



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107072904 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580060223.X

(22)申请日 2015.10.27

(30)优先权数据

14290338.4 2014.11.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/074812 2015.10.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/071150 EN 2016.05.12

(71)申请人 奇华顿股份有限公司

地址 瑞士韦尔涅

(72)发明人 E·奥桑特 A·法代尔

I·M·哈里森 C·凯莱

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王贵杰

(51)Int.Cl.

A61K 8/368(2006.01)

A61K 8/84(2006.01)

A61K 8/11(2006.01)

A61Q 13/00(2006.01)

A61Q 15/00(2006.01)

C11D 3/50(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

有机化合物中或与之相关的改进

(57)摘要

包封的香料组合物,其中壳包含聚脲树酯且
芯包含香料,所述香料包括含有醛的香料成分、
非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯和/或2,2,
2-三取代的缩醛。

1. 包封的香料组合物,其中壳包含聚脲树脂且芯包含香料,所述香料包括含有醛的香料成分、非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯和/或2,2,2-三取代的缩醛,其中所述缩醛具有通式:



其中 R_1 是含有至少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个碳原子的饱和或不饱和的烷基或芳族残基; R_2 和 R_3 独立地选自具有至少一个碳原子的饱和或不饱和的烷基残基;且 R_4 和 R_5 独立地选自甲基基团和/或乙基基团。

2. 权利要求1的包封的香料组合物,其中所述醛香料成分的存在量为总香料成分重量的0.01-约6%。

3. 权利要求1或权利要求2的包封的香料组合物,其中所述包封的香料包含至少60重量%的香料成分,所述香料成分在水中具有15,000ppm或更低的溶解度。

4. 前述权利要求中任一项的包封的香料组合物,其中所述包封的香料不包含溶剂。

5. 前述权利要求中任一项的包封的香料组合物,其中所述聚脲胶囊具有约20-250微米的体积平均直径。

6. 前述权利要求中任一项的包封的香料组合物,其中胶囊壳的重量占胶囊总重量的5-40%。

7. 前述权利要求中任一项的包封的香料组合物,其为包含一种或多种分散在水性分散介质中的芯-壳胶囊的浆料形式,其中所述芯包含香料且所述壳包含聚脲树脂,并且其中所述胶囊为稳定混悬液的形式,所述混悬液在 $21s^{-1}$ 的剪切速率、在25℃的温度下具有至多3000厘泊、且更特别地约150-3000厘泊的粘度。

8. 权利要求7的包封的香料组合物,其中所述水性分散介质包含羟乙基纤维素分散助剂。

9. 权利要求7或权利要求8的包封的香料组合物,其中基于浆料的总重量,所述羟乙基纤维素的存在量为0.05-约1.0%。

10. 权利要求9的包封的香料组合物,其中所述羟乙基纤维素是Natrosol™羟乙基纤维素。

11. 消费品,包含如权利要求1-10任一项中所定义的包封的香料组合物。

12. 权利要求11的消费品,其为驻留型个人护理产品。

13. 权利要求10或11的驻留型产品,其为除臭剂产品形式。

14. 权利要求10或11的驻留型产品,其为止汗剂形式。

有机化合物中或与之相关的改进

[0001] 本发明涉及包封的香料组合物,其包含一个或多个芯-壳胶囊,其中所述芯包含香料,所述香料包含醛香料成分,且所述壳包含聚脲树脂(“聚脲胶囊”)。本发明还涉及包含所述包封的香料组合物的个人护理和家庭护理组合物。

[0002] 包封的香料组合物是本领域公知的。它们可以通过用壳材料薄膜给小固体颗粒或液滴包衣的方法形成。尽管实质上任意包衣材料(至少在理念上)是候选的胶囊壳材料,但是因商业化和管理原因,迄今为止在实施过程中,已经用于商品的材料相对较少。胶囊壳材料的选择由许多因素决定,包括成本、可利用性、加工的便利性和固有的屏障性质。界定用于指定应用的最佳壳材料可能是复杂的,因为许多相互作用参数决定指定胶囊壳材料的成功。

[0003] 本领域中描述了含有香料的聚脲胶囊。基于聚脲胶囊的包封的香料组合物可以通过在本领域中所述的条件下使胺和异氰酸酯单体进行聚加成反应生产,参见,例如W02011/161229。

