



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118742382 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202380022575.0

(22) 申请日 2023.01.12

(30) 优先权数据

22151570.3 2022.01.14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/010696 2023.01.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/137121 EN 2023.07.20

(71) 申请人 国际香料和香精公司

地址 美国

(72) 发明人 佐佐木隆 杰森·哈肯伯格

瑞安·金

刘易斯·迈克尔·玻普尔韦尔

罗纳德·加伯德 雷亚斌

索林·尼古拉·沙卡 蒂莫西·扬

陈湛 海伦·卢 赵敏

朱莉·安·维兰德

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 吴胜周 柳春琦

(51) Int. Cl.

B01J 13/14 (2006.01)

A23K 40/30 (2006.01)

A23L 27/00 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

B01J 13/16 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

A61K 9/48 (2006.01)

权利要求书3页 说明书53页

(54) 发明名称

可生物降解的预聚物微胶囊

(57) 摘要

本公开涉及可生物降解的核-壳微胶囊,其包含(a)壳,该壳含有异氰酸酯官能化预聚物与交联剂以及可选地聚电解质在水性条件下的反应产物,和(b)核,该核含有活性材料,其中该异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下的反应产物,并且该微胶囊壳基本上不含或不合自缩合的多异氰酸酯。本公开还涉及制备此类可生物降解的核-壳微胶囊的方法。本公开还涉及含有此类可生物降解的核-壳微胶囊的消费品。本公开还涉及制备该异氰酸酯官能化预聚物的方法。

1. 一种可生物降解的核-壳微胶囊,其包含:

(a) 壳,所述壳包含异氰酸酯官能化预聚物与交联剂以及可选地聚电解质在水性条件下的反应产物;和

(b) 核,所述核包含活性材料;

其中所述异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下的反应产物,

所述生物聚合物选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质、水解蛋白、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,

所述两亲化合物选自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物,

所述微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于所述微胶囊壳的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,并且

所述微胶囊壳基本上不含或不含自缩合的多异氰酸酯。

2. 如权利要求1所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述交联剂包括第一交联剂,所述第一交联剂包括氧化糖和/或酶,所述氧化糖包含醛基团,并且所述酶选自由以下组成的组:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物。

3. 如权利要求1或2所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述自缩合的多异氰酸酯的水平相对于用于形成所述微胶囊的壁的多异氰酸酯的总重量是 $\leq 10\%$ 、 $\leq 5\%$ 、 $\leq 3\%$ 、 $\leq 1\%$ 、 $\leq 0.5\%$ 、 $\leq 0.1\%$ 或 $\leq 0.05\%$ 。

4. 如权利要求2所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述交联剂进一步包括第二交联剂,所述第二交联剂选自由以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、单宁、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、戊二醛、乙二醛、柠檬酸三乙酯、丙二醛、京尼平、多巴胺、酚、多酚、聚碳化二亚胺、多元酸氯化物、四乙氧基硅烷、酶、多价阳离子、及其混合物。

5. 如前述权利要求中任一项所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述微胶囊壳与所述交联剂交联,并且交联的预聚物和/或聚电解质的重均分子量分别是未交联的预聚物和/或聚电解质的重均分子量的至少2倍、至少4倍、或至少10倍,如通过尺寸排除色谱法所确定的。

6. 如前述权利要求中任一项所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述聚电解质选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质、水解蛋白、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、部分中和的柠檬酸酯、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物。

7. 如前述权利要求中任一项所述的可生物降解的核-壳微胶囊,其中,所述活性材料包括香料、风味剂、农业活性物质、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、杀真菌剂、药物活性物质、营养制剂活性物质、动物营养活性物质、食品活性物质、微生物活性物质、除臭剂、和/或化妆品活性物质,优选地香料,更优选地包含至少一种、至少两种、至少三种、至少四种、至少五种、至少六种、至少七种、至少八种、至少九种或至少十种选自由如表1中所列的超高影响力香料成分和如表2中所列的高影响力香料成分组成的组的高性能香料成分的香料,以及可选地至少一种附加的香料成分。

8. 一种用于制备可生物降解的核-壳微胶囊的方法,所述方法包括:

(a) 在无水条件下,优选地在催化剂的存在下,使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应,以形成异氰酸酯官能化预聚物,优选地所述多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中;

(b) 将所述异氰酸酯官能化预聚物与水溶液乳化以形成乳液,优选地所述水溶液包含聚电解质;

(c) 使所述异氰酸酯官能化预聚物和可选地所述聚电解质与第一交联剂交联以形成所述可生物降解的核-壳微胶囊,其中所述第一交联剂包括包含醛基团的氧化糖和/或选自以下组成的组的酶:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物;

(d) 可选地,进一步使所述微胶囊壳与第二交联剂交联,所述第二交联剂选自以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、单宁、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、戊二醛、乙二醛、柠檬酸三乙酯、丙二醛、京尼平、多巴胺、酚、多酚、聚碳化二亚胺、多元酸氯化物、四乙氧基硅烷、酶、多价阳离子、及其混合物;以及

(e) 可选地,使所述微胶囊壳在范围为5°C至150°C的温度下且在范围为2至11的pH下固化;

其中所述微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于所述微胶囊壳的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,并且所述微胶囊壳基本上不含或不合自缩合的多异氰酸酯。

9. 如权利要求8所述的方法,其中,所述生物聚合物选自以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质、水解蛋白、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,并且所述两亲化合物选自以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物。

10. 如权利要求8或9所述的方法,其中,所述聚电解质选自以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质、水解蛋白、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、部分中和的柠檬酸酯、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物。

11. 如权利要求8至10中任一项所述的方法,其中,所述第一交联剂包括氧化糖,并且所述糖选自以下组成的组:葡萄糖、葡糖胺、蔗糖、麦芽糖、乳糖、麦芽糖糊精、环糊精、多糖、水解多糖、及其混合物。

12. 如权利要求8至11中任一项所述的方法,其中,所述活性材料包括香料、风味剂、农业活性物质、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、杀真菌剂、药物活性物质、营养制剂活性物质、动物营养活性物质、食品活性物质、微生物活性物质、除臭剂、和/或化妆品活性物质,优选地香料,更优选地包含至少一种、至少两种、至少三种、至少四种、至少五种、至少六种、至少七种、至少八种、至少九种或至少十种选自如表1中所列的超高影响力香料成分和如表2中所列的高影响力香料成分组成的组的高性能香料成分的香料,以及可选地至少一种附加的香料成分。

13. 一种可生物降解的核-壳微胶囊,其可通过如权利要求8至12中任一项所述的方法获得。

14. 一种消费品,其包含如权利要求1至7、或权利要求13中任一项所述的可生物降解的核-壳微胶囊,优选地所述消费品是织物软化剂、织物调理剂、洗涤剂、香味增强剂、织物清新喷雾、沐浴露、沐浴皂、洗发剂、头发调理剂、身体喷雾、头发清新喷雾、染发剂、头发保湿剂、皮肤保湿剂、头发护理剂、皮肤护理剂、止汗剂、除臭剂、昆虫驱避剂、蜡烛、表面清洁剂、浴室清洁剂、漂白剂、猫砂、清新喷雾、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、杀真菌剂、或油漆。

15. 一种用于制备异氰酸酯官能化预聚物的方法,所述方法包括:在无水条件下,优选地在催化剂的存在下,使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应,以形成异氰酸酯官能化预聚物,

其中所述多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中,

所述生物聚合物选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质、水解蛋白、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,并且

所述两亲化合物选自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物。

16. 一种异氰酸酯官能化预聚物,其通过如权利要求15所述的方法可获得,优选地所述异氰酸酯官能化预聚物根据OECD301F在60天内具有基于所述异氰酸酯官能化预聚物的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率。

可生物降解的预聚物微胶囊

技术领域

[0001] 本公开涉及可生物降解的预聚物微胶囊,以及它们在消费品中的用途及用于制备可生物降解的预聚物微胶囊的方法。

背景技术

[0002] 目前包括三聚氰胺-甲醛和聚脲的商业香料胶囊是由不易生物降解的合成材料制成的。这是一个有多种原因的问题。首先,消费者要求更环境友好的产品。其次,由于例如来自欧洲化学品管理局(ECHA)的新法规的可能性,可能禁止在各种消费品产品(例如,化妆品、洗涤剂)中使用微塑料。因此,对香味递送技术的需求持续增长,其中胶囊壁材料更具可生物降解性和/或可持续性,并且将满足任何目前存在的和新提出的禁止使用微塑料的法规中规定的要求。

[0003] 尽管已经描述了在微胶囊的壁中包含生物聚合物复合材料的方法,但多异氰酸酯首次溶解于油相中并且然后与含有多胺、聚电解质或生物聚合物的水相一起乳化以在油-水界面处反应。参见US 8,663,690 B2(莱斯大学(Rice University));US10,034,819B2(芬美意公司(Firmenich));EP 3478403A1(芬美意公司);GB 2029791A(王子制纸株式会社(Oji Paper));US2021/0339217 A1(恩盖普有限公司(Encapsys Inc.));US 9,770,608B2(美国国际香精香料公司(International Flavors&Fragrances Inc.));WO 2020/209907 A1(美国国际香精香料公司);WO 2020/209908A1(美国国际香精香料公司);WO 2020/209909 A1(美国国际香精香料公司);WO 2020/194910 A1(富士胶片公司(Fujifilm));WO 2020/195132A1(富士胶片公司);WO 2021/116365 A1(汉高公司(Henkel));WO 2021/115601A1(科勒纸业公司(Koehler SE));WO 2021/116306 A1(芬美意公司);WO 2021/122636 A1(芬美意公司);WO 2021/122630 A1(芬美意公司);以及WO 2021/122633 A1(芬美意公司)。尽管预期的反应是界面聚合,但控制动力学以产生共聚物/复合材料是具挑战性的,并且经常导致涂覆有最初旨在用于界面聚合的未反应材料的层的多异氰酸酯的自缩合。然而,并不总是描述这些胶囊的可生物降解的程度或速率。

[0004] 即使假设上文所描述的这些微胶囊可以通过任何当前的生物降解测试(例如,OECD301F或OECD310),它们可能仍不是“真正地”可生物降解的并且不完全符合ECHA标准。我们的意思是微胶囊可能不满足提出的ECHA法规的要求,即形成微胶囊壁的材料不能是可生物降解的材料(例如,生物聚合物)和不可生物降解的材料的“共混物”。替代性地,如果微胶囊壁被认为是共混物,则共混物的所有组分作为整体需要满足可生物降解性的要求(例如,最低限度地至少满足OECD301F或OECD310测试)。

[0005] 已经在机械特性和功能益处方面描述了由多异氰酸酯和可生物降解的聚电解质/生物聚合物(如明胶和壳聚糖)的反应制备的聚脲/聚氨酯共聚物和复合材料(Bertoldo等人(2007)Macromol.Biosci.[大分子生物科学]7:328-338;Gallego(2013)Molecules[分子]18:6532-6549;Koebel等人(2016)J.Sol-Gel Sci.Technol.[溶胶-凝胶科学与技术]79:308-318)。此外,已经描述了具有由壳聚糖和单宁构成的基质的纳米颗粒复合材料用于

药物递送 (US10,104,888B2, Wisconsin Alumni Research Foundation (威斯康辛校友研究基金会))。然而,尚未描述使用这些材料经由消费品来递送香料。

[0006] 因此,行业中仍需要由可持续的、和/或可生物降解的材料构成的微胶囊,这些微胶囊是化学稳定的和/或在消费品中递送活性材料如香料。优选地,用于形成微胶囊壁的材料不形成可生物降解的材料和不可生物降解的材料共混物。替代性地,如果用于形成微胶囊壁的材料确实形成了共混物,则共混物仅含有少量(即, $\leq 10\%$ 、 $\leq 5\%$ 、 $\leq 3\%$ 、 $\leq 1\%$ 、 $\leq 0.5\%$ 、 $\leq 0.1\%$ 或 $\leq 0.05\%$)的不可生物降解的材料,或共混物的所有组分作为整体满足可生物降解性的要求。微胶囊优选地还提供可接受的香味特征和使用性能。本公开的可生物降解的核-壳微胶囊满足该需求以及行业中的其他需求。

发明内容

[0007] 本公开的可生物降解的核-壳微胶囊尤其基于以下发现:可生物降解的和/或可持续的微胶囊壳可以用异氰酸酯官能化预聚物来制备。

[0008] 因此,本公开提供可生物降解的核-壳微胶囊,其包含:(a)微胶囊壳,其包含异氰酸酯官能化预聚物与交联剂和可选地聚电解质在水性条件下的反应产物;和(b)微胶囊核,其包含活性材料;其中该异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下的反应产物,该生物聚合物选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,该两亲化合物选自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物,该微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于微胶囊壳的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,并且该微胶囊壳基本上不含或不合自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,部分中和的酸酯是部分中和的柠檬酸酯。

[0009] 本公开还提供了用于制备可生物降解的核-壳微胶囊的方法。该方法包括(a)在无水条件下,优选地在催化剂的存在下,使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应,以形成异氰酸酯官能化预聚物,优选地多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中;(b)将异氰酸酯官能化预聚物与水溶液乳化以形成乳液,优选地所述水溶液包含聚电解质;(c)使异氰酸酯官能化预聚物和可选地聚电解质与第一交联剂交联以形成可生物降解的核-壳微胶囊,其中该第一交联剂包括包含醛基团的氧化糖和/或选自由以下组成的组的酶:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物;(d)可选地,进一步使微胶囊壳与第二交联剂交联,该第二交联剂选自由以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、单宁、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、戊二醛、乙二醛、柠檬酸三乙酯、丙二醛、京尼平(genipin)、多巴胺、酚、多酚、聚碳化二亚胺、多元酸氯化物、四乙氧基硅烷、酶、多价阳离子、及其混合物;以及(e)可选地,使微胶囊壳在范围为 5°C 至 150°C 的温度下且在范围为2至11的pH下固化;其中该微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于微胶囊壳的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,并且该微胶囊壳基本上不含或不合自缩合的多异氰酸酯。本公开还提供了通过这

样的方法可获得的可生物降解的核-壳微胶囊。

[0010] 本公开还提供了用于制备异氰酸酯官能化预聚物的方法。该方法包括在无水条件下,优选地在催化剂的存在下使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应以形成异氰酸酯官能化预聚物,其中该多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中,该生物聚合物选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,并且该两亲化合物选自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物。在一些实施例中,部分中和的酸酯是部分中和的柠檬酸酯。

具体实施方式

[0011] 前面的整体性描述和以下详细描述仅是示例性的和解释性的,并且不限制如所附权利要求所限定的本发明。从以下详细说明并且从权利要求书中,任何一个或多个实施例的其他特征和益处将是明显的。

[0012] 如本文所用,术语“包含/包括(comprises)”、“包含/包括(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(has)”、“具有(having)”或其任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包含。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不一定仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或此种工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,否则“或”是指包含性的或,而不是指排他性的或。例如,条件A或者B通过以下中的任一个满足:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B均为真(或存在)。

[0013] 而且,使用“一个/种(a/an)”来描述本文所述的要素和组分。这样做只是为了方便并给出本发明范围的一般意义。此描述应当被解读为包括一个/种或至少一个/种,并且单数形式也包括复数形式,除非很明显其另有所指。

[0014] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语均具有与本发明所属领域普通技术人员所通常理解的相同含义。在冲突的情况下,则以本说明书,包括定义为准。尽管与本文所描述的那些类似或等同的方法和材料可以用于本发明实施例的实践或测试中,但在下文描述了合适的方法和材料。此外,材料、方法和实例仅为说明性的并且不旨在是限制性的。

[0015] 当量、浓度、或者其他值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和/或下限优选值给出时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任何配对所形成的所有范围,而不论这些范围是否被单独公开。当本文列举数值范围时,除非另有说明,否则该范围旨在包括其端点、以及该范围内的所有整数和分数。例如,当列举“1至10”的范围时,所列举的范围应解释为包括“1至8”、“3至10”、“2至7”、“1.5至6”、“3.4至7.8”、“1至2和7-10”、“2至4和6至9”、“1至3.6和7.2至8.9”、“1-5和10”、“2和8至10”、“1.5-4和8”等范围。

[0016] 在此说明性描述的本公开适当地可以在没有未在此具体公开的任何任何一个或多个要素、一个或多个限制的情况下实践。尽管在本文中组合物和方法按照“包含/包括

(comprising)”各种组分或步骤进行描述,但除非另有说明,否则这些组合物和方法还可以“基本上由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”。

[0017] 除非另有指示,否则在本文和权利要求中提及的所有份数、百分比和比例均以重量计。

[0018] 本领域的普通技术人员理解一些蛋白质可以被改性、变性和/或水解。除非明确指示,否则本公开中的蛋白质包括其改性、变性和/或水解形式。本领域的普通技术人员还理解,一些生物聚合物和聚电解质可以被改性和/或水解。除非明确指示,否则本公开中的生物聚合物或聚电解质包括其改性和/或水解形式。

[0019] 在提出下文所描述的实施例的详情之前,定义或阐明一些术语。

[0020] 如本文所用,术语“高温”意指高于室温的温度。

[0021] 术语“可获得的”和“获得的”在本公开中可以互换使用,并且并不意味着指示例如产品必须通过例如在术语“获得的”之后的步骤序列来获得,尽管此类有限的理解总是作为本公开的优选方面包括在术语中。

[0022] 如本文所用,术语“微胶囊浆料”意指可生物降解的核-壳微胶囊的水性悬浮液。在一些实施例中,根据本公开中所描述的方法和实例生产的可生物降解的核-壳微胶囊产品呈微胶囊浆料的形式。微胶囊浆料可以直接用于消费品中。微胶囊浆料还可以经洗涤、涂覆、干燥(例如喷雾干燥)和/或与一种或多种其他微胶囊、活性材料、和/或载体材料组合。

[0023] 如本文所用,术语“自缩合的多异氰酸酯”意指在水的存在下通过多异氰酸酯的自聚合形成的聚脲。本领域技术人员理解异氰酸酯可以与水反应以形成胺,该胺可以进一步与异氰酸酯反应以形成脲键联。因此,多异氰酸酯在水的存在下可以自聚合以形成聚脲。自缩合的多异氰酸酯是不可生物降解的。

[0024] 如本文所用,关于反应的术语“在水性条件下”意指反应在大量存在水的情况下进行。在一些实施例中,它意指反应在水相的存在下进行。在一些实施例中,它意指反应混合物(包括反应物、产物、溶剂、催化剂、乳化剂等,如果存在的话)中的水含量基于反应混合物的总重量大于10%、20%、30%、40%、或50%。

[0025] 如本文所用,关于反应的术语“在无水条件下”意指反应在基本上不存在水的情况下进行。在一些实施例中,它意指反应在不存在水相的情况下进行。在一些实施例中,它意指反应混合物(包括反应物、产物、溶剂、催化剂、乳化剂等,如果存在的话)中的水含量基于反应混合物的总重量不超过10%、5%、2%、1%、0.5%、0.2%、0.1%、0.05%、0.02%、或0.01%。

[0026] 如本文所用,关于材料的术语“无水的”意指材料基本上不含或不含水。在一些实施例中,它意指材料中的水含量基于材料的重量不超过10%、5%、2%、1%、0.5%、0.2%、0.1%、0.05%、0.02%、或0.01%。

[0027] 如本文所用,关于材料如微胶囊壳和/或活性材料(例如,香料成分)的术语“可持续的”意指从生物质获得(例如从含有可再生源的有机碳的材料获得)的原子或分子的“生物基”材料。此种碳的来源可以衍生自农业产品、植物、动物、真菌、微生物、海洋或林业材料。

