荷的壳包含至少两种至少双官能的多异氰酸酯的混合物与胺或醇的反应产物,其中所述至少两种多异氰酸酯的混合物包含至少一种非离子多异氰酸酯和至少一种阴离子改性的多异氰酸酯。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的包封的香料组合物,其中所述至少一种微胶囊具有2至90 μm 的体积平均直径。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的包封的香料组合物,其中基于微胶囊的总重量所述至少一种微胶囊的芯为60-97%重量且所述微胶囊的壳为40-3%重量的壳。

6. 根据权利要求1-3任一项所述的包封的香料组合物,其为水分散体形式。

7. 根据权利要求1-3任一项所述的包封的香料组合物,其中所述至少一种微胶囊具有6至100mV的 ζ 电位。

8. 用于制备包封的香料组合物的方法,所述包封的香料组合物包含至少一种分散在分散介质中的微胶囊,所述至少一种微胶囊包含香料油芯和带正电荷的壳,所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇的反应产物,并且其中所述壳在芯材料的液滴周围形成,所述芯材料的液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定,所述方法包括以下步骤:

a) 提供水溶液(I),其包含至少一种带正电荷的聚合物胶体稳定剂和任选的至少一种阴离子改性的多异氰酸酯,

b) 提供混合物(II),其至少是含有至少一种香料成分的有机相,和任选的至少一种阴离子改性的多异氰酸酯在亲脂相中的混合物,

c) 混合水溶液(I)和混合物(II)以形成包含在水连续相中的芯材料液滴的乳液,所述液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定,

d) 添加含有至少一种多官能的胺或醇的水溶液(III)以引发在步骤c)中形成的液滴周围的壳形成加聚反应,

e) 通过加热步骤d)中获得的混合物形成微胶囊的分散体,

并且其中所述至少一种阴离子改性的多异氰酸酯在水溶液(I)和/或混合物(II)中提供。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与多胺的反应产物。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述混合物(II)还包含至少一种非离子多异氰酸酯。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中非离子异氰酸酯与阴离子改性的异氰酸酯的重量比为10:1至1:10。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中非离子异氰酸酯与阴离子改性的异氰酸酯的重

量比为5:1至1:5。

13.根据权利要求10所述的方法,其中非离子异氰酸酯与阴离子改性的异氰酸酯的重量比为4:1至1:4。

14.根据权利要求8-13任一项所述的方法,其中所述多官能的胺包含至少一种聚乙烯亚胺或由至少一种聚乙烯亚胺组成。

15.根据权利要求1-7任一项所述的包封的香料组合物或通过根据权利要求8-14任一项所述的方法获得的包封的香料组合物在个人护理组合物、洗衣用品或家庭护理用品中的用途。

有机化合物中或与之相关的改进

[0001] 领域

[0002] 本发明涉及包封的香料组合物、制备所述组合物的方法及其在消费品中的用途，所述包封的香料组合物包含分散在分散介质中的带正电荷的含香料的芯-壳微胶囊，所述微胶囊包含聚脲或聚氨酯壳和含香料的芯。

[0003] 发明背景

[0004] 微胶囊是基本上球形的物体，其由芯和围绕所述芯的壁材料组成，其中所述芯原则上可以是固体、液体或气体组分。对于许多应用，所述壁由聚合物材料形成。微胶囊通常具有1-1000 μm 的体积平均直径。

[0005] 已知许多壳材料用于制造微胶囊壁。壳可以由天然、半合成或合成材料组成。天然壳材料是，例如，阿拉伯树胶，琼脂，琼脂糖，麦芽糖糊精，藻酸或其盐（例如藻酸钠或藻酸钙），脂肪和脂肪酸，鲸蜡醇，胶原，壳聚糖，卵磷脂，明胶，白蛋白，虫胶，多糖（如淀粉或葡聚糖），多肽，蛋白质水解产物，蔗糖和蜡。半合成壳材料尤其是化学改性的纤维素，特别是纤维素酯和纤维素醚，例如乙纤维素，乙基纤维素，羟丙基纤维素，羟丙基甲基纤维素和羧甲基纤维素，以及淀粉衍生物，特别是淀粉醚和淀粉酯。合成壳材料是，例如，聚合物，如聚丙烯酸酯，聚酰胺，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚脲，聚氨酯或氨基塑料。

[0006] 取决于壳形成材料的类型和制备方法，在每种情况下形成具有不同性质如直径、尺寸分布和物理和/或化学性质的微胶囊。

[0007] 通过两种二异氰酸酯和多胺反应获得的聚脲芯-壳微胶囊是本领域熟知的，例如来自W02011/161229或W02011/160733。根据W02011/161229或W02011/160733，聚脲微胶囊在作为保护性胶体的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)存在下制备。

[0008] 聚脲芯-壳微胶囊对于个人护理家庭护理、个人护理和家庭护理用品是令人感兴趣的。为了确保它们在这些用品中的应用，它们必须显示沉积在基材如纺织品、皮肤、毛发或其他待处理的表面上。

[0009] 已知涂布有带正电荷的材料的微胶囊在施用到一个部位如织物时增强了沉积。实际上，为了赋予正电荷而施加到微胶囊上的涂层材料有时被称为“沉积助剂”。

[0010] W001/62376涉及微胶囊，其中这些微胶囊的表面具有正电荷。通过选择带正电荷的壁形成材料，或在胶囊壁形成后通过施加阳离子化合物的表面涂层改变所述胶囊壁，来产生正电荷。

[0011] W02011/123730描述了用阳离子聚合物涂布微胶囊的方法，其中将足量的阳离子聚合物添加到带负电的预形成的微胶囊中，以获得具有正 ζ 电位的表面改性的微胶囊。

[0012] US2012/0148644涉及聚氨酯或聚脲微胶囊，其可以用聚合物改性，所述聚合物选自两性或阳离子聚合物，如聚季铵盐-6，聚季铵盐-47，聚乙烯基胺及其与乙烯基甲酰胺的共聚物。

[0013] US20060216509涉及微胶囊，其中微胶囊的壁由胍和多异氰酸酯的反应产物组成。获得的微胶囊可通过酸化或烷基化而阳离子化。所得微胶囊含有潜在的阳离子基团，这意味着微胶囊在限定的条件下例如在低pH-值下具有阳离子特征。在使用硫酸二甲酯作为季

铵化试剂形成微胶囊之后,通过胺官能团的季铵化获得具有永久阳离子电荷的微胶囊。已知硫酸二甲酯是一种毒性极强、致癌、致突变和腐蚀性的物质。它被禁止用于许多应用,并且当然不适合用于消费产品。

[0014] US20060216509在实施例7中描述了带有永久正电荷的阳离子胶囊。这些可以通过硫酸二甲酯与胶囊分散体的反应获得。胶囊分散体可以通过混合聚乙烯醇溶液和多异氰酸酯溶液来制备。向该混合物中加入碳酸胍溶液后,将混合物逐渐加热至70℃并加入五亚乙基六胺的水溶液。将所得分散体冷却至室温。然后,将硫酸二甲酯添加到胶囊分散体中,将混合物加热至50℃并在该温度下搅拌2小时。最后,将分散体冷却至室温并通过添加增稠剂使其稳定。

[0015] 尽管有大量文献致力于提供包封的香料,但目前还没有商业上可接受的包封的香料组合物,其提供良好的沉积同时提供良好的嗅觉性能。

[0016] 发明概述

[0017] 本申请解决了现有技术中的缺陷,并且在第一方面提供了包封的香料组合物,所述包封的香料组合物包含至少一种分散在分散介质中的微胶囊,所述至少一种微胶囊包含香料油芯和带正电荷的壳,所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇、优选多胺的反应产物,并且其中所述壳在芯材料的液滴周围形成,所述芯材料的液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定。

[0018] 在另一方面,本发明提供了包含所述包封的香料组合物的消费品。

[0019] 在另一方面,本发明提供形成包封的香料组合物的方法,所述方法包括形成带正电荷的壳与香料芯,所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇、优选多胺的反应产物。

[0020] 本发明涉及包封的香料组合物,其包含芯-壳微胶囊,所述壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇、优选多胺的反应产物并包封含香料的芯,其中所述微胶囊是带正电荷的。

[0021] 本发明还涉及所述包封的香料组合物,其包含分散在悬浮介质中的芯-壳微胶囊。

[0022] 本发明还涉及所述包封的香料组合物,其为干粉形式。

[0023] 本发明还涉及所述包封的香料组合物的制备。

[0024] 本发明进一步涉及所述包封的香料组合物在个人护理组合物、家庭护理组合物或洗衣护理组合物中的用途。

[0025] 本发明还涉及所述包封的香料组合物用于纺织品、纸张或非织造织物的整理的用途。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明基于以下令人惊讶的发现:通过在乳化之前和微胶囊形成之前将带正电荷的物质作为胶体稳定剂引入到水相中,正电荷可以被引入到壳中,其保持基本恒定并且在胶囊形成期间或随后在存储和使用期间不被洗掉。此外,这可以在不对微胶囊的物理稳定性或其嗅觉性能产生负面影响的情况下实现。

[0028] 本发明的芯-壳微胶囊具有香料油芯和带正电荷的壳,所述带正电荷的壳是在带正电荷的胶体稳定剂存在下至少一种至少双官能的阴离子改性的多异氰酸酯与胺、优选与多胺的反应产物。

[0029] 特别是,发现在带正电荷的胶体稳定剂存在下使用阴离子改性的异氰酸酯有利于乳液形成。不希望受任何特定理论的束缚,申请人认为阴离子改性的异氰酸酯和带正电荷的胶体稳定剂在带相反电荷的物质之间形成稳定的配合物。