[0004] 尽管如此,尽管参考了文献中聚脲基包封的香料组合物,但是在将聚合物封装在聚脲胶囊中时仍然存在实际困难。特别地,基本上所有的香料制剂都使用含有醛官能团的香料成分,而许多醛香料成分可与用于制备聚脲胶囊的胺单体反应。在最坏的情况下,这种不希望的反应可能导致不能形成胶囊。然而,即使当可以制备胶囊时,也可能影响香料载量,并且形成的胶囊可能更易于聚集。低香料载量增加了胶囊制造的成本,而聚集在美学上是不期望的,并且还可能导致制造问题和差的胶囊性能,因此应尽可能避免。

[0005] W02011/161265提出了解决这一问题的方法,其在于提供醛前体形式的醛香料成分,其中醛官能团被保护且由此在胶囊形成过程中不能与胺单体反应。而这是有意义的解决该问题的方式,尽管如此,但是存在与制备醛香料成分的前体相关的额外成本和复杂性问题。

[0006] 在导致本发明的研究过程中申请人现在已经发现,如果将醛香料成分与下文所述的某些其它类型的香料成分混合使用,则可以实现醛香料成分的改进包封。

[0007] 因此,本发明在第一方面提供了包封的香料组合物,所述组合物包含一种或多种聚脲胶囊,所述胶囊包封含有醛香料成分的香料,其中所述香料还包含非芳族环状香料成分。

[0008] 在本发明的一个具体的实施方案中,包封的香料包含醛香料成分、非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯和/或2,2,2-三取代的缩醛,其中所述缩醛具有通式

[0009] $R_1R_2R_3C-CH(OR_4)(OR_5)$

[0010] 其中 R_1 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; R_2 和 R_3 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 R_4 和 R_5 独立地选自甲基基团和/或乙基基团。

[0011] 在本发明的一个更具体的实施方案中,除了醛香料成分外,包封的香料包含非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯。

[0012] 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2,2,2-三取代的缩醛。

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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:

[0016] 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)。

[0017] 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。

[0018] 聚集现象的程度取决于许多因素,包括醛香料成分对用于形成胶囊壳的胺单体的反应性;以及醛香料成分在水性介质中的溶解度。当形成胶囊壳的方法是界面方法且所用的胺类基本上包含在水相中时,醛香料成分分配入水相的程度可以影响其对胺的反应性。

[0019] 根据本发明的一个具体的实施方案,用于制备包封的香料组合物的香料组合物包含至多约6%重量的醛香料成分。更具体地,香料组合物包含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。

[0020] 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：

[0021] 乙酰化丁香油萜类(68425-19-4)、乙酸邻叔丁基环己酯(AGRUMEX)(88-41-5)、环己基丙烯酸烯丙酯(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)、天籁麝香(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B 11(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)、十二酸乙烯酯(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)、甲酸八氧萜酯(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(RHUBOFLOL)(93939-86-7)、玫瑰醚CO(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)。

[0022] 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)。

[0023] 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)。

[0024] 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包封的香料组合物的香料总重约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。

[0025] 在本发明的一个具体的实施方案中,所述醛香料成分以约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。

[0026] 在本发明的另一个具体的实施方案中,所述醛香料成分以约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10%-33%重量的量存在。

[0027] 在本发明的另一个具体的实施方案中,所述醛香料成分以约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10%-33%重量的量存在,且2,2,2-取代的缩醛类以大于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。

[0028] 除了上文提到的香料成分之外,可以使用包封的香料组合物来包封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, 或其它相似性质的著作, 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。

[0029] 正如本领域中通常已知的, 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胶囊壳并进入产品基质的扩散。

[0030] 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。

[0031] 除了香料成分之外,溶剂可以用于本发明的包封的香料组合物中。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。

[0032] 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。

[0033] 然而,申请人令人惊奇地发现,能够在聚脲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,其中包封的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组合物。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。

[0034] 避免在囊芯中使用溶剂通常在成本和对环境的影响方面是有利的。但更具体地,与驻留型产品相关,如果能够通过避免使用溶剂制备具有高香料载量的胶囊,则可以制备具有较低水平胶囊的包封的香料组合物。所用胶囊的数量越低,则在经历紧密接触处理的皮肤的皮肤上可见的残留物的可能性越低。所使用的胶囊数量越少,在用所述组合物处理的位置例如受试者的皮肤或与受试者的皮肤紧密接触的织物或衣服中沉积有可见残留物的可能性越小。