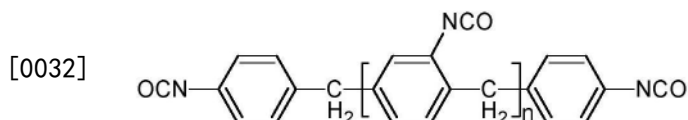
[0028] 多异氰酸酯

[0029] 如本文所用,术语“多官能异氰酸酯”和“多异氰酸酯”可以互换使用,并且是指具

有两个或更多个异氰酸酯(-NCO)基团的化合物。多异氰酸酯可以是芳香族、脂肪族、线性、支化或环状的。在一些实施例中,多异氰酸酯平均含有2至4个异氰酸酯基团。在一些实施例中,多异氰酸酯含有至少三个异氰酸酯官能团。在一些实施例中,多异氰酸酯是水不溶性的。在某些方面,多异氰酸酯是由六亚甲基二异氰酸酯(HDI)(其为单体二异氰酸酯)获得的低聚多异氰酸酯。在某些方面,多异氰酸酯是具有缩二脲、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、脲二酮和/或低聚HDI结构的低聚多异氰酸酯。示例性多异氰酸酯是以以下商品名销售:**TAKENATE®**(例如,**TAKENATE®D-110N**;三井化学株式会社(Mitsui Chemicals))、**DESMODUR®**(科思创公司(Covestro))、**BAYHYDUR®**(科思创公司)和**LUPRANATE®**(巴斯夫公司(BASF))。

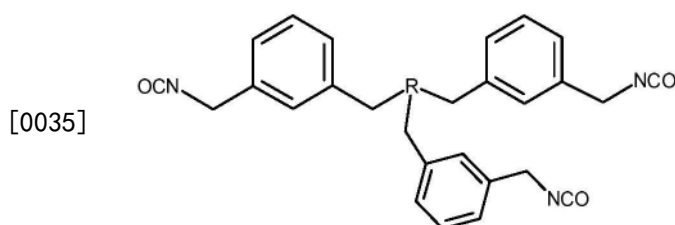
[0030] 在一些实施例中,多异氰酸酯是芳香族多异氰酸酯。期望地,芳香族多异氰酸酯包含苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或二苯基部分作为芳香族组分。在一些实施例中,芳香族多异氰酸酯选自由以下组成的组:甲苯二异氰酸酯的聚异氰脲酸酯、甲苯二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物、苯二亚甲基二异氰酸酯的三羟甲基丙烷加合物、及其混合物。

[0031] 在一些实施例中,芳香族多异氰酸酯具有以下示出的结构式,并且包括其结构异构体



[0033] 其中n可以从0至期望的数(例如,0-50、0-20、0-10或0-6)变化。优选地,n的数值被限制为小于6。多异氰酸酯也可以是多异氰酸酯的混合物,其中n的值可以从0至6变化。在多异氰酸酯是各种多异氰酸酯的混合物的情况下,n的平均值优选地落在0.5与1.5之间。

[0034] 在一些实施例中,芳香族多异氰酸酯具有以下示出的结构式,并且包括其结构异构体



[0036] 其中R可以是C₁-C₁₀烷基、C₁-C₁₀酯、或异氰脲酸酯。具有该结构的代表性多异氰酸酯以商标**TAKENATE®D-110N**(三井株式会社)、**DESMODUR®L75**(科思创公司)和**DESMODUR®IL**(科思创公司)销售。

[0037] 在一些实施例中,芳香族多异氰酸酯选自由以下组成的组:1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI(H12MDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯和四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、亚甲苯基二异氰酸酯(TDI)的异构体、4,4'-二异氰酸根合苯基全氟乙烷、邻苯二甲酸双异氰酸根合乙基酯、具有反应性卤素原子的芳香族多异氰酸酯、及其混合物。在一些实施例中,具有反应性卤素原子的芳香族多异氰酸酯选自由以下组成的

组: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-双氯甲醚4,4'-二苯基二异氰酸酯、及其混合物。

[0038] 在一些实施例中,多异氰酸酯是脂肪族多异氰酸酯。在一些实施例中,脂肪族多异氰酸酯选自自由以下组成的组:六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲、及其混合物。在一些实施例中,脂肪族多异氰酸酯选自自由以下组成的组:1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷、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、1-异氰酸根合甲基-3-异氰酸根合-1,5,5-三甲基环己烷、氯化脂肪族二异氰酸酯、溴化脂肪族二异氰酸酯、含磷脂肪族二异氰酸酯、四甲氧基丁烷1,4-二异氰酸酯、丁烷1,4-二异氰酸酯、己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、及其混合物。在一些实施例中,多异氰酸酯包括含硫多异氰酸酯,其可以例如通过使六亚甲基二异氰酸酯与硫二甘醇或二羟基二己基硫化物反应来获得。在一些实施例中,多异氰酸酯是选自自由以下组成的组的脂肪族二异氰酸酯:三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合丁烷、1,2-二异氰酸根合十二烷、二聚脂肪酸二异氰酸酯、及其混合物。

[0039] 在一些实施例中,多异氰酸酯的重均分子量范围为250Da至1000Da、或275Da至500Da。在一些实施例中,用于制备异氰酸酯官能化预聚物的多异氰酸酯是单一多异氰酸酯。在其他实施例中,多异氰酸酯是多异氰酸酯的混合物。在一些实施例中,多异氰酸酯的混合物包括脂肪族多异氰酸酯和芳香族多异氰酸酯。

[0040] 两亲化合物

[0041] 两亲化合物是具有亲水性和亲油性基团两者的化学化合物。在一些实施例中,两亲化合物含有至少两个选自自由以下组成的组的官能团:胺基团、羟基、羧基、及其组合。例如,两亲化合物可以含有三个羟基或一个胺基团和一个羟基。在一些实施例中,两亲化合物选自自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物。在一些实施例中,部分中和的酸酯是部分中和的柠檬酸酯。

[0042] 生物聚合物

[0043] 如本文所用,术语“生物聚合物”意指从天然来源(例如,植物、真菌、细菌或动物)获得的聚合物或其改性生物聚合物。生物聚合物可以是多肽(例如,蛋白质)或多糖。在一些实施例中,生物聚合物可溶解或可分散于油相中。在一些实施例中,生物聚合物是聚电解质。生物聚合物可以含有可以与多异氰酸酯反应的胺、羟基和/或羧基官能团。

[0044] 在一些实施例中,生物聚合物选自自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物。在一些实施例中,生物聚合物是明胶。在一些实施例中,生物聚合物是壳聚糖。

[0045] 如本文所用,术语“壳聚糖”意指由随机分布的 β -(1-4)-连接的D-葡萄糖胺(脱乙酰单元)和N-乙酰基-D-葡萄糖胺(乙酰化单元)构成的线性多糖。确定壳聚糖的功能性的重要特征是脱乙酰度(DDA)和重均分子量(M_w)。壳聚糖在技术上被定义为具有多于60%DDA的甲壳质。具有较高百分比DDA的壳聚糖在溶解于溶液中时具有较多带正电荷的胺基团。

[0046] 壳聚糖衍生自贝类壳聚糖或真菌壳聚糖。在一些实施例中,壳聚糖是真菌壳聚糖。在传统地来源于基于甲壳类动物的壳聚糖生产中,需要大量的高温苛性碱溶液以化学去除乙酰基。由于发酵的性质,壳聚糖的真菌生产允许非常高百分比的DDA值,具有常规产生高达99%DDA的真菌壳聚糖的能力。在优选的方面,壳聚糖是从真菌来源获得或通过化学脱乙酰衍生自真菌甲壳质。可用于制备真菌壳聚糖的示例性真菌来源包括但不限于平菇 (*Pleurotus ostreatus*) 和黑曲霉 (*Aspergillus niger*)。

[0047] 在某些方面,壳聚糖具有50%至95%、优选地65%至90%的脱乙酰度 (DDA)。在其他方面,壳聚糖具有至少80%的DDA。在某些方面,壳聚糖具有500Da至1,000,000Da、优选地2,000Da至500,000Da、更优选地10,000Da至400,000Da、或最优选地50,000Da至250,000Da的重均分子量。

[0048] 活性材料

[0049] 可生物降解的核-壳微胶囊的核包含至少一种活性材料,该活性材料还可以用作用于实施异氰酸酯官能化预聚物形成的介质。在一些实施例中,活性材料是疏水的。在一些实施例中,活性材料具有小于2的logP值(分配系数)。本公开的活性材料包括但不限于香料、风味剂、农业活性物质、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、杀真菌剂、药物活性物质、营养制剂活性物质、动物营养活性物质、食品活性物质、微生物活性物质、除臭剂 (malodor counteractant)、和/或化妆品活性物质。

[0050] 本公开还尤其基于以下发现:由某些超高影响力香料成分 (Ultra High-Impact fragrance ingredient) 和高影响力香料成分组成的高性能香料成分在与洗衣体验相关的各个“接触点”(例如,打开织物调理剂容器、洗涤衣物后打开洗衣机时潮湿的衣服、烘干衣物后打开洗衣烘干机、在烘干架上烘干衣服和穿着洗过的衣服) 提供改善的香味特征的感知强度、感知持久性和/或感知保真度。在一些实施例中,活性材料包括香料,优选地包含至少一种、至少两种、至少三种、至少四种、至少五种、至少六种、至少七种、至少八种、至少九种或至少十种选自如表1中所列的超高影响力香料成分和如表2中所列的高影响力香料成分组成的组的高性能香料成分的香料。

[0051] 表1-超高影响力香料成分

编号	商品名	CAS
1.	ALD C-11 INTRELEVEN (TT) PRG	143-14-6
2.	ALD C-6 TOCO	66-25-1
3.	Musk Indenofuran (2,2,6,6,7,8,8-七甲基十氢-2H-茚并[4,5-b]呋喃)	476332-65-7, 647828-16-8
4.	AMBERMOR EX	6790-58-5
5.	AMBERMORKETAL	57345-19-4
6.	AMBROCENIDE CRYST	211299-54-6
7.	CALONE	28940-11-6
8.	CITRYLAL BHT	90480-35-6, 147060-73-9
9.	CLONAL	2437-25-4

[0053]

10.	CREOSOL #340	93-51-6
11.	CRESYL ACET PARA COEUR	140-39-6
12.	DECENAL, CIS-4	21662-09-9
13.	DODECENAL TRANS-2 TOCO	20407-84-5
14.	DUPICAL TOCO	30168-23-1
15.	DYNASCON BHT	56973-85-4
16.	FLORAL SUPER	71077-31-1
17.	FRAGARONE	16957-70-3
18.	GALBASCON ALPHA 95 PRG	56973-85-4
19.	GALBASCON PRG TOCO	56973-85-4, 56973-84-3
20.	异丁基喹啉 (ISO BUTYL QUINOLINE)	67634-06-4
21.	异丁基噻唑 (ISO BUTYL THIAZOLE)	18640-74-9
22.	JAMUNATE	7605-52-9
23.	KOUMALACTONE 10 PCT TEC FIRM	77-93-0
24.	MANGONE CSM	38462-22-5
25.	MELOZONE	30772-79-3
26.	METH HEPTIN CARBONATE	111-12-6
27.	METH LAITONE 10 PCT DPG	110-98-5
28.	METH PHEN ETH ETHER	3558-60-9
29.	NONADIENAL,2-TR-6-CIS TOCO	557-48-2
30.	NONENOL,CIS-6 TOCO	35854-86-5
31.	OPALENE TOCO	174155-47-6
32.	ORENYLE	29127-83-1
33.	ORRIS ALD TOCO	60784-31-8
34.	OXANE 50 PCT TEC	59323-76-1, 59324-17-3
35.	PASSION FRUIT CMPD	59323-76-1
36.	PHARAONE 10 PCT DPG	110-98-5
37.	PYRAZINE 044 (METH)	109-08-0
38.	ROSE OXIDE "L" TOCO	16409-43-1
39.	ROSYRANE SUPER	60335-71-9
40.	SACRAZOLE-018	137-00-8
41.	THIAZOLE (2-ISO PROP 4-METH)	15679-13-7
42.	TRIDECENE-2-NITRILE	22629-49-8
43.	TROPICALIA TOCO	10138-32-6
44.	VIONIL NEAT	67019-89-0

[0054]	45.	HEALINGWOOD ¹	天然油
	46.	VIOLET LEAF ABS EGYPT LMR ¹	天然油

[0055] ¹可从美国国际香精香料公司获得。

[0056] 表2-高影响力香料成分

[0057]	编号	商品名	CAS
	1.	乙酰苯	98-86-2
	2.	AGRUNITRILE	51566-62-2
	3.	ALD AA TRIPLAL BHT	68039-49-6
	4.	ALD C-10	112-31-2
	5.	ALD C-11 MOA BHT	19009-56-4
	6.	ALD C-11 ULENIC TOCO	112-45-8
	7.	ALD C-11 UNDECYLIC TOCO	112-44-7
	8.	ALD C-12 LAURIC TOCO	112-54-9
	9.	ALD C-12 MNA TOCO	110-41-8
	10.	ALD C-16 STRAWB#2	77-83-8
	11.	ALD C-18	104-61-0
	12.	ALD C-8 TOCO	124-13-0
	13.	ALD C-9 TOCO	124-19-6
	14.	AMBERTONIC	1392325-86-8
	15.	AMBRETTOLIDE	28645-51-4
	16.	AQUAFLOA TOCO	1339119-15-1
	17.	BENZALD FFC	100-52-7
	18.	CASHMERAN	33704-61-9
	19.	CEDRAMBER	67874-81-1
	20.	CITRAL NEW	5392-40-5
	21.	COOLWOOD	1340502-69-3
	22.	CRESOL PARA EXTRA	106-44-5
	23.	CRISTALFIZZ	1093653-57-6
	24.	CYCLAPROP	68912-13-0
	25.	CYCLEMEX	7775-00-0
	26.	DAMASCENONE TOCO	23696-85-7
	27.	DAMASCONE DELTA	71048-82-3
	28.	DELPHONE	4819-67-4
	29.	DIPHEN OXIDE	101-84-8
	30.	DORIFFOX	149713-23-5

[0058]

31.	ETH ACETO ACET	141-97-9
32.	ETH CAPROATE	123-66-0
33.	ETH PHEN GLYC	121-39-1
34.	ETH SAL	118-61-6
35.	2-甲基丁酸乙酯 (ETH-2-METH BUTY)	7452-79-1
36.	EUCALYPTOL USP	470-82-6
37.	FLORHYDRAL TOCO (欧洲申报化学物质名录)	125109-85-5
38.	FRUITATE (欧洲申报化学物质名录)	129520-41-8
39.	HEXADECANOLIDE BHT	109-29-5
40.	HEXENYL ISOBUTY,CIS-3 (VERDURAL B)	41519-23-7
41.	INDOLE	120-72-9
42.	IONONE ALPHA TOCO	127-41-3
43.	IRONE V BHT	79-69-6
44.	异环柠檬醛 (ISO CYCLO CITRAL) TOCO	1423-46-7
45.	LACTONE OF CIS JASMONE TOCO	70851-61-5
46.	LEMONILE	61792-11-8
47.	MELONAL TOCO	106-72-9
48.	MENTHONE 85	89-80-5
49.	METH BENZOATE	93-58-3
50.	METH CINNAMATE TOCO	103-26-4
51.	二氢茉莉酮酸甲酯 (METH DH JASMONATE)	24851-98-7
52.	METH HEPTYL KETONE	821-55-6
53.	METH JASMONATE TOCO	39924-52-2
54.	METH OCTIN CARBONATE	111-80-8
55.	METH PARA CRESOL	104-93-8
56.	METH TUBERATE RD	35205-76-6
57.	MUSCEMOR (欧洲申报化学物质名录)	82356-51-2
58.	MYRAC ALD BHT	52475-89-5
59.	NECTARYL LRG 1371 欧洲申报化学物质名录	95962-14-4
60.	OCEANOL	33662-58-7
61.	OPERANIDE (欧洲申报化学物质名录)	823178-41-2
62.	PHEN ETH ACET	103-45-7

[0059]

63.	PINEAPPLE CMPD	3658-77-3
64.	PINO ACETALD TOCO	33885-51-7
65.	ROSALVA	13019-22-2
66.	ROSE OXIDE TOCO	16409-43-1
67.	ROSETHYL	64988-06-3
68.	SAFRALEINE	54440-17-4
69.	SINFONIDE	1315251-11-6
70.	STARFLEUR TOCO	1254940-85-6
71.	SYLVONIC	98-55-5
72.	TERPINOLENE P UB BHT	586-62-9
73.	TOFFEE LACTONE 2067	705-86-2, 706-14-9
74.	TOFFEETONE FOR NON TSCA USE ONLY	13537-82-1
75.	TONKALACTONE	54491-17-7
76.	TRIFERNAL BHT	16251-77-7
77.	ULTRAVANIL Q COLIPA	2563-07-7
78.	UNDECALACTONE,DELTA	710-04-3
79.	UNDECAVERTOL TOCO	81782-77-6
80.	VANITROPE	94-86-0
81.	VARAMOL-106	7786-61-0
82.	VELTOL PLUS	4940-11-8
83.	VERAMOSS	4707-47-5
84.	VERIDIAN	811412-48-3
85.	VERTOLIFF TOCO	36635-35-5
86.	VERTONIC	1945993-03-2
87.	VETIVER ACET HAITI TOCO BLO	84082-84-8
88.	YARA YARA	93-04-9
89.	YLANGANATE	89-71-4
90.	ARMOISE OIL PURE ¹	天然油
91.	BLKCURRANT BUD ABS BURGUNDY LMR FOR LIFE ¹	天然油
92.	CHAMOMILE OIL ENG ³	天然油
93.	CHAMOMILE OIL ROMAN LMR SFO ¹	天然油
94.	CINNAMON BARK ESSENTIAL LMR ¹	天然油
95.	DAVANA OIL LMR FLG SFO ¹	天然油
96.	萃取自丁香叶油的天然丁香油酚	天然油

[0060]		(EUGENOL NAT EX CLOVE LEAF OIL)	
	97.	JASMIN ABS EGYPT LMR ¹	天然油
	98.	ORANGE FLOWER WATER ABS TUNISIA LMR ¹	天然油
	99.	OSMANTHUS ABS LMR ¹	天然油
	100.	广藿香油 (PATCHOULI OIL LIGHT BLO) ²	天然油
	101.	PEPPER PINK CO2 LMR ¹	天然油
	102.	ROSE ABS DAMASCENA PURE BLO ¹	天然油
	103.	SINENSAL NATURAL 20 EX ORANGE ³	天然油
	104.	THYME OIL WHITE SPAIN BLO ¹	天然油

[0061] ¹可从美国国际香精香料公司(纽约)获得。

[0062] ²可从旅行者私人有限公司(TRIPPER PTE Ltd.) (印度尼西亚(Indonesia))获得。

[0063] ³可从特利有限公司(TREATT&CO.Ltd.) (英国)获得。

[0064] 除了表1和表2中所列的香料成分之外,香料可以进一步包含至少一种附加的香料成分。优选地,香料可以进一步包含1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25、30、35、40种或更多种在表1和表2中未列出的附加的香料成分。这样的附加的香料成分的非限制性实例包括在US2018/0325786A1、US 4,534,891、US 5,112,688和US 5,145,842中所描述的那些。可被包封的其他合适的活性材料包括W0 2016/049456的第38-50页中列出的活性材料。

[0065] 在一些实施例中,附加的香料成分在与表1和表2的一种或多种香料成分组合时构成总香料组合物。在该方面,相对于香料组分的总重量的100wt%的余量由一种或多种表1的超高影响力香料成分和表2的高影响力香料成分以及一种或多种附加的香料成分组成。