[0030] 此外,获得的芯-壳微胶囊是带正电荷的。为了获得微胶囊,必须在乳化之前和在壳形成之前添加带正电荷的胶体稳定剂。发现所得微胶囊具有正电荷。微胶囊壳通过至少一种阴离子改性的多异氰酸酯和至少一种多官能的胺或醇的常规加聚反应在由带正电荷的胶体稳定剂稳定的芯材料液滴的周围形成。可能是由于一些带正电荷的胶体稳定剂迁移到壳中,随后它被捕获,结果是所得微胶囊是带正电荷的,并且还具有在存储和使用期间保持基本恒定的正 ζ 电位,这表明在微胶囊的使用寿命期间,带正电荷的材料不会从微胶囊中以任何明显的程度被洗掉。此外,微胶囊显示出优异的嗅觉性能和胶囊稳定性。相反,在壳形成期间添加带正电荷的胶体稳定剂,而不是形成离散的微胶囊,结果是形成不美观的和无功能的聚合物聚集体。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,芯-壳微胶囊的壳由至少两种不同的多异氰酸酯的混合物与至少一种多官能的胺的反应产物制成,其中壳形成反应在由带正电荷的胶体稳定剂稳定的芯材料的液滴周围发生,并且其中所述至少两种多异氰酸酯的混合物包含至少一种非离子多异氰酸酯(A)和至少一种阴离子改性的多异氰酸酯(B)。

[0032] 通过另外使用非离子多异氰酸酯,可以更好地控制芯-壳微胶囊的物理性质,包括其断裂强度或粒度分布。

[0033] 异氰酸酯

[0034] 一般来说,异氰酸酯为在游离状态与氰酸互变异构的异氰酸(HNCO)的N-取代的有机衍生物($R-N=C=O$)。有机异氰酸酯为其中异氰酸酯基团($-N=C=O$)与有机基团键合的化合物。多官能的异氰酸酯为在分子中具有两个或更多个(例如3、4、5等)异氰酸酯基团的那些化合物。

[0035] 优选地,多异氰酸酯包含至少一种双官能的异氰酸酯。在一个特定的实施方案中,多异氰酸酯唯一地选自双官能的异氰酸酯,双官能的异氰酸酯的脲基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲二酮(uretdione)或碳二亚胺及其混合物。

[0036] 通常,合适的多异氰酸酯是芳族、脂环族和脂族异氰酸酯,只要它们具有至少两个反应性异氰酸酯基团。

[0037] 优选地,多异氰酸酯组分具有2至4个NCO基团的平均含量。优选使用二异氰酸酯,即异氰酸的酯,其具有通式结构 $O=C=N-R'-N=C=O$,其中 R' 是脂族、脂环族或芳族基团。

[0038] 阴离子改性的多异氰酸酯

[0039] 优选地,阴离子改性的多异氰酸酯含有至少两个异氰酸酯基团和至少一个官能团,所述官能团选自阴离子/阴离子生成(anionogenic)基团、聚乙烯基团及其组合。合适的阴离子或阴离子生成基团是羧酸基团、磺酸基团、膦酸基团及其盐。优选地,阴离子改性的多异氰酸酯在分子中含有一个或多于一个的磺酸基团或其盐。合适的盐例如是钠、钾和铵盐。铵盐是特别优选的。优选的中和阴离子基团的碱选自,例如,氨, $NaOH$, KOH , C_1-C_6 -烷基胺(优选正丙胺和正丁胺),二烷基胺(优选二乙基丙胺和二丙基甲胺),三烷基胺(优选三乙胺和三异丙胺), C_1-C_6 -烷基二乙醇胺(优选甲基二乙醇胺或乙基二乙醇胺)和二- C_1-C_6 -烷基乙醇胺。

[0040] 优选的阴离子改性的多异氰酸酯通过多异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸的反应获得。

[0041] 更优选的阴离子改性的多异氰酸酯是通过多异氰酸酯与2-(环己基氨基)-乙磺酸和/或3-(环己基氨基)-丙磺酸的反应得到的,其中所述多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物,二苯基甲烷二异氰酸酯,前述多异氰酸酯的缩二脲、脲基甲酸酯和/或异氰脲酸酯。

[0042] 特别地,阴离子改性的多异氰酸酯在每种情况下选自阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯或其混合物。

[0043] 合适的阴离子改性的多异氰酸酯描述于US2004/0034162中,其通过引用并入本文。

[0044] 优选的阴离子改性的多异氰酸酯具有

[0045] -至少为1.8的平均异氰酸酯官能度,

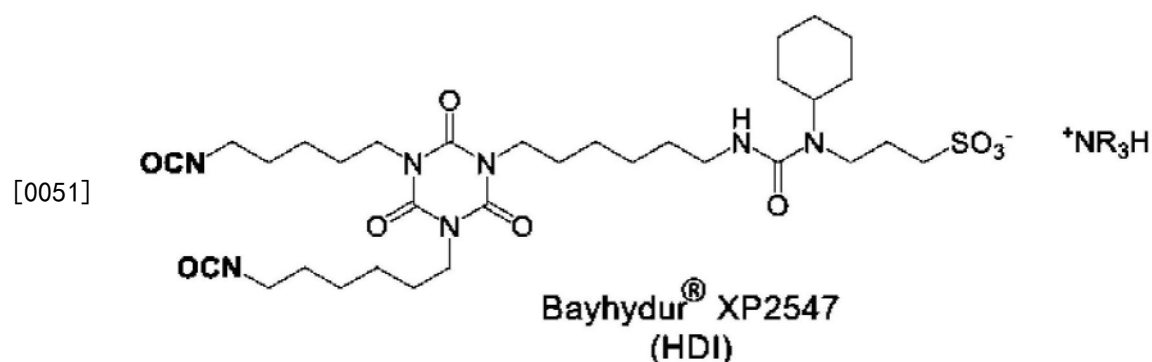
[0046] -4.0-26.0wt.%的异氰酸酯基团的含量(以NCO计算;分子量=42),

[0047] -0.1-7.7wt.%的磺酸盐基团的含量(以SO₃计算;分子量=80),和

[0048] -任选的0-19.5wt.%的在聚醚链内键合的环氧乙烷单元的含量(以C₂H₂O计算;分子量=44),其中所述聚醚链含有5-55个环氧乙烷单元的统计平均值。

[0049] 优选的阴离子改性的多异氰酸酯选自阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯,阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯,阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯及其混合物。

[0050] 优选的市售阴离子改性的多异氰酸酯是由Bayer AG以商标 **Bayhydur®** 例如 **Bayhydur® XP2547** 销售的改性的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯。它具有下式:



[0052] 异氰酸酯混合物

[0053] 如上所述,在本发明的一个实施方案中,在与胺的缩聚反应中使用至少两种不同的多异氰酸酯的混合物,该混合物包含两种结构不同的多异氰酸酯(A)和(B)。特别地,该混合物包含至少一种非离子多异氰酸酯(A)和至少一种阴离子改性的异氰酸酯(B)。

[0054] 优选地,阴离子改性的异氰酸酯(B)在分子中含有至少一个磺酸基。

[0055] 合适的(A)型多异氰酸酯是带有至少两个NCO基团的非离子多异氰酸酯。

[0056] 非离子多异氰酸酯可选自用于形成聚脲微胶囊的异氰酸酯,包括二官能化和三官

能化的异氰酸酯,如1,6-二异氰酸根合(isocyanato)己烷,1,5-二异氰酸根合-2-甲基戊烷,1,5-二异氰酸根合-3-甲基戊烷,1,4-二异氰酸根合-2,3-二甲基丁烷,2-乙基-1,4-二异氰酸根合丁烷,1,5-二异氰酸根合戊烷,1,4-二异氰酸根合丁烷,1,3-二异氰酸根合丙烷,1,10-二异氰酸根合癸烷,1,2-二异氰酸根合环丁烷,双(4-异氰酸根合环己基)甲烷,或3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-1-异氰酸根合环己烷,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),六亚甲基1,6二异氰酸酯(HDI),氢化4,4二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)。

[0057] 其他有用的异氰酸酯还包括基于那些异氰酸酯单体的低聚物,例如1,6-二异氰酸根合己烷的均聚物。所有这些单体和低聚物均由Bayer以商品名Desmodur销售。

[0058] 优选地,(A)型多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物,2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯及其异构体混合物,二甲苯二异氰酸酯(例如由Covestro销售的**Desmodur®**quix 175),任选地作为三羟甲基丙烷(TMP)加合物(例如以商标Takenate™ D-110N商购获得),前述多异氰酸酯的缩二脲、脲基甲酸酯和/或异氰脲酸酯或其混合物。

[0059] 优选的市售(A)型异氰酸酯是Bayer AG以商标**Desmodur®**W1™销售的二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0060] 优选的市售(A)型异氰酸酯是Bayer AG以商标**Desmodur®**N3200™销售的六亚甲基二异氰酸酯。

[0061] 优选的市售(A)型异氰酸酯是Bayer AG以商标**Desmodur®**N3300™销售的异佛尔酮二异氰酸酯。

[0062] 在优选的实施方案中,(A)型异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯或其混合物,并且(B)型异氰酸酯选自阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯,阴离子改性的异佛尔酮二异氰酸酯,阴离子改性的二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯或其混合物。

[0063] 在另一个优选的实施方案中,至少两种不同的多异氰酸酯的混合物包含至少一种非离子多异氰酸酯(A)和至少一种阴离子改性的异氰酸酯(B),其中阴离子改性的二异氰酸酯(B)优选在分子中含有至少一个磺酸基团。