[0035] 根据本发明的包封的香料组合物以包含分散在水性分散介质中的聚脲胶囊的浆料的形式制备,其可以通过本领域已知的用于通过胺与异氰酸酯的界面聚加成反应生产胶囊的任何方法来制备。

[0036] W02011/161229和W02011/160733中公开了代表性的制备方法。根据W02011/161229或W02011/160733,在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为保护性胶体的存在下制备聚脲微胶囊。

[0037] W02012/107323公开了具有聚脲壳的聚脲微胶囊,所述聚脲壳包含聚异氰酸酯与胍唑和阴离子稳定剂或表面活性剂如阴离子聚乙烯醇(如Kuraray销售的Mowiol®KL-506)的存在下的氨基酸的反应产物。

[0038] EP-B-0537467描述了在稳定剂例如聚乙烯醇、例如部分或完全皂化的聚酯酸乙烯酯的存在下,由包含聚环氧乙烷基团的异氰酸酯制备的微胶囊。

[0039] W02007/096592描述了一种微囊化方法,其中油相在连续水相中被乳化,通常由表面活性剂系统如聚乙烯醇或其羧化和磺化衍生物稳定。

[0040] 在典型的制备方法中,可以根据其中制备包含表面活性剂和/或保护性胶体(例如下述那些)的水相的方法制备包封的香料组合物。将水相剧烈搅拌一段时间,时间仅为几秒钟,至多几分钟。然后将疏水相加入到水相中。疏水相包含要包封的香料和异氰酸酯。疏水相也可以包括适合的溶剂,但是在本发明的优选方面,不使用溶剂。在剧烈搅拌一段时间之后,得到一种乳液,其中疏水相作为细小的液滴被分散于连续的水相中。可以调节搅拌速率以影响水相中疏水相的液滴的大小。

[0041] 然后加入包含胺的水溶液以引发聚加成反应。相对于转化游离异氰酸酯基团所需的化学计算量,引入的胺的量通常是过量的。

[0042] 聚加成反应通常在约0-100摄氏度的温度下进行一段时间,其范围为几分钟至几小时。

[0043] 通过界面聚加成反应生成胶囊的条件在本领域中是众所周知的,并且在此处无需对那些条件进行进一步的阐述,它们属于本领域技术人员权限范围内。在下述实施例中提供了关于胶囊的制备的具体描述。

[0044] 可用于形成胶囊的胺类包括包含一个或多个伯胺基或仲胺基的那些化合物,其可以与异氰酸酯反应形成聚脲。当胺仅包含一个氨基时,化合物将包含一个或多个通过聚合反应形成网状结构的另外的官能团。

[0045] 适合的胺类的实例包括1,2-乙二胺、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、胥、1,4-二氨基环己烷和1,3-二氨基-1-甲基丙烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和双(2-甲基氨基乙基)甲胺。

[0046] 其它有用的胺类包括聚乙烯胺 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n$, 例如亚乙基胺, 二亚乙基胺, 乙二胺, 三亚乙基四胺, 四亚乙基五胺; BASF销售的聚乙烯胺 $(\text{CH}_2\text{CHNH}_2)_n$ (Lupamine不同等级); BASF以Lupasol™等级销售的聚乙烯亚胺 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_x - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_y - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_z$; 聚醚胺(来自Huntsman的Jeffamine); 胍、胍盐、蜜胺、胥和脲。

[0047] 特别优选的胺类是聚乙烯亚胺(PEI), 更具体地为由BASF提供的Lupasol™范围的PEI, 仍然更具体地为Lupasol™ PR8515。

[0048] 用于形成聚脲微胶囊的异氰酸酯类包括二官能化和三官能化的异氰酸酯类, 例如1,6-二异氰酸酯基己烷、1,5-二异氰酸酯基-2-甲基戊烷、1,5-二异氰酸酯基-3-甲基戊烷、1,4-二异氰酸酯基-2,3-二甲基丁烷、2-乙基-1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,5-二异氰酸酯基戊烷、1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,3-二异氰酸酯基丙烷、1,10-二异氰酸酯基癸烷、1,2-二异氰酸酯基环丁烷, 双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷或3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基-1-异氰酸酯基环己烷。

[0049] 其它有用的异氰酸酯类还包括基于这些异氰酸酯单体的寡聚体, 例如1,6-二异氰酸酯基己烷的均聚物。所有那些单体和寡聚体以商品名Desmodur由Bayer销售。还包括改性的异氰酸酯类, 特别是水分散性异氰酸酯, 例如基于二异氰酸六亚甲酯的亲水性脂肪族聚异氰酸酯(以BAYHYDUR™销售)。