[0066] 已出人意料地发现,包含某些类型的超高影响力和高影响力香料成分的香料产生用于织物护理组合物、优选地织物调理剂中的高性能香料成分,从而改善香味特征和/或系统的性能。如本文所用,术语“香味特征”意指在任何时刻人的鼻子对所感知到香味的描述。香味特征可以随时间推移而变化。香味轮廓是香料的后调、中调和前调(如果存在的话)的组合的结果。后调的特性在于提供动物、木质、香甜、琥珀或麝香味的特性,并且不易于挥发性。中调与期望的特性如花香特性(例如,茉莉、玫瑰)、果香、海洋、芳香或辛辣特性相关。“前调(top note/head note)”提供柑橘、青香、清淡或清新的特性并且由于其高挥发性往往很快蒸发。香味特征由2个特性构成:“强度”和“特性”。“强度”涉及感知强度,而“特性”是指香精的气味印象或质量,即,清新、洁净等。

[0067] 在一些实施例中,本公开的香料可以以相对于消费品组合物的总重量 $\leq 1\text{wt}\%$ 的剂量水平使用,而对香味特征(即,感知的香味强度、感知的香味持久性和/或感知的香味保真度)、尤其对于选定特性(例如,清新和/或洁净)没有显著影响。在一些方面,香料以小于或等于水性织物调理剂组合物的总重量的 $1\text{wt}\%$ 、 $0.99\text{wt}\%$ 、 $0.95\text{wt}\%$ 、 $0.9\text{wt}\%$ 、 $0.8\text{wt}\%$ 、 $0.7\text{wt}\%$ 、 $0.6\text{wt}\%$ 、 $0.5\text{wt}\%$ 、 $0.4\text{wt}\%$ 、 $0.3\text{wt}\%$ 、 $0.2\text{wt}\%$ 、 $0.1\text{wt}\%$ 、 $0.05\text{wt}\%$ 或 $0.01\text{wt}\%$ 、或由前述值的任一配对限定的任何范围的剂量水平使用。

[0068] 在一些实施例中,活性材料包括农业活性物质、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、和/或杀真菌剂。对农业活性物质、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、和/或杀真菌剂进行封装可以增加它们的功效,延长它们的有效期并保护环境。在一些实施例中,杀昆虫剂是有机磷酸酯杀昆虫剂。在一些实施例中,杀昆虫剂可以是选自由以下组成的组的有机磷酸酯杀昆虫剂:高灭磷、甲基谷硫磷、毒虫畏、氯氧磷、甲基毒死蜱、二嗪磷、乐果、乙拌磷、灭线磷、杀螟硫磷、倍硫磷、苯线磷、噻唑磷、马拉硫磷、甲胺磷、杀扑磷、氧乐果、砒吸磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、丙溴磷、敌百虫、及其混合物。在一些实施例中,杀昆虫剂选自由以下组成的组:氯氰菊酯、联苯菊酯、 λ -三氟氯氰菊酯、及其混合物。在一些实施例中,除草剂选自由以下组成的组:异噁草松、乙草胺、二甲戊灵、及其混合物。在一些实施例中,杀真菌剂是戊唑醇。

[0069] 聚电解质

[0070] 本公开的聚电解质是生物聚合物。在一些实施例中,聚电解质选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、部分中和的柠檬酸酯、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物。在一些实施例中,聚电解质包括阿拉伯胶。在一些实施例中,聚电解质包括藻酸盐。聚电解质根据OECD301F在60天内具有基于聚电解质的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率。

[0071] 第一交联剂

[0072] 交联剂是交联试剂(crosslinking agent)。在一些实施例中,第一交联剂包括氧化糖和/或酶,其中氧化糖包含醛基团,并且酶选自由以下组成的组:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物。在一些实施例中,第一交联剂包括选自由以下组成的组的酶:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物。在一些实施例中,第一交联剂包括氧化糖和酶。在一些实施例中,酶是转谷氨酰胺酶。在一些实施例中,第一交联剂包括转谷氨酰胺酶。

[0073] 在一些实施例中,第一交联剂包括具有两个或更多个醛基团的氧化糖。已经发现使用氧化糖作为交联剂使预聚物和/或聚电解质高度交联。如本文所用,术语“氧化糖”意指用氧化剂处理以生成反应性醛基团的糖(例如,单糖、寡糖、和/或多糖)。在一些实施例中,糖具有小于1000g/mol的分子量,并且可溶解或可分散于水相中。在一些实施例中,糖选自由以下组成的组:葡萄糖、葡糖胺、蔗糖、麦芽糖、乳糖、麦芽糖糊精、环糊精、多糖、水解多糖、及其混合物。在一些实施例中,糖选自由以下组成的组:蔗糖、葡糖胺、麦芽糖糊精、环糊精、及其混合物。在一些实施例中,糖包括蔗糖。在一些实施例中,氧化剂选自由以下组成的组:高碘酸钠、过氧化氢、漆酶、氧化酶、及其组合。在一些实施例中,氧化剂包括高碘酸钠。

[0074] 第二交联剂

[0075] 在一些实施例中,第二交联剂选自由以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、单宁、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、戊二醛、乙二醛、柠檬酸三乙酯、丙二醛、京尼平、多巴胺、酚、多酚、聚碳化二亚胺、多元酸氯化物、四乙氧基硅烷、酶、多价阳离子、及其组合。单宁酸包括水解的单宁酸和未水解的单宁酸。在一些实施例中,第二交联剂包括单宁酸。在一些实施例中,第二交联剂包括戊二醛。多价阳离子包括二价阳离子,如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 。在一些

实施例,第二交联剂包括多价阳离子,如钙离子(Ca^{2+})。在一些实施例中,酶选自以下组成的组:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物。已经出乎意料的发现,第二交联剂的使用保持了微胶囊在各种水溶液环境中的凝聚特性,提供了pH稳定性和温度稳定性(例如,微胶囊在高温下稳定),并且改善了微胶囊在织物柔软剂中的性能稳定性。

[0076] 在一些实施例中,第二交联剂包括具有一个或多个、优选地两个或更多个甲酰基(-CHO)的醛交联剂。在一些实施例中,醛交联剂选自以下组成的组:戊二醛、乙二醛、京尼平(例如,聚合的京尼平)、二醛淀粉、丙二醛、琥珀醛、1,3-丙二醛、1,4-丁二醛、1,5-戊二醛、1,6-己二醛、乙二醛三聚体、多聚甲醛、双(二甲基)乙缩醛、双(二乙基)乙缩醛、聚合二醛、及其混合物。在一些实施例中,醛交联剂选自以下组成的组:戊二醛、乙二醛、京尼平、及其混合物。

[0077] 在一些实施例中,第二交联剂包括具有至少两个羟基苯基的酚交联剂。在一些实施例中,酚交联剂选自以下组成的组:黄酮、异黄酮、新黄酮、没食子单宁(gallotannin)、逆没食子单宁(ellagotannin)、儿茶酚、DL-3,4-二羟基苯丙氨酸、儿茶酚胺、多巴胺、间苯三酚、酚酸、酚酯、酚糖杂体(phenolic heteroside)、姜黄素、多羟基化香豆素、多羟基化木脂素、新木脂素、聚间苯二酚、单宁、水解的单宁酸、及其混合物。合适的酚酸的实例包括没食子酸和单宁酸。合适的酚酯的实例包括没食子酸甲酯和没食子酸乙酯。

[0078] 在一些实施例中,第二交联剂包括多酚交联剂,其是具有3,4,5-三羟基苯基或3,4-二羟基苯基的酚酸。在一些实施例中,多酚交联剂选自以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、及其混合物。

[0079] 通常,基于聚脲的微胶囊通过以下步骤来制备:首先将多异氰酸酯溶解在油相中,并且然后将油相与含有多胺、聚电解质或生物聚合物的水相进行乳化,从而促进聚合物在油-水界面处的反应。虽然预期的反应是界面聚合,但控制动力学以产生共聚物/复合材料是困难的。已经观察到,经由该传统方法制备的胶囊产生了涂覆有最初旨在用于界面聚合的未反应材料的层的由多异氰酸酯的自缩合形成的聚脲的共混物。此类胶囊的问题在于,尽管它可以通过OECD301F或OECD310测试,但壳可能仍然不是“真正地”可生物降解的,例如根据提议的ECHA法规,因为其被认为是可生物降解的材料(即,生物聚合物)和不可生物降解的材料(即,自缩合的多异氰酸酯)的共混物,并且因此共混物不符合可生物降解性要求。

[0080] 现在已经发现,当生物聚合物和/或两亲化合物与多异氰酸酯在无水条件下反应时,可以形成异氰酸酯官能化预聚物,这抑制了多异氰酸酯的自聚合。因此,本公开提供了异氰酸酯官能化预聚物,该预聚物包含多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下的反应产物。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物包含多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下的反应产物。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物包含多异氰酸酯与两亲化合物在无水条件下的反应产物。本公开还提供了用于制备异氰酸酯官能化预聚物的方法。本公开还提供了通过该方法可获得的异氰酸酯官能化预聚物。该方法包括使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下反应以形成异氰酸酯官能化预聚物。在一些实施例中,该方法包括使多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下反应以形成异氰酸酯官能化预聚物。在一些实施例中,反应在催化剂的存在下进行。在一些实施例中,多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中。形成的异氰酸酯官能化预聚物可以用于制备本

公开的可生物降解的核-壳微胶囊。

[0081] 如本文所用,术语“预聚物”意指已经反应至中间体状态用于进一步反应(例如,与聚电解质)和/或交联(例如,与第一交联剂和可选地第二交联剂)的生物聚合物和/或两亲化合物。“异氰酸酯官能化预聚物”是如下预聚物:其中生物聚合物和/或两亲化合物的所有或部分胺、羟基和/或羧基官能团已经与多异氰酸酯的一部分异氰酸酯基团发生反应,从而使生物聚合物和/或两亲化合物具有异氰酸酯官能团。异氰酸酯官能化预聚物包括在无水条件下用多异氰酸酯处理或与其反应的生物聚合物和/或两亲化合物。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物包括在无水条件下用多异氰酸酯处理或与其反应的生物聚合物。

[0082] 在水性条件下,异氰酸酯官能团可以与水反应以形成-NH₂(经由氨基甲酸),该-NH₂然后可以与未反应的异氰酸酯官能团反应以形成脲键。为了抑制该自聚合以及自缩合的多异氰酸酯的形成并促进预聚物形成,将多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下(例如,在油相或无水溶液中)组合或混合。在一些实施例中,将多异氰酸酯溶解于无水溶液中并将生物聚合物和/或两亲化合物同样溶解或分散于其中以形成反应混合物。无水溶液还包含无水溶剂、无水活性材料、或其组合(即,溶剂和活性材料)。示例性溶剂或分散剂包括但不限于矿物油、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、苯甲酸苄基酯、三乙酸甘油酯、乙酸乙酯、乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二酸二乙酯、柠檬酸三乙酯、乙酰乙酸乙酯、苄基丙酮、丁基卡必醇乙酸酯、乙酸3-甲基丁基酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯(DGMEA)、Aromatic 100(高溶解力C9芳香族流体)、Aromatic 200(C10-C13芳香族流体)、肉豆蔻酸异丙基酯、棕榈酸异丙基酯、己二酸二辛基酯、verdox、iso E super、Hercolyn、苯甲酸戊基酯、苯甲酸己基酯、苯甲酸苯基乙酯、cp甲酸酯阿弗曼酯、辛癸酸甘油三酯、乙酸3-甲氧基丁酯、及其组合。在一些实施例中,溶剂是疏水的。在一些实施例中,溶剂包括辛癸酸甘油三酯。在一些实施例中,溶剂包括苯甲酸苄基酯。在一些实施例中,溶剂包括乙酸3-甲氧基丁酯。在一些实施例中,溶剂包括苯甲酸苯基乙酯。本文用于制备预聚物的活性材料与微胶囊核中含有的活性材料相同。

[0083] 在无水溶液中,多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物组合或混合以形成反应混合物。反应混合物可选地包含催化剂。随着反应进行,可选地在催化剂的存在下,多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应以形成异氰酸酯官能化预聚物。在反应结束时,反应混合物变成包含异氰酸酯官能化预聚物的产物混合物。产物混合物还包含溶剂、活性材料、或其组合。在一些实施例中,产物混合物包含溶剂和活性材料两者。在一些实施例中,反应在1至12、优选地3至5.5的pH下进行。在一些实施例中,反应温度是25°C至250°C、优选地40°C至60°C。在一些实施例中,在反应结束时,产物混合物中的游离多异氰酸酯(即,未反应的多异氰酸酯)的量相对于用于反应的多异氰酸酯的总重量小于12%、小于10%、小于5%、小于3%、小于1%、小于0.5%、小于0.1%、小于0.05%、或小于0.01%。在一些实施例中,反应混合物中不存在两亲化合物,并且反应仅涉及多异氰酸酯与生物聚合物。

[0084] 优选地,预聚物形成进一步通过在反应中包含催化剂来促进。在一些实施例中,催化剂可溶解或可分散于包含(i)多异氰酸酯和(ii)生物聚合物和/或两亲化合物的无水溶液中。合适的催化剂能够催化脲、氨基甲酸酯、和/或酰胺反应产物的形成。在一些实施例中,催化剂的浓度在反应混合物的0.001重量%与1重量%之间、优选地在反应混合物的0.01重量%与0.02重量%之间。优选地,催化剂含有至少一种叔胺。用于制备预聚物的合适

的催化剂的实例包括但不限于1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷(DABCO)、N-甲基咪唑、二氨基二环辛烷、2,2'-二吗啉基二乙基醚、或其任何组合。优选地,催化剂包括DABCO。

[0085] 异氰酸酯官能化预聚物的形成是通过生物聚合物和/或两亲化合物分子量的增加看出的。预聚物的最终分子量可以取决于反应物的种类、反应物的量/比率、和/或反应条件而变化。形成的异氰酸酯官能化预聚物根据OECD301F在60天内具有基于异氰酸酯官能化预聚物的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率。

[0086] 本公开还提供了可生物降解的核-壳微胶囊,其包含:(a)微胶囊壳,其包含异氰酸酯官能化预聚物与交联剂和可选地聚电解质在水性条件下的反应产物;和(b)微胶囊核,其包含活性材料;其中该异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物在无水条件下的反应产物,该生物聚合物选自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其混合物,该两亲化合物选自由以下组成的组:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物、具有羧酸盐和/或线性醇基团的表面活性剂盐、及其混合物,该微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于微胶囊壳的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,并且该微胶囊壳基本上不含或不含有自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下的反应产物。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与两亲化合物在无水条件下的反应产物。在一些实施例中,部分中和的酸酯是部分中和的柠檬酸酯。

[0087] 本公开的可生物降解的核-壳微胶囊具有包含活性材料的核、以及包含异氰酸酯官能化预聚物(优选地交联的)以及可选地聚电解质(优选地交联的)的壳。如本文所用,关于材料(如作为整体的微胶囊壳或微胶囊壳的聚合物(例如,可生物降解的聚合物或预聚物))的术语“可生物降解的”意指材料没有实际或感知的健康和/或环境问题,并且能够经历和/或确实经历了物理、化学、热、微生物、生物和/或UV或光降解。理想地,当微胶囊壳和/或聚合物通过以下测试中的一项或多项时,微胶囊壳和/或聚合物被认为是“可生物降解的”,这些测试包括:水生介质中的呼吸测量生物降解法,可从经济合作与发展组织(OECD)、国际标准化组织(ISO)和美国测试与材料学会(ASTM)获得,这些测试包括但不限于OECD 301F或310(快速生物降解)、OECD 302(固有生物降解)、ISO 17556(固体刺激研究)、ISO 14851(淡水刺激研究)、ISO 18830(海洋沉积物刺激研究)、OECD 307(土壤刺激研究)、OECD 308(沉积物刺激研究)和OECD 309(水刺激研究)。优选地,微胶囊是易于生物降解的,如在水生介质中使用呼吸测量生物降解法、OECD 301F或OECD 310测试所确定的。更优选地,如果根据OECD301F或OECD310测试,微胶囊的壳和/或预聚物在60天内具有基于壳和/或预聚物的重量至少20%、30%、40%、50%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的生物降解率,或者最优选地根据OECD301F测试,在60天内具有至少60%的生物降解率,则该壳和/或预聚物是可生物降解的。

[0088] 如本文所用,术语“胶囊”、“微胶囊”和“核-壳微胶囊”可互换使用,并且是指具有明确限定的核和明确限定的包覆物(envelope)或壁或壳的基本上球形的结构。“核”包含活

性材料或呈微胶囊化的材料。术语“壁”和“壳”可互换使用以表示由围绕被微胶囊化的活性材料核的微胶囊化聚合物形成的结构。通常,微胶囊的壁由具有内表面和外表面的连续聚合相构成。内表面与微胶囊核接触。外表面与微胶囊所处的环境接触,该环境是例如水相、皮肤或头发。理想地,壁保护核免于因氧气、水分、光以及其他化合物或其他因素的影响而变质;限制挥发性核材料的损失;并且在期望的条件下释放核材料。在该方面,本公开的核-壳微胶囊提供活性材料的控制释放和/或扩散释放。如本文所用,“控制释放”是指将活性材料保留在核中,直到出现特定的触发条件。此类触发因子包括例如,摩擦、膨胀、pH变化、酶、温度变化、离子强度变化、或其组合。

[0089] 可生物降解的核-壳微胶囊的核包含至少一种活性材料。在一些实施例中,微胶囊在核中包含至少两种、三种、四种或更多种活性材料。在一些实施例中,活性材料是无水的。在一些实施例中,活性材料可溶解或可分散于溶剂中。活性材料被包封在核-壳微胶囊中。在一些实施例中,核-壳微胶囊的活性材料组分(例如,香料)以微胶囊的5.0重量%至90.0重量%之间、优选地10.0重量%至40.0重量%之间存在。与不包含表1中所列的超高影响力香料成分和表2中所列的高影响力香料成分的标准香料相比,当香料包含表1中所列的超高影响力香料成分和表2中所列的高影响力香料成分的组合时,该香料可以以显著降低的剂量(例如,至少低2、5至10倍的水平)用于水性织物调理剂产品中。

[0090] 除了活性材料之外,本公开还设想在由微胶囊壁包封的核中掺入附加组分,包括核调节剂材料。其他组分包括溶解度调节剂、密度调节剂、稳定剂、粘度调节剂、pH调节剂、沉积助剂、胶囊形成助剂、催化剂、加工助剂或其任何组合。这些组分可存在于微胶囊的壁或核中,或微胶囊浆料中微胶囊的外部,以改善溶解度、稳定性、沉积、胶囊形成等。此外,可以在制备本公开的微胶囊浆料之后和/或期间添加这些附加组分。

[0091] 可生物降解的核-壳微胶囊的壳包含异氰酸酯官能化预聚物与交联剂和可选地聚电解质在水性条件下的反应产物。交联剂包括第一交联剂和可选地第二交联剂。在一些实施例中,微胶囊壳包含与第一交联剂和可选地第二交联剂交联的异氰酸酯官能化预聚物。在一些实施例中,微胶囊壳包含异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质形成凝聚层(coacervate)。在一些实施例中,凝聚层与第一交联剂和可选地第二交联剂交联。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质是共价键合或交联的。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质经由多异氰酸酯和第一交联剂共价键合或交联。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物与第一交联剂和/或第二交联剂交联。在一些实施例中,聚电解质与第一交联剂和/或第二交联剂交联。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物与第一交联剂和可选地第二交联剂交联。在一些实施例中,聚电解质与第一交联剂和第二交联剂两者交联。