[0064] 特别地,(A)型多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或它们的混合物,并且(B)型多异氰酸酯是阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯,阴离子改性的六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯,阴离子改性的二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或其混合物。

[0065] 多异氰酸酯(A)和(B)的重量比优选在10:1至1:10的范围内,更优选在5:1至1:5的范围内,且特别是在4:1至1:1的范围内。

[0066] 也可以使用不同的(A)型和(B)型异氰酸酯的混合物。除异氰酸酯(A)和(B)外,另外的异氰酸酯也可以另外用于本发明的方法中。

[0067] 另外的异氰酸酯可选自具有2至5个异氰酸酯基团的化合物,具有平均数量为2至5个异氰酸酯基团的异氰酸酯预聚物及其混合物。这些包括,例如,脂族、脂环族和芳族二-、三-和更高级多异氰酸酯。

[0068] 优选地,多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯(HDI),四亚甲基二异氰酸酯,亚乙

基二异氰酸酯,1,2-二异氰酸根合十二烷,4-异氰酸根合甲基-1,8-八亚甲基二异氰酸酯,三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯,1,6-二异氰酸根合-2,2,4-三甲基己烷,1,6-二异氰酸根合-2,4,4-三甲基己烷,异佛尔酮二异氰酸酯(=3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯,1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷,IPDI),2,3,3-三甲基六亚甲基二异氰酸酯,1,4-亚环己基二异氰酸酯,1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷,二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(=亚甲基-双(4-环己基异氰酸酯)),1,3-亚苯基二异氰酸酯,1,4-亚苯基二异氰酸酯,2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及其异构体混合物,1,5-亚萘基二异氰酸酯,2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MOi),二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的更高度多环同系物(聚合MDI)的混合物,氢化4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(H12MDI),二甲苯二异氰酸酯(XDI),1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷,1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷,四甲基混合二甲苯(tetramethylxylol)二异氰酸酯(TMXDI),4,4'-二苄基二异氰酸酯,4,4'-二苄基二甲基甲烷二异氰酸酯,二-和四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯,二聚体脂肪酸二异氰酸酯,氯化 and 溴化二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸根合苯基全氟乙烷,四甲氧基丁烷-1,4-二异氰酸酯,含磷二异氰酸酯,含硫二异氰酸酯,阴离子改性的多异氰酸酯,含聚环氧乙烷的异氰酸酯,前述含有氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯、脲二酮、碳二亚胺或缩二脲基团的多异氰酸酯的低聚物,以及它们的混合物。

[0069] 合适的氯化 and 溴化多异氰酸酯包括具有反应性卤素原子的多异氰酸酯。优选地,氯化 and 溴化多异氰酸酯选自1-氯甲基苯基2,4-二异氰酸酯,1-溴甲基苯基2,6-二异氰酸酯,3,3-二氯甲基醚4,4'-二苄基二异氰酸酯。

[0070] 合适的含硫多异氰酸酯例如通过使2mol六亚甲基二异氰酸酯与1mol硫代二甘醇或二羟基二己基硫化物反应而获得。

[0071] 胺:

[0072] 在本发明的意义上,术语多官能的胺表示包含至少两个能够与NCO基团反应的基团的胺,其中至少一个能够与NCO基团反应的基团是伯氨基或仲氨基。当多官能的胺仅含有一个伯氨基或仲氨基时,它将含有一个或多个能够在聚合反应中与NCO基团反应的另外的官能团。合适的是原则上含活性氢原子的基团。对NCO基团呈反应性的多官能的胺基团优选选自羟基和伯氨基和仲氨基。

[0073] NCO基团与胺基团的反应导致脲基团的形成。NCO基团与OH基团的反应导致氨基甲酸酯基团的形成。每分子仅含有一个活性氢原子的化合物导致聚合物链的终止并可用作调节剂。每分子含有超过两个活性氢原子的化合物导致支化聚脲的形成。

[0074] 每分子含有至少一个活性氢原子的化合物通常以活性氢原子相对于多异氰酸酯的NCO基团摩尔过量来使用。相对于转化游离异氰酸酯基团所需的化学计算量,引入的多官能的胺的量通常为摩尔过量。合适的多异氰酸酯,多官能的胺,参与加聚反应的任选组分,亲脂性组分,保护性胶体,稳定剂和其他添加剂在下面提到。

[0075] 多官能的胺优选选自二胺,氨基醇,聚合多胺,三聚氰胺,脲,胍及其混合物。

[0076] 合适的二胺是,例如,1,2-乙二胺,1,3-丙二胺,1,4-二氨基丁烷,1,5-二氨基戊烷,1,6-二氨基己烷,1,3-二氨基-1-甲基丙烷,1,4-二氨基环己烷,哌嗪及其混合物。

[0077] 合适的氨基醇是,例如,2-氨基乙醇,2(N-甲基氨基)乙醇,3-氨基丙醇,4-氨基丁醇,1-乙基氨基丁-2-醇,2-氨基-2-甲基-1-丙醇,4-甲基-4-氨基戊烷-2-醇等。

[0078] 合适的聚合多胺原则上是具有至少两个伯氨基或仲氨基的直链或支链聚合物。另外,这些聚合物可在聚合物链中具有叔氨基。

[0079] 在优选的实施方案中,多官能的胺包含至少一种聚乙烯亚胺或由至少一种聚乙烯亚胺组成。

[0080] 在根据本发明的方法中,作为多官能的胺,优选使用分子量特别为至少500g/mol,优选600至30000或650至25000g/mol,且尤其是700至10000g/mol或850至5000g/mol的聚乙烯亚胺。

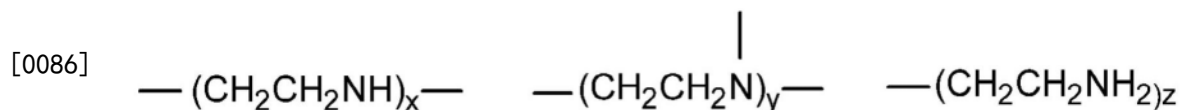
[0081] 优选重均分子量为至少500g/mol的聚合多胺。更优选的是重均分子量为500至1000000,尤其是650至2000000,特别是700至100000,更特别是800至50000的聚合多胺。

[0082] 聚合多胺优选选自聚亚烷基亚胺,聚乙烯基胺,聚醚胺等。更优选地,聚合多胺选自聚亚烷基亚胺,特别是聚乙烯亚胺。

[0083] 优选的聚乙烯亚胺是二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,亚乙基亚丙基三胺,三氨基丙胺和更高级的聚乙烯亚胺。

[0084] 在优选的实施方案中,聚合多胺选自重均分子量为至少300g/mol的聚乙烯亚胺。

[0085] 合适的聚乙烯亚胺含有以下重复单元



[0087] 其中,

[0088] x为8至1500,优选10至1000;

[0089] y为0至10,优选为0至5,尤其为0;

[0090] z为2+y。

[0091] 优选的聚乙烯亚胺是直链聚乙烯亚胺,其中x为8-1500,y为0且z为2。

[0092] 优选的市售聚乙烯亚胺是由BASF SE以商标**Lupasol®**销售的和Huntsman以商标**Jeffamine®**销售的,特别是Lupasol TM G100。

[0093] 在根据本发明的方法中,优选使用分子量为至少500g/mol,优选600至30000或650至25000g/mol,且尤其是700至5000g/mol或850至2500g/mol的聚乙烯亚胺。

[0094] 优选以1:1至1:5,特别是1:2至1:3的湿重比,或1:1至1:10,特别是1:4至1:6的干重比使用聚乙烯亚胺:异氰酸酯化合物。

[0095] 醇:

[0096] 作为上述胺的替代物,具有羟基的化合物,特别是醇,也可用于与NCO基团反应,从而形成聚氨酯。合适的含羟基化合物可选自聚碳酸酯二醇,磺化多元醇,聚乙烯醇,纤维素衍生物,聚乙二醇(PEG),聚酯多元醇,聚己内酯多元醇,间苯二酚,聚丙烯酸,淀粉和三乙醇胺。

[0097] 胶体稳定剂:

[0098] 通常在微胶囊形成期间使用聚合物作为胶体稳定剂。

[0099] 在本发明中,用作胶体稳定剂的带正电荷的聚合物可以是具有多原子阳离子的两性聚合物,且更特别是具有多原子阳离子的两性共聚物。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,胶体稳定剂是两性共聚物,其包含1-99mol%的阳离

子单元;和1-99mol%的可形成阴离子的单元。

[0101] 在一个更具体的实施方案中,共聚物可以是三元共聚物,其包含1-99mol%的阳离子单元;和1-99mol%的可形成阴离子的单元。仍然更特别地,该三元共聚物包含1-99mol%的阳离子单元;1-99mol%的可形成阴离子的单元;和0-50mol%的非离子单元。

[0102] 在本发明的一个实施方案中,胶体稳定剂是两性共聚物,其包含2-99mol%,仍然更特别是30-95mol%,且更特别是60-90mol%的阳离子单元;和1-98mol%,更特别是5-70mol%,仍然更特别是10-40mol%的可形成阴离子的单元;和0-50mol%,且更特别是0.1-5mol%的非离子单元。

[0103] “单元”是指聚合物的二价部分,其衍生自特定单体的反应,因此,阳离子单元衍生自阳离子单体,可形成阴离子的单元衍生自含有官能团的单体,所述官能团可以以阴离子形式存在,并且非离子单元衍生自非离子单体。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,两性聚合物含有比可形成阴离子的单元更多的阳离子单元,并且因此其特征在于其具有净正电荷。