[0050] 可以使用的保护性胶体或乳化剂的类别包括马来酸-乙烯基共聚物, 例如乙烯基醚与马来酸酐或酸的共聚物、木质素磺酸钠、马来酸酐/苯乙烯共聚物、乙烯/马来酸酐共聚物和环氧丙烷、乙二胺和环氧乙烷的共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚氧乙烯化山梨糖醇的脂肪酸酯和十二烷基硫酸钠。聚乙烯醇是特别优选的。特别优选的聚乙烯醇是可从Nichigo获得的G-聚合物类型。

[0051] 具体的保护性胶体包括具有85-99.9%范围内的水解度的聚乙烯醇共聚物。如本文所用, 术语“聚乙烯醇共聚物”是指乙醇/醋酸乙烯酯与共聚单体的聚合物。

[0052] 已知聚乙烯醇通过聚醋酸乙烯酯的水解(脱乙酰化)生产, 由此聚醋酸乙烯酯的酯基被水解成羟基, 从而形成聚乙烯醇。

[0053] 水解度反映了通过水解转化的基团的百分比。通过水解程度限定的术语“聚乙烯

醇”由此是指含有酯和羟基的乙烯基聚合物。

[0054] 在本发明的一个具体的实施方案中,具有水解度为85-99.9%、更具体地为85-95%的聚乙烯醇的共聚物可以用作保护性胶体。

[0055] 水解度可以通过本领域众所周知的技术、例如根据DIN 53401来测定。

[0056] 聚乙烯醇共聚物包含添加的共聚单体,即在第一步中与乙烯基酯聚合的共聚单体,然后在第二步中水解酯基以形成聚乙烯醇的共聚物。共聚物可以通过本身已知的方式通过醋酸乙烯酯和共聚单体的自由基聚合形成。

[0057] 聚乙烯醇共聚物可以包含不饱和烃类作为共聚单体。这些烃可以被带电荷或不带电荷的官能团修饰。具体的共聚单体包括但不限于:-

[0058] -具有2或3个碳原子和不带有官能团的不饱和烃类,例如乙烯;

[0059] -具有2-6个碳原子和不带电荷的官能团例如羟基的不饱和烃类,例如丁烯-1,4-二醇;

[0060] -具有阴离子基团的不饱和烃类,例如羧基和/或磺酸基团;

[0061] -具有阳离子基团的不饱和烃类,例如季铵基团。

[0062] 聚乙烯醇的具体共聚物包括具有为85-99.9%、且更具体地为85-95%的水解度并包含如下的那些:-

[0063] -0.1-30mol%的包含如上所述的阴离子基团的共聚单体;或

[0064] -0.1-30mol%的包含如上所述的阳离子基团的共聚单体;或

[0065] -0.1-30mol%的共聚单体,其具有带有2-6个碳原子的不饱和烃类和不带电荷的官能团,尤其是2个羟基,

[0066] 其中mol%基于醋酸乙烯酯/共聚单体聚合混合物。

[0067] EP2426172和EP2648211中描述了聚乙烯醇和具有1,2-二元醇结构的共聚单体的适合的共聚物,所述文献过引用并入本文。

[0068] 以下保护性胶体特别可用于制备本发明的聚脲胶囊组合物:-

[0069] -具有水解度大于80%、优选85.0%-99.5%且粘度为2mPas-70mPas (DP 100-6000)的阴离子聚乙烯醇共聚物,例如来自Kuraray的K-聚合物KL-318(粘度20-30mPa·s,水解85.0-90.0%);来自Nippon Gohsei的Gohsenal T-350(粘度27-33mPas,水解93.0-95.0%);来自Nippon Gohsei的Gohseran L-3266(粘度2.3-2.7mPas,水解86.5-89.0%);

[0070] -不带电荷的聚乙烯醇共聚物,其具有大于80%、优选为85.0-99.5%的水解度和2mPas-70mPas (DP 100-6000)的粘度,例如来自Nippon Gohsei的G-聚合物OKS-8041(粘度为2.8至3.3mPas,水解88.0至90.0%);来自Nippon Gohsei的G-聚合物AZF-8035(粘度为2.8-3.3mPas,水解为98.5-99.5%);和