[0092] 为了实现期望的性能特征(例如,稳定性、活性材料保留和控制释放),微胶囊壳与交联剂交联,即,预聚物和/或聚电解质与第一交联剂和可选地第二交联剂交联,从而形成微胶囊壁。在一些实施例中,交联的预聚物和/或聚电解质的重均分子量分别是未交联的预聚物和/或聚电解质的重均分子量的至少2倍、至少3倍、至少4倍、至少5倍、至少6倍、至少7倍、至少8倍、至少9倍、或至少10倍,优选地至少2倍、至少4倍、或至少10倍,如通过尺寸排除色谱法确定的。有利地,所得微胶囊是pH稳定的(例如,pH在1至12的pH范围内稳定)、高温稳定的、可生物降解的,展现高包封效率,并且在消费品如织物调理剂中提供高性能。

[0093] 在本公开的微胶囊或制备微胶囊的方法中,生物聚合物和两亲化合物(用于形成异氰酸酯官能化预聚物)与聚电解质不同。在一些实施例中,生物聚合物包括明胶和/或壳聚糖,并且聚电解质包括改性瓜耳胶、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、藻酸盐、角叉菜胶、和/或果胶。

[0094] 在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下的反应产物,生物聚合物包括明胶,聚电解质包括阿拉伯胶,第一交联剂包括氧化蔗糖,并且第二交联剂包括戊二醛。明胶预聚物与氧化蔗糖和可选地戊二醛交联,阿拉伯胶与氧化蔗糖和戊二醛交联,并且明胶预聚物和阿拉伯胶经由多异氰酸酯和氧化蔗糖共价键合或交联。

[0095] 在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下的反应产物,生物聚合物包括明胶,聚电解质包括藻酸盐,第一交联剂包括氧化蔗糖,并且第二交联剂包括多价阳离子如钙离子。明胶预聚物与氧化蔗糖交联,藻酸盐与氧化蔗糖和多价阳离子交联,并且明胶预聚物 and 藻酸盐经由多异氰酸酯和氧化蔗糖共价键合或交联。

[0096] 在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物是多异氰酸酯与生物聚合物在无水条件下的反应产物,生物聚合物包括壳聚糖,聚电解质包括阿拉伯胶,第一交联剂包括氧化蔗糖,并且第二交联剂包括单宁酸。壳聚糖预聚物与氧化蔗糖和可选地单宁酸交联,阿拉伯胶与氧化蔗糖和单宁酸交联,并且壳聚糖预聚物和阿拉伯胶经由多异氰酸酯和氧化蔗糖共价键合或交联。

[0097] 在一些实施例中,核-壳微胶囊包含0.1重量%与20重量%之间、优选地5重量%与10重量%之间、最优选地7重量%的异氰酸酯官能化预聚物;0.1重量%与20重量%之间、优选地5重量%与10重量%之间、最优选地7重量%的聚电解质;1重量%与80重量%之间、优选地50重量%与70重量%之间、最优选地66重量%的活性材料;1重量%与70重量%之间、优选地20重量%与40重量%之间、最优选地27重量%的溶剂;0.1重量%与10重量%之间、优选地3重量%与6重量%之间、最优选地4重量%的第一交联剂;以及0.1重量%与5重量%之间、优选地2重量%与3重量%之间、最优选地2重量%的第二交联剂;其中重量是相对于微胶囊的总重量。

[0098] 在一些实施例中,包含本公开的核-壳微胶囊的微胶囊浆料由以下构成:0.25重量%与10重量%之间的生物聚合物、0.01重量%与2重量%之间的多异氰酸酯、0.001重量%与1重量%之间的催化剂、0.1重量%与10重量%之间的聚电解质、0.01重量%与50重量%之间的活性材料、0.01重量%与40重量%之间的溶剂、0.01重量%与5重量%之间的第一交联剂、以及0.01重量%与1重量%之间的第二交联剂,其中重量是相对于微胶囊浆料的总重量。

[0099] 在一些实施例中,固化后微胶囊浆料中还可以包含一种或多种非受限或未包封的活性材料。此类活性材料可以与包封的活性材料相同或不同,并且可以基于微胶囊浆料的总重量以0.01%至20%、或优选地2%至10%的水平包含。

[0100] 在一些实施例中,核-壳微胶囊具有在0.1微米至1000微米(例如,0.5微米至500微米、1微米至200微米、1微米至100微米、或1微米至50微米)范围内的粒度(直径),其中下限为0.1微米、0.5微米、1微米、2微米、5微米或20微米,并且上限为1000微米、500微米、200微

米、100微米、75微米、50微米、30微米、20微米、10微米或5微米。

[0101] 与由自缩合的多异氰酸酯和一种或多种生物聚合物的单独层形成的常规多异氰酸酯和生物聚合物微胶囊相比,本公开的微胶囊的壁是由异氰酸酯官能化预聚物形成的,从而基本上或完全消除自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,本公开的可生物降解的核-壳微胶囊基本上不含或完全不含自缩合的多异氰酸酯,并且因此展现优越的可生物降解特性(即,通过避免和/或减少可生物降解的和不可生物降解的材料的共混物)。在一些实施例中,可生物降解的核-壳微胶囊相对于用于形成微胶囊的壁的多异氰酸酯的总重量具有 $\leq 10\%$ 、 $\leq 5\%$ 、 $\leq 3\%$ 、 $\leq 1\%$ 、 $\leq 0.5\%$ 、 $\leq 0.1\%$ 或 $\leq 0.05\%$ 的水平的自缩合的多异氰酸酯。

[0102] 在一些实施例中,微胶囊壳基本上不含或不含自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,微胶囊壳相对于用于形成微胶囊壳的多异氰酸酯的总重量包含不超过 10% 、 5% 、 3% 、 1% 、 0.5% 、 0.1% 、或 0.05% 的自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,微胶囊壳相对于微胶囊壳的总重量包含不超过 5% 、 3% 、 1% 、 0.5% 、 0.1% 、 0.05% 、 0.02% 、或 0.01% 的自缩合的多异氰酸酯。在一些实施例中,核-壳微胶囊相对于微胶囊的总重量包含不超过 3% 、 1% 、 0.5% 、 0.1% 、 0.05% 、 0.02% 、 0.01% 、或 0.005% 的自缩合的多异氰酸酯。

[0103] 优选地,本公开的微胶囊壳不包含可生物降解的材料和不可生物降解的材料的共混物,即,微胶囊壳不包含不可生物降解的材料。在一些实施例中,微胶囊壳包含可生物降解的材料和不可生物降解的材料的共混物,但不可生物降解的材料的水平基于共混物或微胶囊壳的总重量不超过 10% 、 5% 、 3% 、 1% 、 0.5% 、 0.2% 、或 0.1% 。在一些实施例中,微胶囊壳包含可生物降解的材料和不可生物降解的材料的共混物,但共混物的所有组分作为整体的生物降解率根据OECD301F或OECD310在60天内基于共混物的总重量是至少 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 、 90% 、 95% 或 98% 。

[0104] 本公开还提供了用于制备可生物降解的核-壳微胶囊的方法。该方法包括(a)在无水条件下,优选地在催化剂的存在下,使多异氰酸酯与生物聚合物和/或两亲化合物反应,以形成异氰酸酯官能化预聚物;(b)将异氰酸酯官能化预聚物与水溶液乳化以形成乳液;(c)使异氰酸酯官能化预聚物和可选地聚电解质与第一交联剂交联以形成可生物降解的核-壳微胶囊,其中该第一交联剂包括包含醛基团的氧化糖和/或选自由以下组成的组的酶:转谷氨酰胺酶、漆酶、过氧化物酶、氧化酶、淀粉酶、转移酶、及其混合物;(d)可选地,进一步使微胶囊壳与第二交联剂交联,该第二交联剂选自由以下组成的组:单宁酸、水解的单宁酸、单宁、没食子酸、没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、戊二醛、乙二醛、柠檬酸三乙酯、丙二醛、京尼平、多巴胺、酚、多酚、聚碳化二亚胺、多元酸氯化物、四乙氧基硅烷、酶、多价阳离子、及其混合物;以及(e)可选地,使微胶囊壳在范围为 5°C 至 150°C 的温度下且在范围为2至11的pH下固化;其中该微胶囊壳根据OECD301F在60天内具有基于微胶囊壳的重量至少 20% 、 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 、 90% 、 95% 或 98% 的生物降解率,并且该微胶囊壳基本上不含或不含自缩合的多异氰酸酯。在步骤(a)中,优选地将多异氰酸酯溶解于包含溶剂和/或活性材料的溶液中。在步骤(b)中,优选地水溶液包含聚电解质。

[0105] 步骤(a)是制备如本公开所描述的多异氰酸酯官能化预聚物的过程。形成的异氰酸酯官能化预聚物用于步骤(b)中。在一些实施例中,在步骤(a)中形成的产物混合物在步骤(b)中直接用作油相而无需纯化或将异氰酸酯官能化预聚物从产物混合物分离。在步骤(b)

中,将包含异氰酸酯官能化预聚物的油相与水溶液乳化以形成乳液。在一些实施例中,油相还包含活性材料。在一些实施例中,油相还包含溶剂。优选地,活性材料和溶剂与在制备异氰酸酯官能化预聚物的过程中使用的活性材料和溶剂相同。在一些实施例中,水溶液包含聚电解质。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质形成凝聚层。

[0106] 在一些实施例中,在步骤(b)中使用乳化剂。在一些实施例中,乳化剂选自自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、改性藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、部分中和的酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯磺酸盐(例如,Flexan II)、乙烯与马来酸酐的共聚物(ZeMac)、磷脂、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物;具有羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、甜菜碱和/或线性醇基团的表面活性剂盐;及其混合物。乳化剂的实例还包括用于皮克林乳液(Pickering emulsion)的颗粒,如纤维素颗粒、环糊精颗粒、胶体二氧化硅颗粒和/或藜麦颗粒。在一些实施例中,乳化剂包括选自自由以下组成的组的两亲化合物:部分中和的酸酯、聚乙烯醇、聚苯乙烯磺酸盐(例如,Flexan II)、乙烯与马来酸酐的共聚物(ZeMac)、磷脂、糖脂、脂肪酸、皂苷、皂树皮提取物;具有羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、甜菜碱和/或线性醇基团的表面活性剂盐;及其混合物。在一些实施例中,乳化剂包括选自自由以下组成的组的生物聚合物:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、改性藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其组合。在一些实施例中,乳化剂包括明胶。在一些实施例中,乳化剂包括豌豆蛋白、优选地未变性的和/或未水解的豌豆蛋白。在一些实施例中,乳化剂(例如,明胶、豌豆蛋白、和部分中和的柠檬酸酯)可以成为壳的部分。

[0107] 在一些实施例中,水溶液包含可以起乳化剂作用的生物聚合物或聚电解质。此类生物聚合物或聚电解质可以选自自由以下组成的组:明胶、胶原、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶(阿拉伯树胶)、改性阿拉伯胶(改性阿拉伯树胶)、蛋白质(例如,豌豆蛋白)、水解蛋白(例如,水解豌豆蛋白)、发酵蛋白、疏水蛋白、酶、部分中和的柠檬酸酯、改性藻酸盐、角叉菜胶、果胶、改性淀粉、改性纤维素、及其组合。在一些实施例中,此类生物聚合物或聚电解质选自自由以下组成的组:明胶、壳聚糖、改性瓜耳胶、改性葡聚糖、阿拉伯胶、豌豆蛋白、及其组合。在一些实施例中,生物聚合物或聚电解质可溶解或可分散于水溶液中。在一些实施例中,除了生物聚合物和聚电解质以外,乳液基本上不含或不含乳化剂。在一些实施例中,除了生物聚合物和聚电解质以外,乳液包含基于乳液的总重量不超过0.5%、0.2%、0.1%、0.05%、0.02%、0.01%、0.005%、0.002%、或0.001%的乳化剂。

[0108] 在一些实施例中,在步骤(a)中,多异氰酸酯与生物聚合物在催化剂的存在下反应以形成异氰酸酯官能化预聚物,生物聚合物包括壳聚糖,步骤(b)中使用的聚电解质包括阿拉伯胶,步骤(c)中使用的第一交联剂包括氧化蔗糖,步骤(d)中使用的第二交联剂包括单宁酸,并且在步骤(b)中使用豌豆蛋白作为乳化剂。壳聚糖预聚物与氧化蔗糖和可选地单宁酸交联,阿拉伯胶与氧化蔗糖和单宁酸交联,并且壳聚糖预聚物和阿拉伯胶经由多异氰酸酯和氧化蔗糖共价键合或交联。

[0109] 在一些实施例中,步骤(b)可以在范围为20℃至150℃、或20℃至80℃的温度下且

在范围为2至11、或2至6.5的pH下进行。

[0110] 在一些实施例中,步骤(b)中的水溶液包含第一交联剂。在一些实施例中,步骤(b)中的水溶液包含第一交联剂和聚电解质。在一些实施例中,第一交联剂添加到步骤(b)中形成的乳液。在一些实施例中,第一交联剂呈水溶液的形式。例如,糖和氧化剂可以在水溶液中混合(例如,溶解或分散)以形成氧化糖,并且包含氧化糖的所得水溶液可以添加到乳液用于交联。在一些实施例中,糖包括蔗糖。在一些实施例中,氧化剂包括高碘酸钠。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质两者都与第一交联剂交联以形成可生物降解的核-壳微胶囊。

[0111] 在一些实施例中,步骤(c)可以在范围为20°C至150°C、或20°C至80°C的温度下且在范围为2至11、或2至6.5的pH下进行。

[0112] 在一些实施例中,在步骤(d)中,微胶囊壳进一步与第二交联剂交联,即,异氰酸酯官能化预聚物和/或聚电解质进一步与第二交联剂交联。在一些实施例中,聚电解质进一步与第二交联剂交联。在一些实施例中,异氰酸酯官能化预聚物和聚电解质两者都进一步与第二交联剂交联。在一些实施例中,在步骤(b)中使用的聚电解质包括藻酸盐,并且第二交联剂包括多价阳离子如钙离子。在一些实施例中,第二交联剂与第一交联剂一起或在添加第一交联剂之后添加到乳液中。在一些实施例中,步骤(b)中的水溶液包含第一交联剂和第二交联剂。在一些实施例中,步骤(b)中的水溶液包含第一交联剂、第二交联剂和聚电解质。

[0113] 在一些实施例中,步骤(d)可以在范围为20°C至150°C、或20°C至80°C的温度下且在范围为2至11、或2至6.5的pH下进行。

[0114] 在一些实施例中,在添加第一交联剂和第二交联剂(如果进行步骤(d))之后,微胶囊壳可以被固化。在一些实施例中,固化步骤(e)可以在添加第二交联剂(如果进行步骤(d))之前且在添加第一交联剂之后进行。在一些实施例中,固化步骤(e)可以在添加第一交联剂之前且在乳化步骤(b)之后进行。如本文所用,术语“固化”意指通过热、化学添加剂、和/或光辐射使聚合物增韧或硬化的过程。在一些实施例中,微胶囊壳在高温下固化。在一些实施例中,微胶囊壳在范围为25°C至250°C、或20°C至150°C、或20°C至80°C、或40°C至85°C的温度下固化。在一些实施例中,微胶囊壳固化约30分钟至24小时、优选地1小时至4小时。在一些实施例中,微胶囊壳在范围为2至10、或2至6.5的pH下固化。

[0115] 在一些实施例中,方法可以进一步包括将可生物降解的核-壳微胶囊干燥以去除水的步骤。微胶囊可以在20°C至250°C的温度下、或在室温下干燥。在一些实施例中,微胶囊通过配置成向微胶囊供应干燥空气的除湿机、用于促进微胶囊干燥或使微胶囊处于气流下以获得干燥的自由流动的微胶囊的辐射热源来干燥。应理解本领域技术人员已知的进行此类干燥的任何标准方法也是适用的。

[0116] 使用本公开的制备方法,实现了相对高的包封效率。如本文所用,关于微胶囊的制备的术语“包封效率”或“微胶囊化效率”意指相对于微胶囊的制备中使用的活性材料的总量(以重量计)被包封的活性材料的量(以重量计)。根据本公开的制备方法,可获得在50%至99.9%、或更优选地60%至99.7%范围内的包封效率。特别地,实现了至少90%、92%、94%、96%、98%或99%的包封效率。

[0117] 本公开的另一方面是期望转向使用衍生自“绿色化学”理念的香料成分和/或微胶囊。绿色化学专注于最小化对环境影响的产品设计和工艺,尤其是通过使用可再生给料。换

句话说,在技术和经济上可行的情况下,用于制造香料成分和/或微胶囊的原料或给料应当是可持续的而非耗竭性的。优选地,本公开的香料组分和/或微胶囊具有至少50%、至少55%、至少60%、至少65%、至少70%、至少75%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%的生物可再生碳(BRC)含量。如本文所用,“BRC”是指为地球自然环境的一部分的碳和非化石基碳。BRC是天然存在的可再生、重新利用和/或升级循环的碳资源,这样的碳资源可以通过自然繁殖或在有限的时间内(如在人的一生中)的其他循环过程来补充以替代因使用和消耗而耗竭的部分。BRC将不包括来自原生原油的碳。

[0118] 本公开的可生物降解的核-壳微胶囊可以与一种或多种其他递送系统组合,该一种或多种其他递送系统如聚合物辅助的递送组合物(参见US 8,187,580)、纤维辅助的递送组合物(US2010/0305021)、环糊精主客体络合物(US 6,287,603和US2002/0019369)、香料前体(WO 2000/072816和EP 0 922 084)、及其任何组合。可以并入的更多示例性递送系统是凝聚胶囊、环糊精递送系统和香精前体(pro-perfume)。

[0119] 此外,具有一个或多个不同特征的微胶囊可以组合以提供期望的或定制的释放概况和/或稳定性。特别地,微胶囊浆料可以包含两种或更多种类型的微胶囊的组合,这些微胶囊的不同之处在于它们的包封壁材料、微胶囊大小、壁材料的量、壁厚度、聚合度、交联度、壁材料与活性材料之间的比率、核调节剂、清除剂、活性材料、固化温度、固化期间的加热速率、固化时间、破裂力或断裂强度、或其组合。在一些方面,微胶囊浆料由两种、三种、四种、五种、六种、七种或更多种不同类型的胶囊构成,这些胶囊的不同之处在于上述提及的特征中的一种或多种。

[0120] 当评估储存稳定性时,可以在消费品基料中在期望的温度和不同时间段(如四周、六周、两个月、三个月或更长时间)下储存后直接测量微胶囊内的香料保留。优选的方式是在指定时间处测量消费品的总顶空,并将结果与对照消费品的顶空进行比较,该对照消费品经由直接添加存在的香料总量表示0%保留率。替代性地,消费品可以在储存期后进行性能测试,并通过分析或感官评估与新鲜产品进行性能比较。此测量通常涉及测量与产品一起使用的基底上方的香料顶空,或同一基底的气味评估。

[0121] 在某些方面,例如在如在25°C至40°C范围内、或更优选地在30°C至37°C范围内、或最优选地37°C的温度下持续至少2周、4周、6周、8周、16周或32周的长时间段的储存条件下,在消费品中评估活性材料在微胶囊的核中的保留。在某些方面,当将本公开的微胶囊添加到消费品中并在如上文所描述的储存条件和长时间段下储存时,本公开的微胶囊保留至少30%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或99%的活性材料。在特别的方面,当添加到消费品中时,本公开的微胶囊在37°C下储存至少4周、8周或12周后,保留40%与90%之间的活性材料。或者说,在添加到消费品并在37°C下储存8周时,本公开的微胶囊由于泄露而损失小于50%的活性材料。