[0105] 在本发明的一个实施方案中,多原子阳离子不依赖于pH。

[0106] 在本发明的一个实施方案中,多原子阳离子由季铵基团提供。

[0107] 在本发明的一个实施方案中,阳离子单元衍生自带有季铵离子官能度的单体,所述单体选自丙烯酰胺,丙烯酸,乙烯基,烯丙基或马来酸。特别地并且以非限制性方式,阳离子单体优选选自季铵化的丙烯酸二甲基氨基乙酯(ADAME),季铵化的甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(MADAME),二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC),丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(APTAC)和甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)。最优的阳离子单体是MAPTAC。

[0108] 在本发明的一个实施方案中,可形成阴离子的单元衍生自选自以下的单体:丙烯酸基单体(包括丙烯酸,甲基丙烯酸),衣康酸,巴豆酸,马来酸,富马酸和强酸单体,例如具有磺酸或磷酸类功能的单体,如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸,乙烯基磺酸,乙烯基膦酸,烯丙基磺酸,烯丙基膦酸,苯乙烯磺酸。丙烯酸基单体也可以是这些单体的任何水溶性盐;其中所述盐是碱金属、碱土金属或铵的盐。最优的丙烯酸基单体是丙烯酸、甲基丙烯酸或其水溶性盐。

[0109] 在本发明的一个实施方案中,非离子单元衍生自非离子单体,其选自水溶性乙烯基单体,且更特别是丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,N-异丙基丙烯酰胺,N,N-二甲基丙烯酰胺,N-羟甲基丙烯酰胺。也可以使用N-乙烯基甲酰胺,N-乙烯基乙酰胺,N-乙烯基吡啶和/或N-乙烯基吡咯烷酮。优选的非离子单体是丙烯酰胺。

[0110] 在一个具体实施方案中,胶体稳定剂是由含有季铵基团的阳离子单体和可形成阴离子的单体,更特别是基于丙烯酸、甲基丙烯酸或其衍生物的单体形成的两性共聚物。

[0111] 在一个更具体的实施方案中,两性共聚物是丙烯酸或甲基丙烯酸与丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(APTAC)或甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)的共聚物。

[0112] 在仍然更具体的实施方案中,两性共聚物是由丙烯酸单体,MAPTAC单体和丙烯酰胺单体形成的三元共聚物。

[0113] 在更优选的实施方案中,丙烯酸/MAPTAC共聚物,且更特别是三元共聚物,是通过使1至2摩尔当量的丙烯酸单体与4摩尔当量的MAPTAC单体,更特别是1摩尔当量的丙烯酸单体与4摩尔当量的MAPTAC单体(例如Floset CAPS 371L),且仍然更特别是1.6摩尔当量的丙

烯酸单体与4摩尔当量的MAPTAC单体反应而形成的。

[0114] 在本发明的实施方案中,共聚物具有至少100'000g/mol,且更特别地至少500'000g/mol的分子量。

[0115] 可以在根据本发明的包封的香料组合物中使用的两性聚合物的量基于组合物的重量可以为1-20wt%,更特别地为2-10wt%。

[0116] 两性聚合物可使用本领域技术人员熟知的聚合技术制备。这些已知的聚合技术包括溶液聚合;凝胶聚合;沉淀聚合;反相乳液聚合;水乳液聚合;悬浮聚合;和胶束聚合。

[0117] 两性聚合物可以由至少一种结构化试剂进行结构化,所述结构化试剂可以选自多烯键式不饱和单体(具有至少两个不饱和官能团,如乙烯基,烯丙基和丙烯酸)和具有环氧官能团的化合物。例如,这种结构化试剂包括亚甲基双丙烯酰胺(MBA),三烯丙胺和聚乙二醇二丙烯酸酯。或者,可以使用大分子引发剂,例如聚过氧化物,多偶氮化合物和多转移剂,如聚硫醇聚合物。

[0118] 微胶囊:

[0119] 本发明的微胶囊组合物的重要参数是体积平均直径。根据本发明的微胶囊的体积平均直径为2至90 μm ,特别是5至60 μm ,更特别是10至30 μm 。

[0120] 对于特定应用,特定的体积平均直径可能是有利的。例如,对于漂洗掉的护发素,优选D50为10-13 μm 的胶囊。在其他应用中,D50为20 μm 的胶囊可能是优选的。

[0121] 微胶囊的芯通常为60至97%重量且微胶囊的壳通常为40至3%重量,基于微胶囊的总重量,优选芯为70至95%重量且壳为30至5%重量,且特别是芯为80至90%重量,壳为20至10%重量,基于微胶囊的总重量。

[0122] 相对于壳的总重量,根据本发明的微胶囊通常具有至少50%重量,优选至少55%重量的聚脲的量。

[0123] 使用Malvern 2000S仪器和Mie散射理论通过光散射测量来测量体积平均粒度。Mie理论的原理以及光散射如何能够用于测量胶囊尺寸例如可以在H.C.van de Hulst, Light scattering by small particles.Dover,New York,1981中找到。静态光散射提供的主要信息是光散射强度的角度依赖性,而光散射强度又与胶囊的尺寸和形状有关。然而,在标准操作方法中,具有与衍射物体的尺寸相等的尺寸的球体,无论该物体的形状如何,都是由设备提供的Malvern专有软件计算的。在分散样品的情况下,总散射强度的角度依赖性包含关于样品中的尺寸分布的信息。输出是直方图,其表示属于给定尺寸类别的胶囊的总体积作为胶囊尺寸的函数,而通常选择任意数量的50个尺寸类别。

[0124] 在实验上,将几滴含有约10%胶囊的分散体添加到流过散射池的循环脱气水流中。通过Malvern专有软件测量和分析散射强度的角度分布,以提供样品中存在的胶囊的平均尺寸和尺寸分布。在本发明的上下文中,百分位数D10,D50和D90用作胶囊尺寸分布的特征,而D50对应于分布的中值(=平均值)。在本发明中,术语“粒度”是指“体积粒度”。

[0125] 在本发明的意义上,术语永久性阳离子基团表示不会由于pH值的变化而丧失性质的阳离子基团。通常,永久性阳离子基团可以通过氨基或膦基团与烷基化剂如二烷基硫酸酯或烷基卤化物反应来制备。与此相反,氨基或膦基团的质子化导致非永久性阳离子基团。

[0126] 根据本发明的微胶囊必须显示出在基材上的良好沉积和对基材的良好粘附,以确保这些胶囊在个人护理,家庭护理,工业或机构或医院应用,材料保护,制药工业或植物保

护中的益处。根据本发明的微胶囊壳内的永久性阳离子基团的正电荷增强了胶囊的沉积。特别是,如果基材表面带负电,则增加了微胶囊的粘附性。

[0127] 因此,优选根据本发明的微胶囊具有6至100mV,特别是15至80mV,且特别是15至55mV的 ζ 电位。

[0128] 使用Zetasizer Nano Z测量 ζ 电位。在测量之前如下制备胶囊:

[0129] 将胶囊分散体滤出,用蒸馏水洗涤5次并再次再分散。

[0130] 然后将2g分散体加入到8g pH 7的缓冲溶液中。

[0131] 使用波长为633nm的激光进行测量。

[0132] 在本发明意义上的稳定分散体表示聚脲微胶囊的分散体,当在可见光检查时,其在50°C的温度下存储两周时没有显示出相分离如乳化,沉降,沉淀或凝结的迹象。

[0133] 适用于溶液、相或分散体的术语“水”在本发明的意义上是指水和水与至少一种部分与水混溶的有机溶剂的混合物。合适的有机溶剂是例如C₁-C₄链烷醇。C₁-C₄链烷醇优选选自甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇和正丁醇。至少一种C₁-C₄链烷醇与水的混合物优选包含0.1至99.9%重量,特别优选0.2至50%重量,特别是0.3至10%重量的至少一种C₁-C₄链烷醇,基于混合物的总重量。在一个特定的实施方案中,水溶液由水组成。

[0134] 芯成分

[0135] 微胶囊芯包含至少一种香料成分。

[0136] 所述至少一种香料成分可选自调香师已知的标准参考文献中所述的那些香料成分中的任何一种,所述参考文献包括诸如S.Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, 1969, Montclair, New Jersey, USA的书籍或其最新版本,或其他类似性质的作品,以及香料领域丰富的专利文献。

[0137] 在本发明的一个实施方案中,如果香料组合物含有醛香料成分,则优选香料还含有非芳族环状香料成分。

[0138] 在本发明的一个更具体的实施方案中,微胶囊芯包含醛香料成分、非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯和/或2,2,2-三取代缩醛,其中所述缩醛具有通式

[0139] $R_1R_2R_3C-CH(OR_4)(OR_5)$

[0140] 其中R₁是饱和或不饱和的烷基或芳族残基,其具有至少4个碳原子,更优选至少5个碳原子,且最优选至少6个碳原子,但不超过10个碳原子;R₂和R₃独立地选自具有至少1个碳原子的饱和或不饱和的烷基残基;且R₄和R₅独立地选自甲基基团和/或乙基基团。

[0141] 在本发明的一个更具体的实施方案中,除了醛香料成分外,包封的香料还包含非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯。

[0142] 在本发明的一个仍然更具体的实施方案中,除了醛香料成分外,微胶囊芯还包含非芳族环状香料成分、水杨酸烷基酯和上文定义的2,2,2-三取代缩醛。

[0143] 本文所用的术语“环状香料成分”是指用作香料成分的分子,在其化学结构内包含一系列形成闭环的原子。该环可以是芳族的或脂族的。它可以是单环或多环,且它可以包含杂原子。该环可以带有取代基或它可以未被取代