[0071] -具有水解度大于80%、更具体地85.0%-99.5%且粘度为2mPas-70mPas (DP 100-6000)的阳离子聚乙烯醇共聚物,例如来自Nippon Gohsei的Gohsefimer K-210(粘度18.0-22.0mPas,水解度85.5-88.0%)。

[0072] 保护性胶体可以是、也可以不是胶囊壳的成分。通常,以占浆料重量的重量百分比表示的保护性胶体的总量在约0.1-20%的范围内,更具体地为1%-10%,且仍然更具体地为1.5%-5%。

[0073] 两种或更多种不同的保护性胶体的组合也可用于本发明。

[0074] 上文所述的方法是用于制备本发明的包封的香料组合物的便利的和通用的方式。可以制备包含具有广泛尺寸的聚脲胶囊的包封的香料组合物。本发明的包封的香料组合物可以包含具有约20-250微米、更具体地20-90微米、仍然更具体地20-75微米且仍然更具体地30-50微米的体积平均胶囊直径的胶囊。

[0075] 本文所用的体积平均粒度通过光散射测量法,采用Malvern 2000S仪器和Mie散射理论测量。Mie理论和光如何散射的原理可以用于测量胶囊大小,该内容可以在例如H.C.van de Hulst,Light scattering by small particles.Dover,New York,1981中找到。由静态光散射提供的主要信息是光散射强度的角相关性,由此与胶囊的大小和形状相关。然而,在一种标准的操作方法中,用给仪器配备的Malvern版权软件计算具有等同于衍射物体的大小的球体的大小,无论该物体的形状如何。在多分散样品的情况中,总散射强度的角度相关性包含有关样品中大小分布的信息。输出的是直方图,其代表胶囊的总体积,其属于作为胶囊大小的函数的指定大小等级,而典型地选择50个大小等级的任意数值。

[0076] 根据实验,将包含约10%的胶囊的几滴浆料加入到流过散射池的循环脱气水流中。用Malvern版权软件测量和分析散射强度的角分布,得到样品中存在的胶囊的平均大小和大小分布。在本发明的上下文中,百分位数值Dv 10、Dv 50和Dv 90用作胶囊大小分布的特征,而Dv 50相当于该分布的中位值。

[0077] 表示为占聚脲胶囊(芯材+壳材)总重的百分比的壳重是测定本发明的包封的香料组合物的稳定性性能的重要参数。

[0078] 申请人已经发现,聚脲胶囊可能难以生产具有高均匀性壳厚度的胶囊。

[0079] 通过界面聚合方法形成聚脲胶囊。制备水包油型乳液并且在分散的油相和连续的水相中包含形成壳的材料。为了壳-形成发生,壳形成材料必须扩散通过两个不同相,以便达到油-水界面,然后反应形成胶囊壳。壳的特性或特征直接受到油相组成影响,在香料油的情况中,油相中典型地包含数十种乃至数百种不同的香料成分,它们各自具有其自身的物理和化学特性(例如溶解度和分配系数)。壳形成材料能够扩散至油-水界面的速率根据复杂的香料油的组成的不同而改变。作为结果,壳的形态、特别是壳厚度均匀性可能难以精确控制。照此,壳厚度可能是不可靠的参数,它与胶囊的性能没有良好的相关性。

[0080] 例如,这可以与通过复合凝聚法制备的芯-壳胶囊(例如,明胶胶囊)形成反差。在这类方法中,使得胶体在分散于外部水相中的油滴周围凝聚。然而,不同于用于聚脲胶囊形成的方法,所有的壳形成材料均包含在单相(外部水相)中并且仅必须通过该相迁移至油-水界面。此外,这些胶囊典型地在具有极高clogP的消耗性油或溶剂液滴周围形成。一旦仅形成胶囊,则它们浸入香料组合物,扩散入胶囊芯以替代油/溶剂。这种凝胶过程促进具有均匀壳厚度的有规则形状的胶囊形成。

[0081] 因此,申请人发现,为了控制聚脲胶囊质量的目的,壳重是比壳厚度更可靠的参数。可以通过控制包封过程中添加的形成壳的单体的量以直接的方式操控壳重。

[0082] 在本发明的一个具体的实施方案中,表示为占胶囊(包封的材料+壳材)总重百分比的聚脲胶囊的壳重为约5%-40%,仍然更具体地为10%-25%,且仍然更具体地为12%-20%。