[0122] 本公开的可生物降解的核-壳微胶囊非常适合包含在需要活性材料(例如,香料或风味剂)的控制释放的各种消费品中的任一种中。本公开的微胶囊组合物可以直接添加到消费品中,或印刷到产品基料或可移动产品输送机(例如,不粘带)上进行干燥。参见WO 2019/212896 A1。可生物降解的核-壳微胶囊可以以消费品的0.001重量%至50重量%、或优选地0.01重量%至50重量%范围内的水平添加到消费品中。特别地,可生物降解的核-壳微胶囊适合包含在消费品如药物、农业或化妆品配制品中。消费品的实例包括但不限于织

物柔软剂、织物调理剂、洗涤剂、香味增强剂、织物清新喷雾、沐浴露、沐浴皂、洗发剂、头发调理剂、身体喷雾、头发清新喷雾、染发剂、头发保湿剂、皮肤保湿剂、头发护理剂、止汗剂、除臭剂(deodorant)、皮肤护理剂、昆虫驱避剂、蜡烛、表面清洁剂、浴室清洁剂、漂白剂、猫砂、清新喷雾、杀有害生物剂、杀昆虫剂、除草剂、杀真菌剂、或油漆。

[0123] 本文公开的值和尺寸不应被理解为严格限于所列举的精确数值。相反,除非另有说明,否则每个这样的值旨在意指所列举的值和围绕该值的功能等效范围。例如,公开为“50%”的值旨在意指“约50%”。

[0124] 应用

[0125] 本公开的递送系统非常适合但不限于用于衣物洗涤剂、液体衣物洗涤剂、粉状衣物洗涤剂、片剂衣物洗涤剂、衣物洗涤剂棒、衣物洗涤剂乳膏、手洗衣物洗涤剂、织物调理剂或柔软剂、织物清新剂、香味增强剂、洗发剂、头发调理剂、条皂、沐浴凝胶、沐浴露、止汗剂、身体喷雾、香体喷雾、润肤乳、蜡烛或纺织品。

[0126] 更具体地,本公开的微胶囊可以用于以下产品中:

[0127] A) 织物护理产品,如漂洗调理剂(含有1重量%至30重量%的织物调理活性物质)、织物液体调理剂(含有1重量%至30重量%的织物调理活性物质)、滚筒式烘干机柔软纸、织物清新剂、织物清新喷雾、熨烫液体、和织物柔软剂系统,如在US 6,335,315、US 5,674,832、US 5,759,990、US 5,877,145、US 5,574,179、US 5,562,849、US 5,545,350、US 5,545,340、US 5,411,671、US 5,403,499、US 5,288,417、US 4,767,547和US 4,424,134中所描述的那些。

[0128] 液体织物柔软剂/清新剂含有至少一种织物软化剂,该织物软化剂优选地以按液体织物柔软剂/清新剂的重量计1%至30%(例如,4%至20%、4%至10%和8%至15%)的浓度存在。活性材料与织物软化剂之间的比率可以是1:500至1:2(例如,1:250至1:4和1:100至1:8)。作为说明,当按织物柔软剂重量计织物软化剂为5%时,活性材料为0.01%至2.5%、优选地0.02%至1.25%并且更优选地0.1%至0.63%。作为另一个实例,当按织物柔软剂的重量计织物软化剂为20%时,活性材料为0.04%至10%、优选地0.08%至5%并且更优选地0.4%至2.5%。活性材料是香料、除臭剂或其组合。液体织物柔软剂可以具有0.15%至15%的胶囊(例如,0.5%至10%、0.7%至5%、和1%至3%)。当以这些水平包含胶囊时,柔软剂中的净油当量(NOE)是0.05%至5%(例如,0.15%至3.2%、0.25%至2%、和0.3%至1%)。

[0129] 合适的织物软化剂包括阳离子表面活性剂。非限制性实例是季铵化合物(QAC),如烷基化季铵化合物、环或环状季铵化合物、芳香族季铵化合物、二季铵化合物、烷氧基化季铵化合物、酰氨基胺季铵化合物、酯季铵化合物、或其组合。

[0130] 织物软化产品包括QAC水溶液,其特征在于:

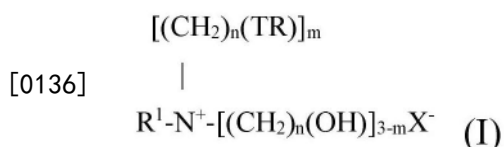
[0131] a) 最终产品的粘度范围在为在106s-1下5cps至300cps,优选地20cps至150cps;

[0132] b) QAC水平范围为0.5wt%至20wt%、优选地1wt%至16wt%、更优选地6wt%至12wt%软化活性物质。优选的、典型的阳离子织物软化组分包括水不溶性季铵织物柔软剂,最常用的是二-长烷基链氯化铵或硫酸甲酯。优选的阳离子柔软剂包括但不限于以下:

[0133] a. 快速可生物降解的季铵化合物,其含有1个或多个位于季铵基团与长烷基链之间的酯键(例如,TEA酯季铵盐、DEEDMAC和HEQ);

[0134] b. 非酯季铵化合物(例如,二动物脂二甲基氯化铵(DTDMAC);二氢化动物脂二甲基氯化铵;二氢化动物脂二甲基甲基硫酸铵;二硬脂基二甲基氯化铵;二油基二甲基氯化铵;二棕榈基羟基乙基甲基氯化铵;硬脂基苳基二甲基氯化铵;动物脂三甲基氯化铵;氢化动物脂三甲基氯化铵;C12-14烷基羟基乙基二甲基氯化铵;C12-18烷基二羟基乙基甲基氯化铵;二(硬脂酰氧基乙基)二甲基氯化铵(DSOEDMAC);二(动物脂酰氧基乙基)二甲基氯化铵;二动物脂咪唑啉鎓甲基硫酸盐;1-(2-动物脂基酰氨基乙基)-2-动物脂基咪唑啉鎓甲基硫酸盐)。

[0135] 适合根据本公开使用的第一组季铵化合物(QAC)由式(I)表示:

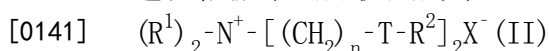


[0137] 其中每个R独立地选自C₁-C₃₅烷基或烯基;R¹表示C₁-C₄烷基、C₂-C₄烯基或C₁-C₄羟基烷基;T通常是O-CO(即,经由其碳原子与R结合的酯基团),但可替代地可以是CO-O(即,经由其氧原子与R结合的酯基团);n是选自1至4的数;m是选自1、2、或3的数;并且X是阴离子抗衡离子,如卤离子或烷基硫酸根,例如,氯离子或甲基硫酸根。具有式(I)的二-酯变体(即,m=2)是优选的并且典型地具有与其相关的单-酯和三-酯类似物。

[0138] 尤其优选的试剂是富含甲基硫酸三乙醇铵的二酯(也称为“TEA酯季铵盐”)的制剂。商业实例包括STEPANTEX®UL85(来自斯泰潘公司(Stepan))、Prapagen™TQL(来自科莱恩公司(Clariant))和Tetranyl™AHT-1(来自花王公司(Kao)) (均为甲基硫酸三乙醇铵的二-[硬化的动物脂酯])、AT-1(甲基硫酸三乙醇铵的二-[动物脂酯])和L5/90(甲基硫酸三乙醇铵的二-[棕榈酯]) (均来自花王公司)、以及 REWOQUAT®WE15(具有衍生自C10-C₂₀和C₁₆-C₁₈不饱和脂肪酸的脂肪酰基残基的甲基硫酸三乙醇铵的二-酯)(来自赢创公司(Evonik))。

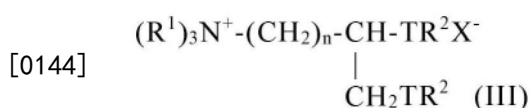
[0139] 还合适的是软季铵活性物质,如STEPANTEX®VK90、STEPANTEX®VT90、SP88(来自斯泰潘公司),Prapagen™TQ(来自科莱恩公司),DEHYQUART®AU-57(来自科宁公司(Cognis)),REWOQUAT®WE18(来自德固赛公司(Degussa)),以及Tetranyl™L190P、Tetranyl™L190 SP和Tetranyl™L190 S(均来自花王公司)。

[0140] 适合根据本公开使用的第二组QAC由式(II)表示:



[0142] 其中每个R¹基团独立地选自C₁-C₄烷基、或C₂-C₄烯基;并且其中每个R²基团独立地选自C₈-C₂₈烷基或烯基;并且n、T和X-如以上所定义。该第二组的优选的材料包括双(2动物脂酰氧基乙基)二甲基氯化铵及其硬化形式。

[0143] 适合根据本公开使用的第三组QAC由式(III)表示:



[0145] 其中每个R¹基团独立地选自C₁-C₄烷基、羟基烷基或C₂-C₄烯基;并且其中每个R²基团独立地选自C₈-C₂₈烷基或烯基;并且其中n、T和X如以上所定义。该第二组的优选材料包括

1,2双[动物脂酰氧基]-3-三甲基铵丙烷氯化物、1,2双[硬化的动物脂酰氧基]-3-三甲基铵丙烷氯化物、1,2-双[油酰氧基]-3-三甲基铵丙烷氯化物和1,2双[硬脂酰氧基]-3-三甲基铵丙烷氯化物。此类材料在US 4,137,180(利华兄弟公司(Lever Brothers))中进行了描述。优选地,这些材料还包含一定量的相应的单-酯。

[0146] 助柔软剂.助柔软剂(Co-softener)(也称为助柔软剂(co-softener))和脂肪络合剂可以用于本公开的织物调理剂组合物中。当使用时,它们典型地以基于组合物的总重量0.1%至20%并且特别地0.1%至5%存在。优选的助柔软剂包括脂肪醇、脂肪酯和脂肪N-氧化物。可以使用的脂肪酯包括脂肪单酯如单硬脂酸甘油酯、脂肪糖酯如WO 01/46361(联合利华公司(Unilever))所公开的那些。

[0147] 在一些实施例中,本公开的组合物可以包含共活性物质。尤其合适的脂肪络合剂包括脂肪醇和脂肪酸。在这些中,脂肪醇是最优选的。不受理论约束,据信脂肪络合材料通过与织物调理剂材料的单-酯组分络合来改善组合物的粘度特征,从而提供具有相对较高水平的二-酯和三-酯连接的组分的组合物。二-酯和三-酯连接的组分更稳定并且不会像单-酯组分那样不利地影响初始粘度。还据信,在包含基于TEA的季铵材料的组合物中存在的较高水平的单-酯连接的组分可能通过空缺絮凝作用(depletion flocculation)而使组合物不稳定。通过使用共活性材料与单-酯连接的组分络合,空缺絮凝作用得到显著减少。换句话说,如在一些实施例中由本公开所要求的,增加水平的共活性物质“中和”季铵材料的单-酯连接的组分。这种由单-酯和脂肪醇原位生成的二-酯也改善了组合物的软化。

[0148] 硅酮.在一些实施例中,本公开的组合物可以进一步含有基于硅酮的织物软化剂。优选地,织物软化硅酮是聚二甲基硅氧烷。织物软化硅酮包括但不限于1)非官能化硅酮,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)或烷基(或烷氧基)官能化硅酮;2)具有一种或多种不同类型的官能团如氨基、苯基、聚醚、丙烯酸酯、氢化硅、羧酸、季铵化氮等的官能化的硅酮或共聚物。合适的硅酮可以选自聚二烷基硅氧烷、优选地聚二甲基硅氧烷、更优选地氨基官能化的硅酮;阴离子硅酮和羧基官能化的硅酮。还可以使用的氨基硅酮,例如,来自CHT公司的Arristan 64或来自瓦克公司(Wacker)的Wacker CT45E。

[0149] 就硅酮乳液而言,粒度可以在约1nm至100微米并且优选地约10nm至约10微米的范围内,包括微乳液(<150nm)、标准乳液(约200nm至约500nm)和粗乳液(约1微米至约20微米)。

[0150] 非离子表面活性剂.在一些实施例中,组合物可以进一步包含非离子表面活性剂。典型地,可以出于稳定组合物的目的而包括这些非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂包括环氧乙烷与脂肪醇、脂肪酸和脂肪胺的加成产物。后文所描述的特定类型的烷氧基化材料中的任一种均可以用作非离子表面活性剂。合适的表面活性剂是具有通式(V)的基本上水溶性的表面活性剂: $R-Y-(C_2H_4O)_z-CH_2-CH_2-OH$ (V),其中R选自由以下组成的组:伯、仲和支链的烷基和/或酰基烷基;伯、仲和支链烯基烷基;以及伯、仲和支链烯基取代的酚烷基;具有8至约25个、优选地10至20个(例如,14至18个)碳原子的链长的烷基。在乙氧基化非离子表面活性剂的通式中,Y典型地是: $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)N(R)-$ 或 $-C(O)N(R)R$,其中R具有以上对于式(V)所给出的含义,或可以是氢;并且Z是至少约8、优选地至少约10或11。

[0151] 优选地,非离子表面活性剂具有约7至约20、更优选地10至18(例如,12至16)的HLB。基于椰油链和20个EO基团的GENAPOL® C200(科莱恩公司)是合适的非离子表面活

性剂的实例。如果存在的话,非离子表面活性剂以基于组合物的总重量0.01重量%至10重量%、更优选地0.1重量%至5重量%的量存在。基于椰油链和25个EO基团的**LUTENSOL®**AT25(巴斯夫公司)是合适的非离子表面活性剂的实例。其他合适的表面活性剂包括**RENEX®**36(十三烷醇聚醚-6)(来自禾大公司(Croda));**TERGITOL®**15-S3(来自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.));**Dihydrol LT7**(来自泰国乙氧基化物公司(Thai Ethoxylate ltd));**CREMOPHOR®**C040(来自巴斯夫公司)和**NEODOL®**91-8(来自壳牌公司(Shell))。

[0152] 阳离子多糖。在一些实施例中,组合物可以进一步包含至少一种阳离子多糖。阳离子多糖可以通过对多糖、通常是天然多糖进行化学改性来获得。通过这样的改性,可以将阳离子侧基引入多糖主链中。阳离子多糖不限于:阳离子纤维素及其衍生物、阳离子淀粉及其衍生物、阳离子愈创葡聚糖及其衍生物、阳离子木聚糖及其衍生物、阳离子甘露聚糖及其衍生物、阳离子半乳甘露聚糖及其衍生物,如阳离子瓜耳胶及其衍生物。合适的阳离子纤维素包括包含季铵基团的纤维素醚、阳离子纤维素共聚物或用水溶性季铵单体接枝的纤维素。

[0153] 包含季铵基团的纤维素醚描述于法国专利1,492,597中,并且特别地包括由陶氏公司(Dow)以名称“JR”(JR 400、JR 125、JR 30M)或“LR”(LR 400、LR 30M)销售的聚合物。这些聚合物在CTFA词典中也被定义为已经与被三甲基铵基团取代的环氧化物反应的羟乙基纤维素季铵。合适的阳离子纤维素还包括来自索尔维公司(Solvay)的LR3000 KC。阳离子纤维素共聚物或用水溶性季铵单体接枝的纤维素尤其描述于专利US 4,131,576中,如羟烷基纤维素,例如尤其是用甲基丙烯酰基-乙基三甲基铵、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵或二甲基-二烯丙基铵盐接枝的羟甲基-、羟乙基-或羟丙基纤维素。

[0154] 与该定义相对应的商业产品更特别地是由阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel)以名称**CELQUAT®**L 200和**CELQUAT®**H 100销售的产品。适用于本公开的阳离子淀粉包括以**POLYGELO®**销售的产品(来自西格玛公司(Sigma)的阳离子淀粉),以**SOFTGEL®**、**AMYLOFAX®**和**SOLVITOSE®**销售的产品(来自艾维贝公司(Avebe)的阳离子淀粉),来自国民淀粉公司(National Starch)的CAT0。合适的阳离子半乳甘露聚糖可以是衍生自葫芦巴胶、魔芋胶、塔拉胶、肉桂胶或瓜耳胶的那些。

[0155] 在一些实施例中,本公开的阳离子多糖可以具有在100,000道尔顿与3,500,000道尔顿之间、优选地在100,000道尔顿与1,500,000道尔顿之间、更优选地在100,000道尔顿与1,000,000道尔顿之间的平均分子量(Mw)。

[0156] 在一些实施例中,本公开的织物调理剂组合物优选地包含基于组合物的总重量0.01wt%至2wt%的阳离子多糖。更优选地,基于组合物的总重量0.025wt%至1wt%的阳离子多糖。最优选地,基于组合物的总重量0.04wt%至0.8wt%的阳离子多糖。在本申请的上下文中,术语阳离子多糖(如阳离子瓜耳胶)的“取代度(DS)”是取代的羟基的平均数目/糖单元。DS尤其可以表示羧甲基的数目/糖单元。DS可以通过滴定确定。

[0157] 阳离子多糖的DS优选地在0.01至1、更优选地0.05至1、最优选地0.05至0.2的范围内。在本申请的上下文中,阳离子多糖(如阳离子瓜耳胶)的“电荷密度(CD)”意指聚合物所包含的单体单元上正电荷数目与所述单体单元的分子量的比率。阳离子多糖(如阳离子瓜耳胶)的CD优选地在0.1至3(meq/gm)、更优选地0.1至2(meq/gm)、最优选地0.1至1(meq/gm)

的范围内。

[0158] 非离子多糖. 在一些实施例中, 织物调理剂组合物可以进一步包含至少一种非离子多糖。非离子多糖可以是改性的非离子多糖或非改性的非离子多糖。改性的非离子多糖可以包括羟烷基化和/或酯化。在本公开的上下文中, 非离子多糖的改性水平可以通过摩尔取代度 (MS) 来表征, 其意指取代基 (如羟丙基) 的平均摩尔数/摩尔的单糖单元。MS 可以通过 Zeisel-GC 法确定, 尤其是基于以下文献参考: Hodges 等人 (1979) Anal. Chem. [分析化学] 51 (13)。优选地, 改性的非离子多糖的 MS 在 0 至 3、更优选地 0.1 至 3 并且最优选地 0.1 至 2 的范围内。

[0159] 在一些实施例中, 本公开的非离子多糖可以尤其选自葡聚糖、改性或非改性淀粉 (如衍生自例如谷物 (例如小麦、玉米或稻)、蔬菜 (例如黄豌豆) 和块茎 (例如马铃薯或木薯) 的那些)、直链淀粉、支链淀粉、糖原、右旋糖酐、纤维素及其衍生物 (甲基纤维素、羟烷基纤维素、乙基羟乙基纤维素)、甘露聚糖、木聚糖、木质素、阿拉伯聚糖、半乳聚糖、聚半乳糖醛酸 (galacturonan)、甲壳质、壳聚糖、葡萄糖醛酸木聚糖、阿拉伯糖基木聚糖、木葡聚糖、葡甘露聚糖、果胶酸和果胶、阿拉伯半乳聚糖、角叉菜胶、琼脂、阿拉伯胶、黄蓍胶、茄替胶、刺梧桐树胶、角豆胶、半乳甘露聚糖如瓜耳胶及其非离子衍生物 (羟丙基瓜耳胶) 及其混合物。

[0160] 这些纤维素之中尤其可以使用的是羟乙基纤维素和羟丙基纤维素。合适的非限制性实例包括由亚跨龙公司 (Aqualon) 以商品名 KLUCEL®EF、KLUCEL®H、KLUCEL®LHF、KLUCEL®MF 和 KLUCEL®G 销售的产品, 以及由爱美高公司 (Amerchol) 以商品名 CELLOSIZ®Polymer PCG-10 销售的产品, 以及由亚什兰公司 (Ashland) 以商品名 HEC、HPMC K200、HPMC K35M 销售的产品。