[0144] 所述醛香料成分可以是任意的用于香料制造或作为风味剂的醛。香料制造领域的普通技术人员可以利用包含醛官能团的多种(a palette of)成分,且这些成分在本发明中被关注为代表醛香料成分。所述醛可以是脂族醛、脂环族醛和无环萜醛、环萜醛或芳族醛。

[0145] 更具体地,所述醛类包括、但不限于如下组的醛类,其中将CAS编号提供在括号内。此处,如果常规的或非系统名称用于香料成分,则本领域技术人员可以理解这些名称和CAS编号预期还包括基于多个形式系统的命名法例如IUPAC的同义词:

[0146] 癸醛 (112-31-2)、2-甲基癸醛 (醛C-11 (19009-56-4)、10-十一碳烯-1-醛 (112-45-8)、十一醛 (112-44-7)、月桂醛 (112-54-9)、2-甲基十一醛 (110-41-8)、庚醛 (111-71-7)、辛醛 (124-13-0)、青香己醛 (GREEN HEXANAL) (5435-64-3)、壬醛 (124-19-6)、十一碳烯醛混合物 (1337-83-3)、(Z)-4-癸烯醛 (21662-09-9)、(E)-4-癸烯醛 (65405-70-1)、9-癸烯醛 (39770-05-3)、异戊醛 (590-86-3)、戊基肉桂醛 (122-40-7)、甲基肉桂醛 (101-39-3)、甲基苯基己烯醛 (21834-92-4)、苯基丙醛 (104-53-0)、对甲苯基醛 (104-87-0)、对茴香醛 (123-11-5)、苯甲醛 (100-52-7)、女贞醛 (68039-49-6)、三环萜醛 (TRICYCLAL) (68039-49-6)、环柠檬醛 (68738-94-3)、异环柠檬醛 (1335-66-6)、马赛醛 (68259-31-4)、藏红花醛 (116-26-7)、洋茉莉醛 (120-57-0)、己基肉桂醛 (101-86-0)、波洁洪醛 (18127-01-0)、肉桂醛 (104-55-2)、枯茗醛 (122-03-2)、兔耳草醛 (103-95-7)、环己醛 (31906-04-4)、小茴香醛 (5462-06-6)、海风醛 (67634-15-5)、花青醛 (125109-85-5)、龙葵醛 (93-53-8)、铃兰醛 (80-54-6)、梅弗兰醛 (55066-49-4)、柑青醛 (37677-14-8)、银醛 (6658-48-6)、草青醛 (16251-77-7)、2-十三碳烯醛 (7774-82-5)、道比卡尔 (30168-23-1)、清风醛 (86803-90-9)、甲基柑青醛B (52475-86-2)、鲜草醛 (66327-54-6)、己醛 (66-25-1)、阿道克醛 (141-13-9)、CALYPSONE (929253-05-4)、紫罗兰醛 (65405-84-7)、柠檬醛 (5392-40-5)、香茅醛 (106-23-0)、香茅氧基乙醛 (7492-67-3)、二氢麝香草醛 (32480-08-3)、羟基香茅醛 (107-75-5)、甜瓜醛 (106-72-9)、甲氧基甜瓜醛 (62439-41-2)、壬二烯醛 (557-48-2)、ONCIDAL (54082-68-7)、派诺乙醛 (33885-51-7)、四氢柠檬醛 (5988-91-0)、洋茉莉醛 (1205-17-0)、乙基香草醛 (121-32-4)、香草醛 (121-33-5)。

[0147] 当将香料成分指定分类时,包含醛官能团和环的香料成分被视为是用于本发明目的的醛香料成分,而不是环状香料成分。

[0148] 包含在微胶囊芯中的香料可含有至多约6%重量的醛香料成分。更具体地,香料可含有0.01%-6%重量、仍然更具体地0.01-5.5%、仍然更具体地0.01-5%、仍然更具体地0.01-4.5%、仍然更具体地0.01-4.0%、仍然更具体地0.01-3.5%、仍然更具体地0.01-3%、仍然更具体地0.01-2%、仍然更具体地0.01-1%重量范围的醛香料成分,基于所述微胶囊的重量。

[0149] 非芳族环状香料成分包括、但不限于环酯类、酮类、缩酮类和醇类。本发明中特别有用的非芳族环状香料成分是环酯类。有用的环酯类的实例包括:

[0150] 乙酰化丁香油萜类 (68425-19-4)、乙酸邻叔丁基环己酯 (AGRUMEX) (88-41-5)、环己基丙酸烯丙酯 (2705-87-5)、琥珀芯 (AMBER CORE) (139504-68-0)、龙涎香精 (8016-26-0)、AMBREINOL (73138-66-6)、麝子内酯 (28645-51-4)、龙涎醇 (41199-19-3)、龙涎呋喃 (6790-58-5)、阿弗曼酯 (25225-08-5)、杜鹃酮 (68845-36-3)、双环壬内酯 (4430-31-3)、伯斯利 (BOISIRIS) (68845-00-1)、冰片 (507-70-0)、醋酸冰片酯液体 (125-12-2)、对丁基环己醇 (98-52-2)、对顶级环己基醋酸酯 (32210-23-4)、CAMONAL (166301-22-0)、合成樟脑 (76-22-2)、左旋香芹酮 (6485-40-1)、开司米酮 (33704-61-9)、雪松烯 (11028-42-5)、雪松烯醇 (28231-03-0)、雪松醇 (77-53-2)、木质环氧化物 (71735-79-0)、醋酸柏木酯结晶 (77-54-

3)、柏木基甲基醚(19870-74-7)、芹菜酮(3720-16-9)、龙涎醚(3738-00-9)、灵猫酮(542-46-1)、康力法酯(67874-72-0)、花冠醇(83926-73-2)、天簌麝香(259854-70-1)、环格蓬酯(68901-15-5)、环己基乙基醋酸酯(21722-83-8)、CYPRISSATE(23250-42-2)、突厥烯酮(23696-85-7)、 α -突厥酮(24720-09-0)、 β -突厥酮(23726-92-3)、 δ -突厥酮(57378-68-4)、 δ -癸内酯(705-86-2)、 γ -癸内酯(706-14-9)、迪开酮(34131-98-1)、二氢龙涎香(37172-02-4)、 β -二氢紫罗兰酮(17283-81-7)、二氢茉莉酮(1128-08-1)、 δ -十二内酯(713-95-1)、 γ -十二内酯(2305-05-7)、道卡比尔(30168-23-1)、藏红花酸乙酯(35044-59-8)、巴亚基酸次乙酯(105-95-3)、桉叶素(470-82-6)、 α -茴香酮(7787-20-4)、醋酸葑酯(13851-11-1)、茴香醇(1632-73-1)、丙酸三环癸烯酯(68912-13-0)、铃兰吡喃(63500-71-0)、FLORYMOSS(681433-04-5)、FOLENOX(26619-69-2)、福罗莎(4621-04-9)、鲜薄荷酮(14765-30-1)、果香酯(80623-07-0)、环格蓬酮(56973-85-4)、茴香酯(67634-20-2)、乔治木(185429-83-8)、奇华酮(57934-97-1)、格力高力缩醛(68901-32-6)、龙涎醚(68611-23-4)、吉兰吡喃(24237-00-1)、环十五烯内酯(111879-80-2)、二氢茉莉酮酸甲酯(24851-98-7)、 γ -庚内酯(105-21-5)、香菠酯(116126-82-0)、三甲基环己基乙基醚(67583-77-1)、薰衣草噁烷(54546-26-8)、 β -紫罗兰酮(8013-90-9)、IRISANTHEME(1335-46-2)、 α -紫罗兰酮(8013-90-9)、 α -鸢尾酮(79-69-6)、鸢尾酮F(54992-91-5)、龙涎酮(54464-57-2)、异茉莉酮B11(95-41-0)、异长叶烷酮(23787-90-8)、异薄荷酮DL(491-07-6)、异番薄荷醇(89-79-2)、异甲基紫罗兰酮40、70和90(1335-46-2)、乙酸三环癸烯酯(5413-60-5)、己基环戊酮(13074-65-2)、茉莉内酯(32764-98-0)、顺式茉莉酮(488-10-8)、茉莉酯(18871-14-2)、卡拉花醛(117933-89-8)、加菲力士(36306-87-3)、LAITONE(4625-90-5)、女贞缩醛(68738-99-8)、五月铃兰醇(13828-37-0)、薄荷酮(89-80-5)、METAMBRATE(72183-75-6)、甲基柏木基酮(32388-55-9)、 γ -甲基癸内酯(7011-83-8)、甲基二氢异茉莉酮酸酯(37172-53-5)、甲基EPI茉莉酮酸酯(39924-52-2)、晚香玉酸甲酯(33673-62-0)、麝香烯酮(82356-51-2)、麝香酮(541-91-3)、十二酸乙酯(54982-83-1)、原麝香内酯(3391-83-1)、乙酸柑青酯(72403-67-9)、仙酒酮(95962-14-4)、NIMBEROL(70788-30-6)、诺莱(NIRVANOLIDE)(329925-33-9)、诺卡酮(4674-50-4)、乙酸诺甫酯(128-51-8)、 δ -辛内酯(698-76-0)、 γ -辛内酯(104-50-7)、奥古烷(131812-67-4)、OPALAL(62406-73-9)、鸢尾酮(16587-71-6)、甲酸八氧萘酯(65405-72-3)、新戊酯(68039-44-1)、药香酮(41724-19-0)、2-环己基丙酸乙酯(POIRENATE)(2511-00-4)、戊基环戊酮(4819-67-4)、胡椒醚(41816-03-9)、三环十一烷(RHUBOFLOR)(93939-86-7)、玫瑰醚C0(16409-43-1)、左旋玫瑰醚(3033-23-6)、ROSSITOL(215231-33-7)、藏花茛(54440-17-4)、檀香醇(66068-84-6)、香辣醚(121251-67-0)、螺环格蓬酮(224031-70-3)、素凝香(3910-35-8)、西藏麝香(106-02-5)、特木倍醇(70788-30-6)、三甲基琥珀酮(144020-22-4)、 δ -十一烷酸内酯(710-04-3)、 γ -戊内酯(108-29-2)、凡路酮(65443-14-3)、环十六烯酮(37609-25-9)、甜瓜醚(27135-90-6)、邻叔丁基环己醇(13491-79-7)、甲基柏木酮(32388-55-9)、VETIKOL ACETATE(68083-58-9)、乙酸香根酯(68917-34-0)、乙酸岩兰香酯(57082-24-3)。

[0151] 有用的水杨酸烷基酯类包括水杨酸戊酯(2050-08-0)、水杨酸乙酯(118-61-6)、水杨酸顺式己烯-3-酯(65405-77-8)、水杨酸己酯(6259-76-3)、水杨酸异丁酯(87-19-4)、水杨酸异丁酯(87-19-4)、KARMAFLOR(873888-84-7)、水杨酸甲酯(119-36-8)。

[0152] 有用的2,2,2-取代的缩醛类包括圆柚甲烷(67674-46-8)、AMAROCIT B(72727-59-

4)、NEROLIACETAL (99509-41-8)。

[0153] 非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯类彼此独立地可以以占用于制备微胶囊的香料总重约10%或更大重量、并且更具体地15%或更大、更具体地20%或更大、更具体地25%或更大、仍然更具体地30%或更大、更具体地33%或更大、例如20-99.99%或25-99.99%或25-99.99%或30-99.99%或33-99.99%的量存在。

[0154] 在本发明的一个具体的实施方案中,所述醛香料成分可以以约1%-6%重量、更具体地2%-5.5%重量、仍然更具体地3%-5%重量的量存在;且非芳族环状香料成分和/或水杨酸烷基酯类香料成分独立地以大于30%重量、仍然更具体地大于33%重量的量存在。

[0155] 在另一个具体的实施方案中,所述醛香料成分可以以约1%-6%重量、更具体地2%-5.5%重量、仍然更具体地3%-5%重量的量存在;非芳族环状香料成分和/或水杨酸烷基酯类香料成分可以独立地以10%-33%重量的量存在。

[0156] 在另一个具体的实施方案中,所述醛香料成分可以以约1%-6%重量、更具体地2%-5.5%重量、仍然更具体地3%-5%重量的量存在;非芳族环状香料成分和/或水杨酸烷基酯类香料成分可以独立地以10%-33%重量的量存在,且2,2,2-取代的缩醛类可以以大于25%重量、更具体地大于30%重量、仍然更具体地大于33%重量的量存在。

[0157] 除了上文提到的特定香料成分之外,所述微胶囊可含有可用于香料应用的所有方式的另外的香料成分。一般来说,另外的香料成分将属于化学类别,如醇类、酮类、酯类、醚类、乙酸酯类、萜烯烃类、含氮或含硫的杂环化合物和精油等,其可以是天然的或合成的来源。许多这些香料成分在任何情况下都列在参考教科书中,例如S.Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals*, 1969, Montclair, New Jersey, USA, 或其更新版本, 或其他相似性质的著作, 以及丰富的香料制造领域中的专利文献中。还应当理解, 这些成分也可以是已知以受控方式释放各种类型的加香化合物的化合物。

[0158] 正如本领域中通常已知的,微胶囊形成期间的香料保留以及一旦胶囊形成时对于渗漏的稳定性通过使用大量具有较高ClogP的香料成分而被促进。特别地,至少约50%,更具体地大于约60%,还更特别地大于约80%的成分应具有约2.5或更高,更特别是3.3或更大,更特别是4.0或更高的ClogP。这种香料成分的应用通常被视为有助于在特定时间、温度和浓度条件下减少香料通过微胶囊壳并进入消费品基质的扩散。

[0159] 香料成分的ClogP值在许多数据库中有报道,包括Pomona 92数据库,其购自Daylight Chemical Information Systems, Inc., Daylight CIS, Irvine, California。

[0160] 除了香料成分之外,溶剂可以用于本发明的微胶囊中。溶剂材料是疏水性材料,其易于在香料成分中溶混,并且在使用量下对香料的品质几乎没有或无影响。通常使用的溶剂具有高ClogP值,例如大于6且甚至大于10。溶剂包括甘油三酯油、甘油单酯和甘油二酯、矿物油、硅油、邻苯二甲酸二乙酯、聚 α 烯烃、蓖麻油和肉豆蔻酸异丙酯。

[0161] US2011071064涉及用于个人护理用品的聚脲胶囊。其特别地涉及操控胶囊壳特性的方式以便操控胶囊的稳定性和释放性质。其中指出,基于香料组合物重量,溶剂应当以大于10%、更具体地大于30%且仍然更具体地大于70%重量的量应用于芯。

[0162] 然而,申请人令人惊奇地发现,能够在微胶囊的芯材中基本上不使用溶剂材料。实际上,申请人发现,能够制备包封的香料组合物,其中微胶囊芯完全由香料成分组成,且不含溶剂。特别地,当构成芯材的香料成分具有有限的水溶性时,可以使用无溶剂的包封的香

料。特别地，芯材应当使用大比例的香料成分形成，所述香料成分在水中具有15,000ppm或更低、更具体地5000ppm或更低且仍然更具体地3000ppm或更低的溶解度。更具体地，至少60%、更具体地至少70%且仍然更具体地至少80%的香料成分在水中应当具有15,000ppm或更低、更具体地5000ppm或更低且仍然更具体地3000ppm或更低的溶解度。

[0163] 就降低成本和考虑到环境因素而言，在微胶囊芯中避免使用溶剂通常是有利的。

[0164] 方法

[0165] 本发明还涉及用于制备如上所定义的包封的香料组合物的方法。

[0166] 在本发明的上下文中，包封的香料组合物包含至少一种分散在分散介质中的微胶囊，所述至少一种微胶囊包含香料油芯和带正电荷的壳，所述带正电荷的壳包含至少一种至少双官能的阴离子改性的异氰酸酯与胺或醇、优选多胺或多元醇的反应产物，并且其中所述壳在芯材料的液滴周围形成，所述芯材料的液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定。在一个优选的实施方案中，所述方法如下进行，其包括以下步骤：

[0167] a) 提供包含至少一种带正电荷的聚合物胶体稳定剂的水溶液 (I)，

[0168] b) 提供至少一种阴离子改性的多异氰酸酯在含有至少一种香料成分的亲脂相中的混合物 (II)，

[0169] c) 混合水溶液 (I) 和混合物 (II) 以形成包含在水连续相中的芯材料液滴的乳液，所述液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定，

[0170] d) 添加含有至少一种多官能的胺或醇的水溶液 (III) 以引发在步骤c) 中形成的液滴周围的壳形成加聚反应，

[0171] e) 通过加热步骤d) 中获得的混合物形成微胶囊的分散体。

[0172] 如果壳是在带正电荷的胶体稳定剂存在下由至少两种不同的多异氰酸酯的混合物与胺或醇反应形成的，则该方法可以如下进行，其包括以下步骤：

[0173] a) 提供包含至少一种带正电荷的聚合物胶体稳定剂的水溶液 (I)，

[0174] b) 提供至少一种阴离子改性的多异氰酸酯和至少一种非离子多异氰酸酯在含有至少一种香料成分的亲脂相中的混合物 (II)，

[0175] c) 混合水溶液 (I) 和混合物 (II) 以形成包含在水连续相中的芯材料液滴的乳液，所述液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定，

[0176] d) 添加含有至少一种多官能的胺或醇的水溶液 (III) 以引发在步骤c) 中形成的液滴周围的壳形成加聚反应，

[0177] e) 通过加热步骤d) 中获得的混合物形成微胶囊的分散体。

[0178] 或者，阴离子改性的多异氰酸酯可以在水相中提供，任选的非离子多异氰酸酯在亲脂相中提供，因此该方法可以如下进行：

[0179] a) 提供包含至少一种带正电荷的聚合物胶体稳定剂和至少一种阴离子改性的多异氰酸酯的水溶液 (I)，

[0180] b) 提供任选的至少一种非离子多异氰酸酯在含有至少一种香料成分的亲脂相中的混合物 (II)，

[0181] c) 混合水溶液 (I) 和混合物 (II) 以形成包含在水连续相中的芯材料液滴的乳液，所述液滴用带正电荷的胶体稳定剂稳定，

[0182] d) 添加含有至少一种多官能的胺或醇的水溶液 (III) 以引发在步骤c) 中形成的液

滴周围的壳形成加聚反应，

[0183] e) 通过加热步骤d) 中获得的混合物形成微胶囊的分散体。

[0184] 步骤a)

[0185] 在步骤a) 中提供的水溶液 (I) 包含至少一种带正电荷的胶体稳定剂。任选地，它包含阴离子改性的多异氰酸酯。

[0186] 合适的溶剂是水，以及水与至少一种与水混溶的有机溶剂的混合物。合适的水混溶性有机溶剂如上所述。优选地，溶剂基本上是水。

[0187] 胶体稳定剂以水相重量的0.5-10%的量提供。优选地，其以水相重量的5%的提供。

[0188] 在至少两种多异氰酸酯与多官能的胺或醇之间的反应过程中，带正电荷的胶体稳定剂起到改善微胶囊形成的作用。通常，胶体稳定剂确保形成稳定的水包油乳液；它们确保预缩合物和交联剂以高浓度存在于油-水界面；并且它们提供模板，在该模板周围预缩合物和交联剂可反应形成包封的聚合物壳。胶体稳定剂是聚合物体系，其在悬浮液或分散体中防止乳化、悬浮或分散的组分聚集在一起（凝聚，凝结，絮凝）。在本文所述方法的范围内，胶体稳定剂也可具有乳化性质。带正电荷的胶体稳定剂的水溶液同样优选在搅拌下制备。