[0161] 在一些实施例中, 本公开的织物调理剂组合物优选地包含基于组合物的总重量 0.01wt% 至 2wt% 的非离子多糖。更优选地, 基于组合物的总重量 0.025wt% 至 1wt% 的非离子多糖。最优选地, 基于组合物的总重量 0.04wt% 至 0.8wt% 的非离子多糖。优选地, 织物调理剂组合物包含 0.02wt% 至 4wt%、更优选地 0.05wt% 至 2wt% 并且最优选地 0.08wt% 至 1.6wt% 的组合重量的阳离子多糖和非离子多糖。优选地, 组合物中阳离子多糖的重量与组合物中非离子多糖的重量的比率在 1:10 与 10:1 之间、更优选地在 1:3 与 3:1 之间。

[0162] 在优选的实施例中, 将阳离子多糖和非离子多糖在添加到织物调理剂组合物之前进行混合。优选地, 将混合物制备为在水中的悬浮液。优选地, 组合物中季铵化合物的重量与组合物中阳离子多糖和非离子多糖的总重量的比率在 100:1 与 2:1 之间、更优选地在 30:1 与 5:1 之间。

[0163] 水. 在一些实施例中, 本公开的织物调理剂组合物包含水。这些组合物是适用于洗衣过程中的漂洗添加的软化组合物。这些组合物是可倾倒液体。这些液体组合物具有范围为约 2.0 至约 7、优选地约 2 至约 4、更优选地约 2.5 至约 3.5 的 pH。这些组合物还可以含有 pH 调节剂, 优选地盐酸、乳酸或氢氧化钠。该组合物优选地是包含水相的即用型液体。水相可以包含水溶性物质, 如矿物盐或短链 (C_1 - C_4) 醇。该组合物优选地用于家庭纺织品洗涤操作的漂洗循环中, 其中, 可以将其以未稀释状态直接添加到洗衣机中, 例如, 通过分配器抽屉, 或者对于顶部装载型洗衣机, 直接添加到桶中。这些组合物还可以用于家用手洗洗衣操作。

[0164] 织物调理剂组合物典型地可以通过将包含织物软化剂的熔体与水相合并来制备。可以将聚合物与水相合并, 或者可以在熔体和水相合并之后将其后计量加入到组合物中。

优选的制备方法如下:

[0165] 1.将水加热至约40°C至50°C、优选地高于45°C。

[0166] 2.将流变改性剂缓慢添加至水中,优选地在搅拌下在约1分钟内。

[0167] 3.充分混合,优选地1至10分钟。

[0168] 4.添加任何次要成分,如消泡剂、螯合剂和防腐剂。

[0169] 5.将软化活性物质和可选的脂肪醇一起熔融以形成共熔体。

[0170] 6.将共熔体添加至加热的水中。

[0171] 7.如果需要的话,添加酸至优选的pH。

[0172] 8.添加染料和香精。

[0173] 9.冷却。

[0174] B) 液体餐具洗涤剂,如在US 6,069,122和US 5,990,065中所描述的那些。

[0175] C) 自动餐具洗涤剂,如在US 6,020,294、US 6,017,871、US 5,968,881、US 5,962,386、US 5,939,373、US 5,914,307、US 5,902,781、US 5,705,464、US 5,703,034、US 5,703,030、US 5,679,630、US 5,597,936、US 5,581,005、US 5,559,261、US 4,515,705、US 5,169,552和US 4,714,562中所描述的那些。

[0176] D) 多用途清洁剂,包括桶可稀释清洁剂和卫生间清洁剂、浴室清洁剂、浴巾、地毯除臭剂、蜡烛(例如,香薰蜡烛)、房间除臭剂、地板清洁剂、消毒剂、窗户清洁剂、垃圾袋/垃圾桶内衬、空气清新剂(例如,房间除臭剂、汽车除臭剂、喷雾、香精油空气清新剂、自动喷雾空气清新剂和中和凝胶珠)、吸湿剂、家庭装置(例如,纸巾和一次性擦拭物)以及樟脑丸/诱捕剂/饼(moth ball/trap/cake)。

[0177] E) 个人护理产品:化妆品或药物制剂。更具体地,个人清洁剂(例如,条皂、沐浴露和沐浴凝胶)、沐浴用调理剂(in-shower conditioner)、防晒剂(例如,喷雾、润肤乳和棒(stick))、驱昆虫剂、手部消毒剂、抗炎剂(例如,膏、软膏剂和喷雾)、抗菌剂(例如,软膏剂和乳膏剂)、感知剂(sensate)、除臭剂和止汗剂(包括气溶胶、泵喷雾剂和基于蜡的)、润肤乳、爽身粉和爽足粉、香体喷雾或身体喷雾、剃须乳膏和男性美容产品、浸浴用品、去角质磨砂膏。

[0178] F) 头发护理产品。更具体地,洗发剂(液体和干粉)、头发调理剂(例如,洗去型调理剂、免洗型调理剂、和清洁型调理剂)、护发素、头发清新剂、头发香精、头发拉直产品、头发定型产品、头发固定剂和造型助剂、梳发膏、发蜡、发泡、发胶、非气溶胶泵喷雾剂、头发漂白剂、染料和着色剂、烫发剂、和头发擦拭物。

[0179] 在特别的方面,本公开的核-壳微胶囊浆料用于改善织物的清新感。因此,在某些方面,本公开的微胶囊包含在具有2至4的pH、优选地2.5至3.5的pH的织物调理剂或柔软剂中。

[0180] 许多方面和实施例已在上文中描述并且仅是示例性的且非限制性的。在阅读本说明书后,技术人员应理解,在不背离本发明的范围的情况下,其他方面和实施例是可能的。

[0181] 实例

[0182] 提供以下非限制性实例以进一步说明本发明,但不应被解释为对本发明的限制,因为在不背离本发明精神或范围的情况下,本发明的许多变体是可能的。

[0183] 概述

[0184] 除非另有说明,否则Magnitude是从纽约(NY)的美国国际香精香料公司可商购的香料;Zazu是从纽约的美国国际香精香料公司可商购的香料;Mermaid是从纽约的美国国际香精香料公司可商购的香料;实例中使用的辛癸酸甘油三酯是以商品名NEOBEE[®]M-5来自伊利诺伊州芝加哥(Chicago, IL)的斯泰潘公司的商业产品;并且实例中使用的多异氰酸酯是以商品名TAKENATE[®]D-110N来自日本的三井化学株式会社的商业产品。本领域的普通技术人员理解一些多异氰酸酯商业产品是多异氰酸酯在溶剂中的溶液。本公开中指示的多异氰酸酯(例如,TAKENATE[®]D-110N)量意指多异氰酸酯本身的量,即,不包括溶剂的量。

[0185] 实例1:明胶预聚物微胶囊

[0186] 油相是通过将Magnitude香料、辛癸酸甘油三酯(NEOBEE[®]M-5)和多异氰酸酯(TAKENATE[®]D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下将明胶分散在油相中。在持续混合的同时将油相混合物加热,并且可选地添加1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)以催化预聚物形成,反应时间和温度指示于表3-6中。单独制备阿拉伯胶的水溶液,并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40°C下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至3.5。制备含有蔗糖和高碘酸钠的混合物的交联水溶液并在室温下搅拌30分钟。然后将交联水溶液添加到乳液,并在40°C下保持搅拌4小时。所得微胶囊浆料被指定为微胶囊1-14。

[0187] 表3

微胶囊组分	微胶囊(%) ¹		
	1	2	3
水	82%	82%	82%
阿拉伯胶	2.0%	2.0%	2.0%
明胶	1.5%	1.5%	1.5%
Magnitude 香料	10%	10%	10%
NEOBEE [®] M-5	2.5%	2.5%	2.5%
[0188] TAKENATE [®] D-110N	0.25%	0.25%	0.25%
柠檬酸	0.30%	0.30%	0.30%
蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%
高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%
DABCO	0.015%	0.015%	0.015%
预聚物形成 ²			
温度(°C)	60°C	60°C	60°C
反应时间(分钟)	10	30	60

[0189] ¹百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0190] ²用于形成异氰酸酯官能化预聚物的反应温度和时间。

[0191] 表4

微胶囊组分	微胶囊 (%) ¹		
	4	5	6
水	82%	82%	82%
阿拉伯胶	2.0%	2.0%	2.0%
明胶	1.5%	1.5%	1.5%
Magnitude 香料	10%	10%	10%
NEOBEE [®] M-5	2.5%	2.5%	2.5%
[0192] TAKENATE [®] D-110N	0.25%	0.25%	0.25%
柠檬酸	0.30%	0.30%	0.30%
蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%
高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%
DABCO	0.015%	0.015%	0.015%
预聚物形成 ³			
温度 (°C)	RT ²	RT ²	RT ²
反应时间 (分钟)	10	30	60

[0193] ¹百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0194] ²RT, 室温。

[0195] ³用于形成异氰酸酯官能化预聚物的反应温度和时间。

[0196] 表5

微胶囊组分	微胶囊 (%) ¹			
	7	8	9	10
水	82%	82%	82%	82%
阿拉伯胶	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
明胶	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
[0197] Magnitude 香料	10%	10%	10%	10%
NEOBEE [®] M-5	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%
TAKENATE [®] D-110N	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
柠檬酸	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%

[0198]

蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
DABCO	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
预聚物形成 ³				
温度 (°C)	60°C	60°C	RT ²	RT ²
反应时间 (分钟)	10	60	10	60

[0199] ¹百分比均基于微胶囊浆料的总重量。[0200] ²RT, 室温。[0201] ³用于形成异氰酸酯官能化预聚物的反应温度和时间。

[0202] 表6

[0203]

微胶囊组分	微胶囊 (%) ¹			
	11	12	13	14
水	82%	82%	82%	82%
阿拉伯胶	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
明胶	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
Magnitude 香料	10%	10%	10%	10%
NEOBEE® M-5	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%
TAKENATE® D-110N	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%
柠檬酸	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
DABCO	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
预聚物形成 ³				
温度 (°C)	60°C	60°C	RT ²	RT ²
反应时间 (分钟)	10	60	10	60

[0204] ¹百分比均基于微胶囊浆料的总重量。[0205] ²RT, 室温。[0206] ³用于形成异氰酸酯官能化预聚物的反应温度和时间。

[0207] 获得了微胶囊浆料1-14的包封效率 (EE), 并呈现在表7中。

[0208] 表7

[0209]

微胶囊	EE
1	99%

2	99%
3	86%
4	99%
5	99%
6	99%
7	75%
8	18%
9	99%
10	20%
11	99%
12	99%
13	99%
14	99%

[0210] 实例2:明胶和多异氰酸酯在油相中转化以形成预聚物

[0211] 油相是通过将苯甲酸苄基酯和多异氰酸酯 (TAKENATE®D-110N) 混合来制备的。随后在持续混合下将明胶分散在油相中。在持续混合的同时将油相混合物加热,并可选地添加DABCO以催化预聚物形成,反应时间和温度指示于表8a-8c中。形成的预聚物在表8a-8c中被指定为预聚物1-14。类似地,在表8a中示出的预聚物1A-3A的反应时间和温度下制备了三种附加的预聚物样品。形成的三种附加的预聚物在表8a中被指定为预聚物1A-3A。在预聚物1A-3A中,省略了明胶以证明预聚物1-14中多异氰酸酯转化主要是由于明胶的存在。在预聚物1-14和1A-3A的预聚物制备结束时,取50mg每种油相反应混合物的等分试样并用7.9g甲醇淬灭。然后通过液相色谱法 (LC) 分析这些淬灭的反应混合物样品的氨基甲酸甲酯加合物,以确定反应混合物中多异氰酸酯的残留量。预聚物1-14和1A-3A中的多异氰酸酯转化率呈现在表8d中。

[0212] 表8a

反应混合物	预聚物 (%) ¹					
	1	2	3	1A	2A	3A
明胶	12.5%	12.5%	12.5%	0.0%	0.0%	0.0%
苯甲酸苄基酯	85.3%	85.3%	85.3%	85.3%	85.3%	85.3%
TAKENATE® D-110N	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%
DABCO	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
反应条件						
温度 (°C)	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C
反应时间 (分钟)	10	30	60	10	30	60

[0214] ¹百分比均基于反应混合物的总重量。

[0215] 表8b

反应混合物	预聚物 (%) ¹					
	4	5	6	7	8	9
明胶	12.5%	12.5%	12.5%	12.4%	12.4%	12.4%
苯甲酸苄基酯	85.3%	85.3%	85.3%	84.7%	84.7%	84.7%
TAKENATE [®] D-110N	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%
DABCO	0.1%	0.1%	0.1%	0.8%	0.8%	0.8%
反应条件						
温度 (°C)	RT ²	RT ²	RT ²	60°C	60°C	RT ²
反应时间 (分钟)	10	30	60	10	60	10

[0217] ¹百分比均基于反应混合物的总重量。[0218] ²RT, 室温。

[0219] 表8c

反应混合物	预聚物 (%) ¹				
	10	11	12	13	14
明胶	12.4%	12.4%	12.4%	12.4%	12.4%
苯甲酸苄基酯	84.7%	84.7%	84.7%	84.7%	84.7%

[0220]

TAKENATE [®] D-110N	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%	2.1%
DABCO	0.8%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
反应条件					
温度 (°C)	RT ²	60°C	60°C	RT ²	RT ²
反应时间 (分钟)	60	10	60	10	60

[0221]

[0222] ¹百分比均基于反应混合物的总重量。[0223] ²RT, 室温。

[0224] 表8d

[0225]

预聚物	多异氰酸酯转化率
1	35%
2	58%
3	66%

1A	0 %
2A	0 %
3A	16 %
4	10 %
5	19 %
6	27 %
7	86 %
8	100 %
9	28 %
10	60 %
11	0 %
12	17 %
13	0 %
14	1 %

[0226] 基于表7-8d中呈现的结果,在预聚物制备期间,EE和多异氰酸酯转化率受反应时间、反应温度和/或催化剂浓度的影响。DABCO对于预聚物的形成是重要的。此外,在没有明胶的情况下多异氰酸酯转化率低的事实验证了预聚物的形成。

[0227] 实例3:明胶对比微胶囊15

[0228] 在该实例中,如实例1(微胶囊1)中所描述制备微胶囊浆料,不同之处在于在没有明胶的情况下制备油相,并且单独地在60℃下制备含有阿拉伯胶和明胶的水溶液,并且随后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。制备的微胶囊浆料被指定为对比微胶囊15。

[0229] 实例4:明胶对比微胶囊16

[0230] 在该实例中,如实例1(微胶囊1)中所描述制备微胶囊浆料,不同之处在于在没有明胶和多异氰酸酯的情况下制备油相,该实例中不使用多异氰酸酯,并且单独地在60℃下制备含有阿拉伯胶和明胶的水溶液,并且随后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。制备的微胶囊浆料被指定为对比微胶囊16。

[0231] 实例5:微胶囊pH稳定性

[0232] 使用10%NaOH将实例1(微胶囊1)和实例3(对比微胶囊15)中制备的微胶囊浆料的pH分别调节至pH 3.5、5和大于10,并使用Motic BA310显微镜监测微胶囊稳定性。显微镜研究的结果指示微胶囊1的微胶囊壁在pH 3.5、5和>10下是稳定的。相比之下,对比微胶囊15的微胶囊壁在pH 5和>10下溶解。

[0233] 实例6:预聚物形成的验证

[0234] 在该实例中,重复实例2的方法以制备预聚物1。在预聚物1的预聚物制备结束时,取50mg油相反应混合物的等分试样,并溶解在二甲亚砜/氯化锂溶液中,并通过多角度光散射与尺寸排除色谱法联用(SEC-MALS)进行分析以确定摩尔质量。为了对比,还将明胶(与用于制备预聚物1的明胶相同)溶解并在相同条件下分析。该分析的结果(表9)指示预聚物1与明胶相比具有更高的分子量和更大的尺寸,这证明形成了异氰酸酯官能化预聚物(明胶与多异氰酸酯共价键合)。

[0235] 表9

[0236]	样品	Mw (kDa) ¹	Mz (kDa) ²	PD (Mw/Mn) ³	rz (nm) ⁴
	预聚物	359	1520	6.3	24
	明胶	171	401	2.2	14

[0237] ¹Mw, 重均分子量。

[0238] ²Mz, z-均分子量。

[0239] ³PD, 多分散性。Mn是数均分子量。

[0240] ⁴rz, 均方根半径的z-平均值。

[0241] 实例7: 高度交联的微胶囊壁的验证

[0242] 将根据实例1(微胶囊1)、实例3(对比微胶囊15)、和实例4(对比微胶囊16)制备的微胶囊分别用水洗涤3次以去除任何残留的未反应的材料。然后将微胶囊冷冻干燥以去除过量的水, 并且然后用甲醇提取多次, 直到标准气相色谱(GC)分析指示微胶囊中的残留香料小于2%。然后将微胶囊样品干燥并使用SEC-MALS进行分析(在相同重量百分比的干燥材料下)以确定摩尔质量和交联度。该分析的结果(表10)证明, 与对比微胶囊15和16中微胶囊壁的分子量和尺寸相比, 微胶囊1中的微胶囊壁具有显著更高的分子量(Mw、Mz)和显著更大的尺寸(rz)。

[0243] PD是指“多分散性”并且表征给定聚合物样品的分子量分布。PD被定义为 M_w/M_n , 其是聚合物的重均分子量(M_w)除以数均分子量(M_n)。当PD是1时, 样品中的聚合物是单分散的(即, 所有聚合物具有一致的链长和分子量)。PD值大于1意指样品中的聚合物是多分散的(即, 聚合物具有不均匀的链长和分子量)。PD值越大, 样品中的聚合物越分散。该分析的结果(表10)证明, 与对比微胶囊15和16中的微胶囊壁相比, 微胶囊1中的微胶囊壁具有显著更高分子量的聚合物和显著更高的多分散性, 此指示更高的交联度。

[0244] 表10

	Mw (kDa)¹	Mz (kDa)²	PD (M_w/M_n)³	rz (nm)⁴
[0245] 微胶囊 1	1218	6551	3.929	38.1
对比微胶囊 15	435	1075	2.332	15
对比微胶囊 16	419	1104	2.273	17

[0246] ¹Mw, 重均分子量。

[0247] ²Mz, z-均分子量。

[0248] ³PD, 多分散性。Mn是数均分子量。

[0249] ⁴rz, 均方根半径的z-平均值。

[0250] 光散射色谱法是颗粒的浓度和质量的测量。阿拉伯胶和明胶在66分钟与86分钟之间洗脱, 并显示为特征峰(signature peak)。值得注意地, 根据实例3(对比微胶囊15)和实例4(对比微胶囊16)制备的微胶囊壁具有最小的差异, 指示阿拉伯胶或明胶几乎没有交联或摩尔质量的增加。相比之下, 根据实例1(微胶囊1)制备的微胶囊壁显示阿拉伯胶和明胶两者的峰强度显著增加, 指示阿拉伯胶和明胶两者的摩尔质量显著增加。此外, 阿拉伯胶和明胶两者的峰均向左位移, 也指示摩尔质量的增加, 如表10中所反映的。微胶囊1中微胶囊