[0189] 认为胶体稳定剂被包埋在胶囊壳内，其量为0.01至最多10%重量，但优选为1至5%重量，且特别是1.5至3%重量，基于胶囊浆料的重量。

[0190] 两种或更多种不同胶体稳定剂的组合，其中至少它们带正电荷，也可用于本发明。

[0191] 水溶液的pH应为5至12，优选7至10，例如约8或9。可使用无机碱，例如氢氧化钠溶液或碳酸盐缓冲盐调节pH。

[0192] 步骤b)

[0193] 步骤b) 中提供的混合物 (II) 包含亲脂相，所述亲脂相含有至少一种香料成分和至少一种阴离子改性的多异氰酸酯，只要后者不在步骤a) 的水溶液 (I) 中提供。

[0194] 混合物 (II) 通常为液体形式。优选地，所述混合物不含或仅含有少量固体组分。在本发明的意义上，少量是指固体组分的量基于混合物 (II) 的总重量为至多5%重量，优选至多1%重量，更优选至多0.1%重量。特别地，混合物 (II) 不含固体组分。

[0195] 混合物 (II) 任选地含有至少一种有机溶剂。如果所用多异氰酸酯和所用亲脂性组分的混合物在工艺步骤b) 的条件下不是液体，则特别使用有机溶剂。

[0196] 如上定义的亲脂相通常由在水中仅具有有限溶解度的组分组成。这包括在包封条件下为液体的疏水组分和所述疏水组分的混合物，其中所述混合物在包封条件下是液体。

[0197] 此外，混合物 (II) 包含至少一种阴离子改性的多异氰酸酯 (B) 和任选的非离子多异氰酸酯 (A)。多异氰酸酯如上所定义。

[0198] 优选地，混合物 (II) 在有机相中包含1至14%重量的阴离子改性的多异氰酸酯和0.1至13%的非离子多异氰酸酯。更优选地，阴离子改性的多异氰酸酯以混合物 (II) 的1.8%重量存在，非离子多异氰酸酯以混合物 (II) 的6%重量存在。

[0199] 或者，可以在水溶液 (I) 中与至少一种带正电荷的胶体稳定剂一起提供阴离子改性的聚异氰酸酯。在这种情况下，混合物 (II) 包含含有至少一种香料成分和任选的非离子多异氰酸酯的亲脂相。

[0200] 步骤c)

- [0201] 在步骤c)中,将水溶液(I)和混合物(II)混合以形成乳液。
- [0202] 为了形成稳定的乳液,优选在水溶液(I)的顶部加入混合物(II)。
- [0203] 为了在本发明方法中形成乳液,水溶液(I)和混合物(II)通过本领域技术人员已知的方法乳化,例如,通过使用合适的搅拌器搅拌将能量引入混合物中直至混合物乳化。
- [0204] 优选的实施方案是一种方法,其中
- [0205] -预定义所得乳液的疏水(不连续相)液滴的体积平均直径的目标范围,
- [0206] -测定水溶液(I)和混合物(II)的混合物中疏水相液滴的实际体积平均直径,
- [0207] -调节搅拌器的速度和/或搅拌混合物的时间,直到达到所得乳液的疏水相液滴的目标值体积平均直径,以获得预定义的疏水相液滴的目标体积平均直径。
- [0208] 已经发现,如果步骤c)中的水溶液(I)和混合物(II)的混合物以200rpm至1200rpm,优选400至800rpm的搅拌器速度搅拌,则是有利的。如果使用螺旋桨搅拌器,那些值特别有利。将步骤c)中的混合物搅拌1至120分钟,优选2分钟至60分钟,特别是5至30分钟。
- [0209] 用于控制所得乳液的不连续相液滴的体积平均直径的合适装置是本领域技术人员已知的。这种装置例如基于光散射测量。合适的光散射测量是本领域技术人员已知的,并且可以从例如Malvern Instruments购得,例如Malvern 2000SM Hydro。
- [0210] 调节步骤c)中水溶液(I)和混合物(II)的混合物的搅拌速率,以影响水相中疏水相液滴的尺寸。在剧烈搅拌一段时间后,得到乳液,其中混合物(II)作为微小液滴分散在水溶液(I)的水溶液中。乳液的不连续相的液滴的体积平均直径为1-88 μ m。
- [0211] 剧烈搅拌水溶液(I)和混合物(II)的混合物。优选的搅拌器是MIG搅拌器,螺旋桨搅拌器,paraviscs搅拌器,INTERMIG搅拌器和isojet搅拌器。
- [0212] 优选使用含水碱调节pH,优选使用氢氧化钠溶液。优选地,将形成的乳液的pH调节至3至12,特别是5至10,更特别是7至10。
- [0213] 步骤d)
- [0214] 水溶液(III)包含至少一种多官能的胺或醇。上面讨论了合适的胺和醇。
- [0215] 步骤e)
- [0216] 步骤e)中的加聚反应通常在至少50 $^{\circ}$ C,优选60 $^{\circ}$ C,更优选75 $^{\circ}$ C至90 $^{\circ}$ C,特别是85 $^{\circ}$ C至90 $^{\circ}$ C的温度下进行,以确保足够快速的反应进程。
- [0217] 这里,可优选连续或分阶段(例如在每种情况下为5 $^{\circ}$ C)升高温度直至反应基本完成。然后,分散体可以冷却至室温。
- [0218] 反应时间通常取决于反应性壁形成材料的性质,所用材料的量和所用温度。加聚反应的时间范围为几分钟至几小时。通常,在上述温度下在大约60分钟至6小时之间或至多8小时确立微胶囊形成。
- [0219] 本发明的另一方面涉及根据本发明的方法,其中如上所述获得的微胶囊可任选地被干燥以提供固体形式的微胶囊,优选粉末形式。
- [0220] 因此,上述根据本发明的方法可任选地另外包括步骤f),其中将步骤e)中获得的微胶囊分散体进行干燥。
- [0221] 在本发明意义上的干燥是指除去可能存在于分散体中的溶剂。微胶囊的芯材料仍然是包封的。这意味着干燥的微胶囊组合物或微胶囊包含至少一种香料成分。

[0222] 可以使用本领域已知的技术干燥微胶囊或微胶囊的分散体。例如,固体胶囊可以通过过滤分离并干燥。分离的胶囊的干燥可以通过加热,例如在烘箱中或通过与加热的气流接触来进行。

[0223] 优选地,分散体的干燥通过喷雾干燥或流化床干燥进行。

[0224] 喷雾干燥技术和设备是本领域熟知的。喷雾干燥过程将悬浮的胶囊推动通过喷嘴并进入干燥室。胶囊可以夹带在移动到干燥室内部的流体(例如空气)中。流体(其可以例如在150至120°C,更优选在170°C至200°C,且仍然更优选在175°C至185°C的温度下被加热)引起液体蒸发,留下干燥的胶囊,所述胶囊然后可以从加工设备中收集并进一步加工。

[0225] 通常将喷雾干燥的胶囊与流动助剂混合以产生不易结块的可流动粉末。流动助剂包括二氧化硅或硅酸盐,如沉淀、热解法或胶体二氧化硅;淀粉;碳酸钙;硫酸钠;改性纤维素;沸石;或本领域已知的其他无机颗粒。

[0226] 考虑到在喷雾干燥过程中遇到的高温和冲击力,芯壳胶囊失去它们的一些芯材料是很常见的。

[0227] 此外,可能无法在足够高的温度下工作足够长的时间以驱除分散体中的所有水分,而不会损害胶囊的热稳定性。因此,如本文所述,从喷雾干燥过程中出现的聚脲或聚氨酯胶囊可含有少量表面油以及残余水分。

[0228] 如果打算以分散体的形式存储本发明的微胶囊,则将分散体的pH调节至约5至10的水平。这可以通过添加合适的酸如柠檬酸或甲酸至碱性分散体来实现。

[0229] 微胶囊分散体可以连续或分批制备,优选分批制备。

[0230] 在另一个实施方案中,微胶囊的分散体可以在水分散体中胶囊外部含有未包封的,即游离的香料成分。

[0231] 同样可能的是芯的成分从微胶囊的芯迁移。

[0232] 在本发明的另一个实施方案中,微胶囊的分散体包含至少一种防腐剂,以防止微胶囊的微生物污染。防腐剂可以是包封的和/或它可以包含在分散体的水悬浮介质中。

[0233] 合适的防腐剂包括季铵盐化合物(quaternary compounds),双胍化合物,乙基己基甘油,辛二醇,苯乙醇(phenethyl alcohol),丙二醇,十一烷醇,生育酚,丙二醇及其混合物。

[0234] 季铵盐化合物的非限制性实例包括苯扎氯铵和/或取代的苯扎氯铵,二(C₆-C₁₄)烷基二短链(C₁₋₄烷基和/或羟基烷基)季铵盐,N-(3-氯烯丙基)氯化铵,苄索氯铵,甲基苯扎氯铵,氯化十六烷基吡啶,二酯季铵化合物及其混合物。

[0235] 优选的市售苯扎氯铵由Lonza以商标Barquat (R) 销售,Mason以商标Maquat (R) 销售,Witco/Sherex以商标Variquat (R) 销售,和Lonza以商标Hyamine (R) 销售。