壁的摩尔质量和尺寸所产生的增加反映了明胶预聚物和阿拉伯胶的更高的交联度。

[0251] 实例8:微胶囊的生物降解

[0252] 将根据实例1(微胶囊1)和实例3以及4(对比微胶囊15和16)制备的微胶囊进行洗涤,冷冻干燥并如上文在实例7中所描述进行提取,并通过OECD301F进行评估。微胶囊1(根据本公开的胶囊)中的微胶囊经确定在60天内具有75%的生物降解率。对比微胶囊15和16(不在本公开的范围内)中的微胶囊的生物降解率在60天内超过60%。通过分析胶囊壁,还观察到微胶囊1中的微胶囊不含有可生物降解的和不可生物降解的材料共混物。相比之下,观察到对比微胶囊15中的微胶囊含有可生物降解的和不可生物降解的材料共混物。虽然对比微胶囊16(其仅为明胶凝聚层而没有多异氰酸酯)中的微胶囊可能是可生物降解的,但观察到它缺乏性能、稳定性和/或化学交联。

[0253] 实例9:明胶预聚物与藻酸盐微胶囊17-24

[0254] 油相是通过将Magnitude香料(表11中指示的量)、辛癸酸甘油三酯(表11中指示的量,NEOBEE®M-5)和多异氰酸酯(表11中指示的量,Takenate®D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下,将明胶(表11中指示的量,从爱荷华州萨金特布拉夫(Sergeant Bluff, IA)的嘉利达美国公司(Gelita USA Inc.)可商购)分散在油相中。在持续混合的同时,将油相混合物加热,并添加1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO,表11中指示的量),并在60°C下加热10min。单独制备明胶(表11中指示的量)的水溶液,并在6000rpm下与油相乳化3min以形成乳液。然后在将乳液在40°C下保持搅动(300RPM)的同时,将藻酸盐(表11中指示的量,从纽约的美国国际香精香料公司可商购)的水溶液添加到乳液。在使乳液在40°C下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸(表11中指示的量)将pH逐渐调节至4.4。制备含有蔗糖(表11中指示的量)和高碘酸钠(表11中指示的量)的混合物的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30min(分钟)。然后将第一交联水溶液添加到乳液。将乳液的搅拌在40°C下保持4hr(小时)以固化,并且将乳液冷却回室温以提供微胶囊17。

[0255] 用与微胶囊17相同的方法单独制备微胶囊18,不同之处在于用另外的pH调节的方法步骤制备微胶囊,即,在固化后,用浓HCl或50%柠檬酸将微胶囊浆料的pH向下调节至pH 3以提供微胶囊18。

[0256] 用与微胶囊18相同的方法单独制备微胶囊19,不同之处在于在固化后且在将微胶囊浆料的pH向下调节至pH 3后,将硝酸钙水溶液(表11中指示的量)添加到乳液作为第二交联溶液,并将所得乳液在室温下再搅拌30min以提供微胶囊19。

[0257] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊20,不同之处在于在制备明胶的水溶液并在6000rpm下与油相乳化3min以形成乳液时,水溶液还包含阿拉伯胶(表11中指示的量)。

[0258] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊21,不同之处在于将聚苯乙烯磺酸钠(表11中指示的量,以商品名Flexan®II,荷兰(Netherlands)的诺力昂公司(Nouryon)可商购)作为乳化剂与要与油相乳化的明胶水溶液一起添加。

[0259] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊22,不同之处在于使用转谷氨酰胺酶(表11中指示的量,从纽约的美国国际香精香料公司可商购)代替第一交联水溶液。

[0260] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊23,不同之处在于在使乳液在40°C下搅拌1小时后但在使用50%柠檬酸将pH逐渐调节至4.4之前,添加第一交联水溶液。

[0261] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊24,不同之处在于在添加第一交联水溶

液之前将温度升高到65°C至75°C的范围。

[0262] 用与微胶囊19相同的方法单独制备微胶囊62,不同之处在于在使用50%柠檬酸将pH逐渐调节至4.4后,使乳液在40°C下固化3hr,然后使用转谷氨酰胺酶(表11中指示的量)代替第一交联水溶液,随后在40°C下进一步再固化1小时,然后将乳液冷却至室温,并将单宁酸(表11中指示的量)作为第二交联剂之一添加到乳液,并且然后将乳液的pH调节至3.5,然后添加硝酸钙水溶液。

[0263] 用与微胶囊62相同的方法单独制备微胶囊63,不同之处在于不使用转谷氨酰胺酶(也不使用第一交联水溶液)。

[0264] 表11.

[0265]

微胶囊	17	18	19	20	21	22	23	24	62	63
水	72.8%	72.72%	72.5%	72.5%	72.5%	73.35%	72.5%	72.5%	72.60%	73.35%
明胶(在水相中)	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%	0.75%
明胶(在油相中)	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.50%	1.50%
Magnitude香料	18%	18%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%
Neobee M-5	4.5%	4.5%	4.25%	4.25%	4.25%	4.25%	4.25%	4.25%	4.25%	4.25%
Takenate D-110N	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	0.38%	0.25%	0.25%	0.38%	0.25%
柠檬酸	0.34%	0.33%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%	0.13%
藻酸盐	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	无	1.0%	1.0%	无	无
高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	无	0.10%	0.10%	无	无
DABCO	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
HCl (调节 pH 至 3)	无	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%	0.08%
硝酸钙四水合物	无	无	1.67%	1.67%	1.67%	1.67%	1.67%	1.67%	1.67%	1.67%

[0266]

阿拉伯胶	无	无	无	0.25%	无	无	无	无	无	无
Flexan® II	无	无	无	无	0.25%	无	无	无	无	无
Tgase	无	无	无	无	无	0.25%	无	无	0.5%	无
单宁酸	无	无	无	无	无	无	无	无	0.25%	0.25%
EE	99.4%	99.4%	99.4%	99.4%	99%	99.4%	99.4%	99.4%	99.4%	99.4%

[0267] 注释：(1) 百分比 (除了EE之外) 均基于微胶囊浆料 (即, 乳液) 的总重量。(2) Tgase 是转谷氨酰胺酶。

[0268] 实例10: 明胶预聚物与戊二醛微胶囊25.

[0269] 油相是通过将Magnitude香料 (18%)、辛癸酸甘油三酯 (4.5%, **NEOBEE**®M-5) 和多异氰酸酯 (0.25%, **TAKENATE**®D-110N) 混合来制备的。随后在持续混合下, 将明胶 (1.5%, 从爱荷华州萨金特布拉夫的嘉利达美国公司可商购) 分散在油相中。在持续混合的同时, 将油相混合物加热, 并且添加1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (0.015%, DABCO) 以催化预聚物形成, 反应时间和温度如表3中针对微胶囊1所指示。单独制备阿拉伯胶 (1.5%) 的水溶液, 并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40°C下搅拌1小时后, 使用柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至3.5。制备含有蔗糖和高碘酸钠的混合物的第一交联溶液并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联溶液添加到乳液, 随后添加戊二醛 (0.025%, 第二交联剂, 从西格玛公司可商购), 并将所得乳液在40°C下搅拌4小时。然后将微胶囊浆料冷却并在室温下搅拌过夜以提供微胶囊25。实例10中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料 (即, 微胶囊25) 的总重量。实例10中使用的柠檬酸是50%水溶液。

[0270] 实例11: 壳聚糖预聚物微胶囊26

[0271] 油相是通过将Magnitude香料 (10.0%)、辛癸酸甘油三酯 (2.5%, **NEOBEE**®M-5) 和多异氰酸酯 (0.25%, **TAKENATE**®D-110N) 混合来制备的。在持续混合下, 将壳聚糖 (1.5%, 可从英国科舍姆 (Corsham, UK) 的格伦瑟姆生命科学公司 (Glentham Life Sciences) 获得) 分散在油相中。在持续混合下将油相混合物加热到60°C, 并添加DABCO (0.015%) 以催化反应10min。单独制备阿拉伯胶 (2.0%) 与乙酸 (2.0%) 的水溶液。将水溶液和油相混合, 并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40°C下搅拌1小时, 然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.5。制备由蔗糖 (1.0%) 和高碘酸钠 (0.1%) 组成的第一交联水溶液, 并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液, 并在40°C下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料 (即, 微胶囊26)。实例11中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料 (即, 微胶囊26) 的总重量。

[0272] 实例12: 壳聚糖预聚物与单宁酸微胶囊27-30

[0273] 油相是通过将Magnitude香料 (18.0%)、辛癸酸甘油三酯 (4.5%, **NEOBEE**®M-5) 和多异氰酸酯 (0.50%, **TAKENATE**®D-110N) 混合来制备的。在持续混合下, 将壳聚糖 (表12中指示的量, 可从比利时埃斯塔勒 (Herstal, Belgium) 的奇多酶公司 (KitoZyme) 获得) 分散在油相中。在持续混合下, 将油相混合物加热到60°C, 并添加DABCO (0.015%) 以催化反应10min。单独制备含有阿拉伯胶 (表12中指示的量) 和乙酸 (1.0%) 的水溶液。将水溶液和油相混合, 并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40°C下搅拌1小时, 然后使用5%氢

氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸(第二交联剂,表12中指示的量,以商品名**Tanal 02®**销售)添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时(即,固化)以提供微胶囊浆料(即,分别是微胶囊27-30)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例12中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0274] 表12

[0275]	微胶囊	27	28	29	30
	水	67.9%	67.9%	67.9%	67.9%
	阿拉伯胶	3.0%	3.0%	4.0%	4.0%
	壳聚糖	1.5%	1.5%	2.0%	2.0%
	Magnitude 香料	18%	18%	18%	18%
	Neobee M-5	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
[0276]	Takenate D-110N	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	乙酸	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
	NaOH	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
	蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
	高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
	DABCO	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
	单宁酸	0.25%	1.00%	0.25%	1.00%
	EE	99%	99%	99%	99%

[0277] 注释:(1)EE意指包封效率;(2)百分比(除了EE之外)均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量。

[0278] 实例13:壳聚糖预聚物与其他交联剂微胶囊31-36

[0279] 除了用不同的第二交联剂和某些不同的组分量之外,遵循实例12的方法制备微胶囊31-36,如表13中所示。

[0280] 表13

[0281]	微胶囊	31	32	33	34	35	36
	水	67.9%	67.9%	67.9%	67.9%	67.9%	67.9%
	阿拉伯胶	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	3.0%	4.0%
	壳聚糖	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%	2.0%
	Magnitude 香料	18%	18%	18%	18%	18%	18%
	Neobee M-5	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
	Takenate D-110N	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	乙酸	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
	NaOH	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%	2.0%
	蔗糖	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
	高碘酸钠	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
	DABCO	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
	第二交联剂	戊二醛	戊二醛	乙二醛	Picassian® XL-702	Picassian® XL-732	TEOS
		0.25%	1.00%	0.25%	0.25%	0.25%	1.00%
	EE	99%	48%	99%	99%	99%	85%

[0282] 注释：(1) **Picassian®XL-702**是聚碳化二亚胺；(2) EE意指包封效率；(3) 百分比(除了EE之外)均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量；(4) TEOS是四乙氧基硅烷。

[0283] 实例14:没有催化剂的壳聚糖预聚物微胶囊37

[0284] 油相是通过将Magnitude香料(18.0%)、辛癸酸甘油三酯(4.5%, **NEOBEE®M-5**)和多异氰酸酯(0.50%, **TAKENATE®D-110N**)混合来制备的。在持续混合下,将壳聚糖(2.0%,可从比利时埃斯塔勒的奇多酶公司获得)分散在油相中。在持续混合20min的同时,将油相混合物加热到60℃。单独制备含有阿拉伯胶(4.0%)和乙酸(1.0%)的水溶液。将水溶液和油相混合,并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40℃下搅拌1小时,然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸(第二交联剂,0.25%,以商品名**Tanal 02®**销售)添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料(即,微胶囊37)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例14中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0285] 实例15:壳聚糖预聚物与豌豆蛋白助乳化剂微胶囊38

[0286] 油相是通过将Magnitude香料(18.0%)、辛癸酸甘油三酯(4.5%, **NEOBEE®M-5**)和多异氰酸酯(0.50%, **TAKENATE®D-110N**)混合来制备的。在持续混合下,将壳聚糖(2.0%,可从比利时埃斯塔勒的奇多酶公司获得)分散在油相中。在持续混合下,将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10min。单独制备含有阿拉伯胶(4.0%)、豌豆蛋白(1%,可从纽约的美国国际香精香料公司商购)和乙酸(1.0%)的水溶液。将水溶液和油相混合,并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40℃下搅拌1小

时,然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸(第二交联剂,0.25%,以商品名**Tanal 02®**销售)添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料(即,微胶囊38)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例15中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0287] 实例16:壳聚糖、豌豆蛋白预聚物微胶囊39

[0288] 油相是通过将Magnitude香料(18.0%)、辛癸酸甘油三酯(4.5%,**NEOBEE®M-5**)和多异氰酸酯(0.50%,**TAKENATE®D-110N**)混合来制备的。在持续混合下,将壳聚糖(2.0%,可从比利时埃斯塔勒的奇多酶公司获得)和豌豆蛋白(0.1%,可从纽约的美国国际香精香料公司获得)分散在油相中。在持续混合下,将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10min。单独制备含有阿拉伯胶(4.0%)、豌豆蛋白(0.9%)和乙酸(1.0%)的水溶液。将水溶液和油相混合,并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40℃下搅拌1小时,然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸(0.25%,以商品名**Tanal 02®**销售)添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料(即,微胶囊39)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例16中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0289] 实例17:壳聚糖预聚物与共溶剂乙酸3-甲氧基丁酯微胶囊40

[0290] 油相是通过将Magnitude香料(9.0%)、乙酸3-甲氧基丁酯(5.0%,可从密苏里州圣路易斯市(St.Louis,MO)的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)获得)、多异氰酸酯(0.50%,**TAKENATE®D-110N**)混合来制备的。在持续混合下,将壳聚糖(2.0%,可从比利时埃斯塔勒的奇多酶公司获得)分散在油相中。在持续混合下,将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10min。单独制备含有阿拉伯胶(4.0%)和乙酸(1.0%)的水溶液。将水溶液、油相、附加的Magnitude香料(9.0%)和辛癸酸甘油三酯(4.5%,**NEOBEE®M-5**)混合,并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40℃下搅拌1小时,然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸(0.25%,以商品名**Tanal 02®**销售)添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料(即,微胶囊40)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例17中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0291] 实例18:壳聚糖预聚物与共溶剂苯甲酸苯基乙基酯微胶囊41

[0292] 油相是通过将苯甲酸苯基乙基酯(10.0%,可从纽约的美国国际香精香料公司商购)和多异氰酸酯(0.50%,**TAKENATE®D-110N**)混合来制备的。在持续混合下,将壳聚糖(2.0%,可从比利时埃斯塔勒的奇多酶公司获得)分散在油相中。在持续混合下,将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10min。单独制备含有阿拉伯胶(4.0%)和乙酸(1.0%)的水溶液。将水溶液、油相、Magnitude香料(18.0%)和辛癸酸甘油三酯(4.5%,**NEOBEE®M-5**)混合,并在6000rpm下乳化3分钟以形成乳液。将乳液在40℃下搅拌1小时,然后使用5%氢氧化钠溶液将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备由蔗糖(1.0%)

和高碘酸钠 (0.1%) 组成的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后将单宁酸 (0.25%,以商品名**Tanal 02®**销售) 添加到乳液,并将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时以提供微胶囊浆料 (即,微胶囊41)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例18中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0293] 实例19:具有各种生物聚合物和聚电解质的预聚物微胶囊42-49

[0294] 实例19中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。遵循实例1制备微胶囊42,不同之处在于明胶 (1.5%) 被阳离子瓜耳胶 (1.0%,作为N-HANCE™C261N从特拉华州 (Delaware) 的亚什兰特特种化学品公司 (Ashland Specialty Chemical) 可获得) 替代,并且在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至3.8。

[0295] 遵循实例1制备微胶囊43,不同之处在于明胶 (1.5%) 被阳离子瓜耳胶 (1.5%,具有小于10%的每单体葡聚糖单元取代度) 替代,并在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至2.8。

[0296] 遵循实例1制备微胶囊44,不同之处在于明胶 (1.5%) 被胶原 (10.0%, Biollagen™,可从中国靖江的江山聚源生物技术有限公司 (JLand Biotech Co.Ltd.) 获得) 替代,阿拉伯胶 (2.0%) 被阿拉伯胶 (3.0%) 替代,多异氰酸酯 (0.25%,**TAKENATE®D-110N**) 被多异氰酸酯 (0.50%,**TAKENATE®D-110N**) 替代,并且在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至2.75。

[0297] 遵循实例1制备微胶囊45,不同之处在于明胶 (1.5%) 被阿拉伯胶 (2.0%) 替代,并且阿拉伯胶 (2.0%) 被明胶 (1.5%) 替代。

[0298] 遵循实例1制备微胶囊46,不同之处在于明胶 (1.5%) 被豌豆蛋白 (1.5%,作为**Nutralys®S85XF**从法国的罗盖特公司 (Roquette) 可商购),并且在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至2.0。

[0299] 遵循实例1制备微胶囊47,不同之处在于阿拉伯胶 (2.0%) 被羧甲基纤维素 (2.0%,根据EP 2552968 B1制备,取代度 (DS) 为0.4) 替代,并且在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至4.6。

[0300] 遵循实例1制备微胶囊48,不同之处在于阿拉伯胶 (2.0%) 被羧甲基纤维素 (2.0%,根据EP 2552968 B1制备,取代度 (DS) 为0.2) 替代,并且在使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至4.6。

[0301] 遵循实例1制备微胶囊49,不同之处在于阿拉伯胶 (2.0%) 被果胶 (2.0%,作为**GENU®Pectin**从佐治亚州 (GA) 的斯比凯可公司 (CP Kelco) 可商购) 替代。

[0302] 实例20.微胶囊42-49的包封效率 (EE)

[0303] 分析微胶囊42-49的包封效率并呈现在表14中。

[0304] 表14

[0305]

微胶囊	EE
42	99%
43	99%
44	97%
45	99%

46	75 %
47	98 %
48	99 %
49	85 %

[0306] 以上EE结果证明,异氰酸酯官能化预聚物可以用具有胺(例如, $-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$)和/或羧基($-\text{COOH}$)官能团的生物聚合物形成,如明胶($-\text{NH}_2$)、壳聚糖($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$)、改性瓜耳胶($-\text{OH}$)、改性葡聚糖($-\text{OH}$)、胶原($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$)、蛋白质($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$)、阿拉伯胶($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)、藻酸盐($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)和/或果胶($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)。这样的异氰酸酯官能化预聚物可以用于根据本公开的微胶囊化中。

[0307] 实例21:微胶囊性能

[0308] 为了评估香味特征性能,将测试微胶囊浆料共混入模型织物调理剂基料(19%活性水平)中,如表15中所示。测试微胶囊浆料与微胶囊1相同,只是它的微胶囊包封两种不同的香料Magnitude香料和Mermaid香料。

[0309] 表15

材料	量 (g)
REWOQUAT® WE 18(酯季铵盐; 赢创, 90%在 IPA 中)	23.46
[0310] PROXEL® GLX (1,2-苯并异噻唑啉-3-酮)	0.11
水	76.1
氯化钙 (25%)	0.33

[0311] 注释:IPA意指异丙醇。

[0312] 香料负载为0.1%净油当量(NOE)。由测试微胶囊包封的香精的香味强度是使用欧洲洗衣机(美诺公司(Miele))通过使用公认实验方案进行洗衣实验来评估的。使用毛巾织物用于洗涤实验,并用含有测试微胶囊浆料的模型织物调理剂洗涤。将洗涤的毛巾织物样品从洗衣机取出并挂干过夜。样品由24名受过训练的评委组成的小组在三个不同阶段(摩擦前(pre-rub)、轻柔处理(gentle handling)、和摩擦后(post-rub))进行评估,并以0至30范围内的评分进行评定。