[0236] 优选的市售二(C₆-C₁₄)烷基短链(C₁₋₄烷基和/或羟烷基)季铵盐由Lonza以商标Bardac (R) 销售。

[0237] 优选的市售N-(3-氯烯丙基)六铵氯化物由Dow以Dowicide (R) 和Dowicil (R) 商标销售。

[0238] 优选的市售苄索氯铵由Rohm&Haas以商标Hyamine (R) 销售。

[0239] 优选的市售甲基苄索氯铵由Rohm&Haas以商标Hyamine (R) 10*销售。

[0240] 优选的市售鲸蜡基吡啶氯化物由Merrell Labs以商标Cepacol **chloride**®销售。

- [0241] 优选的二烷基季铵化合物的实例是二(C₈-C₁₂)二烷基二甲基氯化铵。
- [0242] 优选的市售二烷基季铵盐和二辛基二甲基氯化铵由Lonza以商标Bardac (R) 22和(Bardac (R) 2050) 销售。
- [0243] 可用作本文阳离子防腐剂和/或抗微生物剂的季铵化合物优选选自二烷基二甲基氯化铵, 烷基二甲基苄基氯化铵, 二烷基甲基苄基氯化铵及其混合物。可用于本发明的其他优选的阳离子抗微生物活性物质包括二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基氯化铵和(甲基)二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基氯化铵(即甲基苯扎氯铵)。
- [0244] 优选的市售季铵盐化合物由Rohm&Haas以商标Hyamine (R) 1622销售。
- [0245] 优选的市售防腐剂由Schülke以商标 **Sensiva®** PA20, **Sensiva®** PA40, **Sensiva®** SC10, **Sensiva®** SC50出售。
- [0246] 如上定义的包封的香料组合物可用于许多不同的应用中。
- [0247] 本发明的一个优选实施方案是根据本发明的包封的香料组合物的用途, 其用于个人护理组合物如护发产品(洗发剂, 护发素), 肥皂, 沐浴露, 以及洗衣用品如织物柔软剂, 洗涤剂或一般家庭护理用品。

实施例

- [0248] 以下实施例旨在进一步说明本发明, 而不以任何方式限制其范围。
- [0249] 分析
- [0250] 体积平均粒度通过使用Malvern 2000SM用于激光衍射仪器和Mie散射理论例如Microtrac nanotrac 250的光散射测量来测量。
- [0251] 实施例1: 包封的香料组合物的制备
- [0252] 制备100g Floset CAPS 371L和450g水的水溶液, 并使用缓冲盐将pH调节至9。制备包含300g待包封的香料、20g **Desmodur®** W1和8g **Bayhydur®** XP 2547的混合物。将水溶液和混合物合并, 并在室温下通过搅拌装置乳化。进行乳化过程至所需的液滴尺寸。然后一步加入10g **Lupasol®** G100溶液。将反应混合物逐渐加热至80℃并保持4小时。在界面聚合后, 加入12g氨溶液和0.4g Natrosol 250HX。然后将混合物冷却至室温。
- [0253] 获得包封的香料组合物。使用Malvern 2000S仪器通过光散射测量获得的体积平均胶囊尺寸分布为D50=10μm且D90=30μm, 壳重量为总浆料组合物重量的6%。浆料的固体含量为45%重量。
- [0254] Z电势 (mV) : +38mV
- [0255] 对比实施例2: 实施例1的方法已被修改:
- [0256] 提供450g水并使用缓冲盐将pH调节至9。制备包含300g待包封的香料, 20g **Desmodur®** W1和8g **Bayhydur®** XP 2547的混合物。合并水溶液和混合物, 并在室温下通过搅拌装置搅拌。进行搅拌至所需的液滴尺寸。然后一步加入10g **Lupasol®** G100溶液。将反应混合物逐渐加热至60℃, 并加入100g Floset CAPS 371L的水溶液。然后, 将反应混合物进一步加热至80℃并保持2小时。此后, 加入12g氨溶液和0.4g Natrosol 250HX。然后将混合物冷却至室温。

[0257] 所得浆料的固体含量为12%重量,这意味着香料组合物没有很好地包封,因为它远低于约45%的理论值。

[0258] 实施例3:

[0259] 表1:异氰酸酯和胶体稳定剂对乳液稳定性和所得胶囊的嗅觉性能的影响

条目	%油相中的 阴离子改性的 异氰酸酯	%油相中的 非离子 异氰酸酯	%水相中的 带正电荷的 胶体稳定剂	用品中的 嗅觉性能	乳液 稳定性
1	2	6	5	+++	好
2	3	10	5	+++	好
3	0	13	5	++	较不稳定
4	8	0	5	++	好
5	13	0	5	++	好
6	3	10	---(5)*	+	好

[0261] *使用中性胶体稳定剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)代替带正电荷的胶体稳定剂的对比实施例。

[0262] 为了评估嗅觉性能,在校准的头发样本(相同的质量,长度,宽度和重量)上在漂洗型护发素产品中测试包封的香料组合物。所有样品具有相同的浸渍(3-4天)。

[0263] 在第一步中,用未加香的洗发剂洗涤样品,其中定义水温,洗发剂量,洗涤时间和漂洗时间。在第二步中,将包含包封的香料组合物的规定量的护发素分配在头发样本上;将其轻轻按摩到样品中一定时间,在样品上放置一段规定的时间,然后冲洗掉。将样品在室温下自然干燥。在梳理之前和之后的干燥阶段评估嗅觉性能。

[0264] 通过目视检查和通过比较给定rpm乳液研磨机的粒度来评定乳液稳定性。

[0265] 从表1可以看出,通过使异氰酸酯(包含不同比例的阴离子改性的异氰酸酯和非离子异氰酸酯)的混合物与多胺在带正电荷的胶体稳定剂存在下反应,可以获得稳定的乳液(条目1和2)。获得的胶囊具有良好的嗅觉性能。

[0266] 如果带正电荷的胶体稳定剂与非离子异氰酸酯混合,则所得乳液的稳定性较差(条目3)。与此相反,带正电荷的胶体稳定剂与阴离子改性的异氰酸酯的混合物得到稳定的乳液(条目4和5)。然而,对于两种类型的异氰酸酯,一种阴离子和一种疏水异氰酸酯,嗅觉性能更好。阴离子改性的异氰酸酯/非离子异氰酸酯和中性胶体稳定剂的混合物也得到稳定的乳液(条目6)。然而,与条目1和2相比,所得胶囊的性能不太好。

[0267] 实施例4:胶囊稳定性

[0268] 使用带正电荷的稳定剂制备的本发明胶囊(参见实施例3的条目1)和使用中性胶体稳定剂制备的胶囊(参见实施例3的条目6)已经在两种包封的香料组合物1和2的稳定性方面进行了比较。

[0269] 表2:在4℃和50℃下存储两周后干发样品上护发素基料中包封的香料组合物的嗅觉性能(梳前和梳后评价)

[0270]		具有中性稳定剂的胶囊 - 对比实施例		具有带正电荷的稳定剂 的胶囊 - 本发明	
		干梳前评估			
		4℃	50℃	4℃	50℃
	包封的香料 1	2.8	1.5	3.1	2.1
	包封的香料 2	1.8	1.5	2.5	2.2
		干梳后评估			
		4℃	50℃	4℃	50℃
	包封的香料 1	1.9	0.8	3.5	2.8
	包封的香料 2	1.9	0.7	2.6	1.4

[0271] 包含使用中性胶体稳定剂 (PVP) 制备的胶囊和根据本发明的胶囊的包封的香料组合物在4°C和50°C下存储两周后,已经在护发素应用中进行了测试。比较了两种不同的香料。

[0272] 已经按照实施例3中所述的方法处理了头发样本。嗅觉评估在0至5的等级上评定(其中5对应于非常强的性能)。

[0273] 通常,性能取决于包封的香料,并且在较高温度下存储后性能较低。然而,对于香料1和2两者,本发明胶囊的性能总是高于用中性稳定剂制成的对比胶囊。因此可以得出结论,本发明的胶囊在存储时,也在升高的温度下比用中性胶体稳定剂制备的胶囊更稳定。

[0274] 实施例5

[0275] 胶囊沉积

[0276] 包含根据本发明的胶囊(条目1和2)和使用中性胶体稳定剂制备的胶囊(PVP,条目3和4)的包封的香料组合物已经在嗅觉性能和在头发上的沉积方面进行了比较。

[0277] 表3:

[0278]	条目	尺寸 d50 μm	破裂 %	泄漏 %	嗅觉 评估	pH4 时的 ζ 电位	pH7 时的 ζ 电位	头发上的 相对沉积*
	1	20	2	26	+	正	正	更高
	2	10	3	31	++	正	正	更高
	3	20	2	12	+	负	负	低
	4	8	3	55	-	负	负	低

[0279] *例如,可以通过使用常规光学显微镜在标准化洗涤方案之后计数沉积在标准化头发样本上的颗粒来测量头发上的沉积。

[0280] 已经按照实施例3中所述的方法处理了头发样本。嗅觉评估的等级为0至5(其中5对应于非常强的性能)。

[0281] 条目1和2中的本发明的胶囊在pH 4和7下具有正 ζ 电位,并且它们在头发上的沉积

得到增强。与此相反,在条目3和4中用中性胶体稳定剂制备的胶囊在pH 4和pH 7下具有负的 ζ 电位,并且它们在头发上的沉积相对较低。

[0282] 此外,可以看到胶囊尺寸对胶囊泄漏的影响。与较大的胶囊相比,较小的胶囊倾向于具有更高的泄漏和更高的沉积。