[0313] “摩擦前”是指由小组成员在折叠毛巾之前对毛巾进行评估。“轻柔处理”是指由小组成员将毛巾折叠两次,之后对毛巾进行评估。“摩擦后”是指使用双手用力施加机械力摩擦毛巾至少一次以使测试微胶囊破裂,并且然后评估释放香味的迹象。数值0指示织物没有产生释放香味的迹象,5指示织物仅产生弱强度,并且30指示自测试微胶囊释放的非常强烈的香味。

[0314] 结果指示,与在“摩擦前”和“摩擦后”两个阶段均示出低于4的强度水平的净香料(即,未包封的香料)的测试结果相比,测试微胶囊浆料分别展示了“摩擦前”的7.9和“摩擦后”的13.6的强度水平,示出了优越的性能。

[0315] 实例22:包封的高性能香料组合物

[0316] 高性能香料样品1和2提供于表16中,并且表示包含根据本公开的高性能香料成分的包封的香料的配制品。对比香料样品1也提供于表16中,其表示并不旨在形成本公开的高性能香料的包封的标准香料。香料配制品是通过在室温下将所列成分以表16中所列比例混合而制成。使用的微胶囊是实例1(微胶囊1)和实例3以及4(对比微胶囊15和16)。

[0317] 表16

[0318]

香料成分名称	CAS 号	对比香料 样品 1	高性能香 料样品 1	高性能香料 样品 2
ADOXAL TOCO	141-13-9	14.29	35.00	0.00
ALD AA TRIPLAL TOCO	68039-49-6	28.57	60.00	65.00
ALD C-10 TOCO	112-31-2	0.00	0.00	75.00
ALD C-12 MNA TOCO	110-41-8	0.00	0.00	120.00

[0319]

ALLYL AMYL GLYCOLATE BHT	67634-00-8	28.57	0.00	0.00
MUSK INDENOFURAN	476332-65-7, 647828-16-8	8.57	25.00	6.00
AMBERTONIC	1392325-86-8	0.00	0.00	15.00
CASHMERAN	33704-61-9	0.00	0.00	45.00
CYCLACET	2500-83-6	285.71	75.00	0.00
CYCLAPROP	68912-13-0	142.86	184.50	0.00
CYCLOHEXYL SAL (欧洲申报 化学物质名录)	25485-88-5	0.00	0.00	21.00
DAMASCONE DELTA TOCO	71048-82-3	0.00	0.00	50.00
DIHYDRO TERPINEOL	498-81-7	4.06	0.00	0.00
DIHYDRO TERPINYL ACET	58985-18-5	94.29	0.00	0.00
EUCALYPTOL USP CSM	470-82-6	0.00	0.00	100.00
FRUCTALATE (欧洲申报化学 物质名录)	72903-27-6	0.00	0.00	25.00
GALBANUM OIL LMR ¹	天然油	0.00	0.40	0.50
GALBASCON ALPHA 95 PRG TOCO	56973-85-4	0.00	10.00	4.00
GALBASCON PRG TOCO	56973-85-4, 56973-84-3	22.86	50.00	15.00
香叶醇 980 纯 (GERANIOL 980 PURE)	106-24-1	0.00	0.00	15.00
HERBALIME	8006-64-2	0.00	0.00	40.00
己基肉桂醛 (HEXYL CINN ALD) TBHQ	101-86-0	0.00	5.10	0.00

[0320]

ISO BORNYL ACET	125-12-2	182.86	80.00	50.00
JAVAMOR TT (欧洲申报化学 物质名录)	198404-98-7	0.00	0.00	4.00
MANZANATE	39255-32-8	0.00	0.00	35.00
MELONAL TOCO	106-72-9	0.00	0.00	30.00
二氢茉莉酮酸甲 酯 (METH DH JASMONATE)	24851-98-7	0.00	35.00	0.00
METH IONONE GAMMA "FF" TOCO	127-51-5	0.00	0.00	150.00
甲基紫罗兰酮 (METH IONONE GAMMA A TOCO)	127-51-5	0.00	40.00	0.00
METH PHEN ETH ETHER	3558-60-9	0.00	0.00	3.00
MONTAVERDI (欧洲申报化学 物质名录)	188570-78-7	0.00	0.00	7.50
ORANGE FLOWER ETHER TOCO	14576-08-0	85.71	85.00	0.00
PAMPLEZEST	1465004-85-6	0.00	0.00	15.00
PINO ACETALD TOCO	33885-51-7	0.00	0.00	40.00
ROSYRANE SUPER	60335-71-9	0.00	0.00	30.00
TERPINOLENE PUB TOCO	586-62-9	57.14	130.00	0.00
TETRAHYDRO LINALOOL	78-69-3	22.76	70.00	39.00
TETRAHYDRO LINALYL ACET	68480-08-0	0.00	55.00	0.00

[0321]	TETRAHYDRO MYRCENOL	18479-57-7	21.76	60.00	0.00
	总计		1000	1000	1000

[0322] 实例23:利用包封的高性能香料的香料性能

[0323] 以与实例21类似的方式评估如实例22中所描述的包封的香料组合物的香味特征性能。在洗涤实验中,将包含表16中的包封的香料配制品的织物调理剂(如表15中所示)用于毛巾织物。将毛巾织物与衣物一起洗涤,并由12名受过训练的小组成员如实例21中所描述进行评估。然后将来自感官小组成员的结果进行平均。

[0324] 当与基准包封的香料组合物(即,对比香料样品1)相比时,将包含本公开的高性能香料成分的包封的香料组合物(即,高性能香料样品1和2)添加到织物调理剂基料改善了在摩擦前和轻柔处理阶段的香味强度。该实例证明当使用根据本公开的包封的高性能香料时,可以进一步改善在摩擦前和轻柔处理阶段的香味强度感知。

[0325] 实例24:示例性消费品组合物

[0326] 实例24展示了包含本公开的可生物降解的核-壳微胶囊的各种消费品。表17中示出的组合物A是根据本公开的优质香料组合物的实例。该组合物可以通过将表17中所描述的组分以所示比例进行掺混来制备。

[0327] 表17

[0328]	成分	组合物A(wt % ¹)
	乙醇SD-40	60-80
	微胶囊浆料 ²	2.5-25
	DI水	余量
	总计	100

[0329] ¹wt %相对于组合物的总重量。

[0330] ²包封的香料量取决于相对于0.3%NOE的香料负载量。

[0331] 表18中示出的组合物B是根据本公开的织物调理剂组合物的实例。该组合物可以通过将表18中所描述的组分以所示比例进行掺混来制备。

[0332] 表18

[0333]	成分	组合物B(wt % ¹)
	表15的织物调理剂基料	90
	微胶囊浆料 ²	0.5-3.0
	DI水	余量
	总计	100

[0334] ¹wt %相对于组合物的总重量。

[0335] ²包封的香料量取决于相对于0.2%NOE的香料负载量。

[0336] 表19中示出的组合物C是根据本公开的液体洗涤剂组合物的实例。该组合物可以通过将表19中所描述的组分以所示比例进行掺混来制备。

[0337] 表19

[0338]	成分	组合物C(wt % ¹)
--------	----	--------------------------

Black bull液体衣物洗涤剂	90
微胶囊浆料 ²	0.5-3.0
DI水	余量
总计	100

[0339] ¹wt %相对于组合物的总重量。

[0340] ²包封的香料量取决于相对于0.2%NOE的香料负载量。

[0341] 表20中示出的组合物D是根据本公开的粉状洗涤剂组合物的实例。该组合物可以通过将表20中所描述的组分以所示比例进行掺混来制备。

[0342] 表20

成分	组合物 D (wt% ¹)
线性烷基苯磺酸盐	22
C ₁₂₋₁₄ 二甲基羟乙基氯化铵	0.2
AE3S ³	1
沸石 A	1
1.6R 硅酸盐 (比率为 1.6 : 1 的 SiO ₂ : Na ₂ O)	5
碳酸钠	20
聚丙烯酸酯 Mw 4500	0.6
羧甲基纤维素	0.3
STAINZYME [®] 淀粉酶 (20 mg 活性物质/g)	0.2
蛋白酶 (SAVINASE [®] , 32.89 mg 活性物质/g)	0.1
脂肪酶-LIPEX [®] (18 mg 活性物质/g)	0.07
荧光增白剂	0.06
DTPA (二乙烯三胺五乙酸)	0.8
MgSO ₄	1
过碳酸钠	5.2
TAED (四乙酰乙二胺)	1.2
净香料	0.5
微胶囊浆料 ²	0.5 - 3.0
总计	100

[0345] ¹wt %相对于组合物的总重量。

[0346] ²包封的香料量取决于相对于0.2%NOE的香料负载量。

[0347] ³AE3S是月桂基醚硫酸钠(70%),以商标名Tensagex EOC970B(AE3S)销售。

[0348] 实例25:具有第二交联剂的壳聚糖预聚物微胶囊的评估

[0349] 对比壳聚糖预聚物微胶囊.遵循实例12制备对比壳聚糖预聚物微胶囊1,不同之处在于不添加/使用第二交联剂(单宁酸)。遵循实例12制备对比壳聚糖预聚物微胶囊2,不同之处在于不添加/使用第一交联剂(氧化蔗糖)和第二交联剂(单宁酸)。遵循实例12制备对比壳聚糖预聚物微胶囊3,不同之处在于使用戊二醛(代替氧化蔗糖)作为第一交联剂。

[0350] 包封效率(EE).分析了微胶囊27-35(在实例12和13中制备)和对比壳聚糖预聚物微胶囊1-3的EE,并呈现在表21中。

[0351] 表21

[0352]	微胶囊	EE	游离油
	27	> 99%	< 0.1%
[0353]	28	> 99%	< 0.1%
	29	> 99%	< 0.1%
	30	99%	0.1%
	31	99%	0.1%
	32	48%	9.3%
	33	99%	0.1%
	34	N/A	N/A
	35	N/A	N/A
	对比 1	96%	0.7%
	对比 2	99%	0.1%
	对比 3	67%	5.9%

[0354] 微胶囊pH稳定性.使用50%柠檬酸或10%氢氧化钠,将实例12和13中制备的微胶囊浆料以及在该实例中制备的对比壳聚糖预聚物微胶囊1-3的pH调节至表22中指示的值。使用Motic BA310显微镜监测微胶囊凝聚稳定性。该分析的结果汇总于表22中。

[0355] 表22

[0356]	微胶囊	pH 3	pH 5	pH 10
	27	稳定	稳定	稳定
	28	稳定	稳定	稳定
	29	稳定	稳定	稳定
	30	稳定	稳定	稳定
	31	稳定	稳定	稳定
	32	稳定	稳定	稳定
	33	稳定	稳定	稳定
	对比1	不稳定	稳定	稳定
	对比2	不稳定	稳定	半稳定
	对比3	不稳定	不稳定	不稳定

[0357] 微胶囊高温稳定性.以与实例12和13以及该实例中所描述的相应原始微胶囊相同的方式制备微胶囊29、31、34和35以及对比壳聚糖预聚物微胶囊1,不同之处在于固化是在

70℃下而不是40℃下进行。然后使用10%氢氧化钠调节微胶囊浆料的pH。使用Moptic BA310显微镜监测在表23中指示的条件下的微胶囊凝聚稳定性。该分析的结果汇总于表23中。

[0358] 表23

[0359]	微胶囊	pH 5 室温	pH 5 70℃	pH 10 室温	pH 10 70℃
	29	稳定	稳定	稳定	稳定
	31	稳定	稳定	稳定	稳定
	34	稳定	稳定	稳定	稳定
	35	稳定	稳定	稳定	稳定
	对比 1	稳定	不稳定	稳定	不稳定

[0360] 微胶囊的生物降解. 如实例7中所描述对微胶囊29 (实例12) 和对比壳聚糖预聚物微胶囊1 (对比1) 进行洗涤, 并根据OECD301F评估它们的生物降解。微胶囊29 (根据本公开的微胶囊) 经确定在60天内具有>60%的生物降解率。对比1的生物降解率在60天内也>60%。观察到第二交联剂能够改善微胶囊壁稳定性和微胶囊的性能, 同时保持微胶囊壁的可生物降解性。

[0361] 织物调理剂中的微胶囊性能. 为了评估香味特征性能, 将测试微胶囊浆料共混入织物调理剂基料中, 如实例21中所描述的。测试微胶囊浆料与微胶囊29 (实例12) 相同, 只是它的微胶囊包封两种不同的香料Magnitude香料和Zazu香料, 并且香料负载为0.1%净油当量 (NOE)。使用如实例21中所描述相同的评估方法和评分, 观察到测试微胶囊浆料展示了“摩擦前”的8.0和“摩擦后”的11.8的强度水平, 这优于“摩擦前”和“摩擦后”强度仅为4的净香料 (即, 未包封的香料) 的性能。

[0362] 粉状洗涤剂中的微胶囊性能. 将微胶囊29 (实例12) 添加到粉状洗涤剂, 该粉状洗涤剂具有表20中指示的组分和比例, 不同之处在于香料负载量是0.043%NOE。微胶囊29的微胶囊中包封的香精的香味强度是使用手洗通过经由公认的实验方案进行洗衣实验来评估的。使用毛巾织物用于洗涤实验, 并用含有微胶囊29的粉状洗涤剂洗涤。将洗涤的毛巾织物样品取出并挂干过夜。样品由受过训练的评委在四个不同阶段 (浸泡、潮湿、摩擦前、和轻柔处理) 进行评估, 并以0至5范围内的评分进行评定。根据方案, “浸泡”是指由评委在毛巾浸泡在含有溶解的粉状洗涤剂产品的水性洗涤液中时对毛巾进行评估。“潮湿”是指由评委在洗涤后毛巾仍湿时对毛巾进行评估。“摩擦前”是指由评委在折叠毛巾之前对毛巾进行评估。“轻柔处理”是指由评委将毛巾折叠两次以使微胶囊破裂并且然后针对释放香味的迹象对毛巾进行评估。数值0指示织物没有产生释放香味的迹象, 而5指示织物产生自微胶囊释放的非常强烈的香味。

[0363] 结果指示, 微胶囊29展示了“浸泡”的1.8、“潮湿”的2.6、摩擦前的2.3和“轻柔处理”的2.5的强度水平。这优于净香料 (即, 未包封的香料) 的性能, 其在所有四个阶段展现仅0.5的强度。

[0364] 实例26:具有第二交联剂的明胶预聚物微胶囊

[0365] 油相是通过将Magnitude香料(18%)、辛癸酸甘油三酯(4.5%,**NEOBEE**[®]M-5)和多异氰酸酯(0.25%,**TAKENATE**[®]D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下,将明胶(1.5%)分散在油相中。在持续混合下将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10分钟。单独制备阿拉伯胶(2.0%)的水溶液,并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸溶液将乳液的pH逐渐调节至3.5。制备含有蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后添加第二交联溶液,其中第二交联剂及量指示于表24中。将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时(固化)以提供微胶囊浆料(即,分别是微胶囊50-52)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例26中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0366] 表24

[0367]	微胶囊	50	51	52
	第二交联剂	单宁酸	戊二醛	乙二醛
	量	0.25%	0.25%	0.25%

[0368] 注释:百分比均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量。

[0369] 实例27:具有第二交联剂的阳离子瓜耳胶预聚物微胶囊

[0370] 油相是通过将Magnitude香料(10%)、辛癸酸甘油三酯(2.5%,**NEOBEE**[®]M-5)和多异氰酸酯(0.25%,**TAKENATE**[®]D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下,将阳离子瓜耳胶(1.0%,可以商品名**N-HANCE**[®]C261N获得,美国的亚什兰公司)分散在油相中。在持续混合下将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10分钟。单独制备阿拉伯胶(2.0%)的水溶液,并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至3.75。制备含有蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后添加第二交联溶液,其中第二交联剂及量指示于表25中。将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时(固化)以提供微胶囊浆料(即,分别是微胶囊53-55)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例27中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0371] 表25

[0372]	微胶囊	53	54	55
	第二交联剂	单宁酸	戊二醛	乙二醛
	量	0.25%	0.25%	0.25%

[0373] 注释:百分比均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量。

[0374] 实例28:具有第二交联剂的胶原预聚物微胶囊

[0375] 油相是通过将Magnitude香料(10%)、辛癸酸甘油三酯(2.5%,**NEOBEE**[®]M-5)和多异氰酸酯(0.25%,**TAKENATE**[®]D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下,将胶原(10.0%,可以商品名**BIOLLAGEN**[®]SSE获得,中国的江苏江山聚源生物技术公司)分散在油相中。在持续混合下将油相混合物加热到60℃,并添加DABCO(0.015%)以催化反应10

分钟。单独制备阿拉伯胶(1.0%)的水溶液,并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用50%柠檬酸将乳液的pH逐渐调节至3.5。制备含有蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后添加第二交联溶液,其中第二交联剂及量指示于表26中。将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时(固化)以提供微胶囊浆料(即,分别是微胶囊56-58)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例28中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0376] 表26

[0377]	微胶囊	56	57	58
	第二交联剂	单宁酸	戊二醛	乙二醛
	量	0.25%	0.25%	0.25%

[0378] 注释:百分比均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量。

[0379] 实例29:具有第二交联剂的阿拉伯胶预聚物微胶囊

[0380] 油相是通过将Magnitude香料(10%)、辛癸酸甘油三酯(2.5%,NEOBEE®M-5)和多异氰酸酯(0.25%,TAKENATE®D-110N)混合来制备的。随后在持续混合下,将阿拉伯胶(4.0%)分散在油相中。在持续混合的同时,将油相混合物加热,并添加DABCO(0.015%),并在60℃下加热10分钟以催化反应。单独制备壳聚糖(2.0%,以商品名KiOsmetine™P可商购,比利时的奇多酶公司)和乙酸(1.0%)的水溶液,并且然后在6000rpm下与油相乳化3分钟以形成乳液。使乳液在40℃下搅拌1小时后,使用5%氢氧化钠将乳液的pH逐渐调节至5.0。制备含有蔗糖(1.0%)和高碘酸钠(0.1%)的第一交联水溶液,并在室温下搅拌30分钟。然后将第一交联水溶液添加到乳液,随后添加第二交联溶液,其中第二交联剂及量指示于表27中。将所得乳液在40℃下保持搅拌4小时(固化)以提供微胶囊浆料(即,分别是微胶囊59-61)。然后将微胶囊浆料冷却,并在室温下搅拌过夜。实例29中括号中的组分百分比均基于微胶囊浆料的总重量。

[0381] 表27

[0382]	微胶囊	59	60	61
	第二交联剂	单宁酸	戊二醛	乙二醛
	量	0.25%	0.25%	0.25%

[0383] 注释:百分比均基于微胶囊浆料(即,乳液)的总重量。

[0384] 应注意的是,并不是所有的以上在一般性描述或实例中所描述的活动都是必需的,一部分特定活动可能不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可进行一个或多个其他活动。此外,所列举的活动的顺序不必是它们实施的顺序。

[0385] 在前述说明书中,已参考具体实施例描述了概念。然而,本领域的普通技术人员理解,在不背离以下权利要求中所规定的本发明范围的情况下可作出各种修改和改变。因此,本说明书应被认为是说明性的而非限制性的,并且所有此类修改均旨在包括在本发明的范围内。

[0386] 上面已经关于具体实施例描述了益处、其他优点和问题的解决方案。然而,益处、优点、问题的解决方案、以及可能引起任何益处、优点、或解决方案出现或使其变得更明显

的一个或多个任何特征不会被解释为任何或所有权利要求的关键的、必要的或基本的特征。

[0387] 要理解的是,为清楚起见,本文在单独实施例的上下文中所描述的某些特征还可以以组合形式在单个实施例中提供。相反地,为了简洁起见,在单个实施例的上下文中所描述的各个特征也可以单独地或以任何子组合提供。