[0083] 壳重与胶囊的体积平均直径的关系也决定了包封的香料组合物的释放特性。

[0084] 更具体地,申请人发现,可以形成可破碎的胶囊,它们在机械方式下足够坚固,使

得当不进行压制或接触剪切力时,它们几乎不提供香味印象,但是响应于剧烈机械搅拌而释放香味。申请人发现,可以实现这一目的,只要壳重(表示为占胶囊总重的百分比:包封的材料+壳材)与胶囊直径(用微米表示)之比为约 $0.7\mu\text{m}^{-1}$ 或更低,更具体地为约 $0.6\mu\text{m}^{-1}$ 或更低,仍然更具体地为约 $0.2\mu\text{m}^{-1}$ 或更低。用该比例表征的胶囊特别适合于掺入驻留型产品,例如除臭剂和止汗剂,其中在施用,它们响应于皮肤与皮肤或衣物之间的摩擦接触能够释放香料。

[0085] 在本发明的一个实施方案中,用MPa表示的聚脲胶囊的标称断裂应力为约0.1–2Mpa,更具体地为0.2Mpa–1.5Mpa,且仍然更具体地为0.4Mpa–1Mpa。

[0086] 可以通过本领域已知的显微操作技术测定标称断裂应力。用蒸馏水稀释胶囊并且在室温下($24\pm 1^\circ\text{C}$)在显微镜载物台上干燥约30分钟。显微操作技术的原理在于在两个平行表面之间压制单一胶囊。压制并且保持住单一胶囊,压制并且释放,且以每秒1微米的预置速度压制到巨大变形或破裂。同时,将力强加于上并且测定其形变。该技术采用与胶囊样品表面垂直定位的精细探头。该探头连接至力传感器,其固定在3-维显微操作器上,所述3-维显微操作器可以按照程序工作以便以指定速度运行。整个过程使用倒置显微镜进行。从力与采样时间的关系曲线上,可以得到力与胶囊形变至破裂之间的相关性及其起始直径。显微操作技术更完整地在Zhang,Z.,Saunders,R.和Thomas,C.R.,Micromanipulation measurements of the bursting strength of single microcapsules,Journal of Microencapsulation 16(1),117–124(1999)中解释,将该文献并入本文参考。在胶囊破裂下的力以力的单位(牛顿)表示,然后通过用断裂力除以胶囊的横断面积将其转化成以压力单位(帕斯卡)表示的断裂应力。用于显微操作的接头或探头应当近似地与胶囊的大小相同,并且典型地在10–50微米。典型地,对单一胶囊测定破裂时的力,并且典型地在50个胶囊中重复,且平均值用于计算本发明的标称断裂应力。

[0087] 通过改变用于包封方法中的壳形成材料和芯形成材料的比例确定胶囊载量。可以将高水平的香料包封在本发明的包封的香料组合物内。

[0088] 在本发明的一个具体的实施方案中,浆料中胶囊的量(包封的材料+壳材)为约5%–75%,更具体地为25%–50%,且仍然更具体地为30%–40%重量。

[0089] 此外,表示为占浆料重量的重量百分比的包封的香料的总量为约10%–50%,更具体地为20%–40%,且仍然更具体地为25–35%重量。

[0090] 此外,尽管壳重相对低,但是可以包封高载量的香料。实际上,在本发明的另一个方面,总包封的香料与壳材之比可以为约60%–95%重量,更具体地为75%–80%,且仍然更具体地为80%–88%重量。

[0091] 通过称重预先用水洗涤并且通过过滤分离的胶囊的量可以得到芯–壳重量比。然后通过溶剂萃取技术提取芯,得到芯重。壳重得自简单的物料平衡,考量了以重量%计的包封材料的起始量。

[0092] 在浆料的生产中,必须确保胶囊充分分散在分散介质中,特别是确保胶囊不与水性分散介质和奶油,沉淀物或凝结物相分离。为了在水性分散介质中适当地分散和悬浮胶囊,随着时间的推移稳定地分散助剂可用于浆料中。

[0093] 各种分散助剂是本领域公知的,且包括多糖、果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳聚糖、鹿角菜胶、结冷胶(gellan gum)、黄原胶、瓜尔胶、丙烯酸酯/丙烯酸聚合物、淀粉、水可溶胀的粘

土、丙烯酸酯/氨基丙烯酸酯共聚物及其混合物、麦芽糖糊精；天然树胶，如藻酸酯；明胶、蛋白水解产物及其季铵化形式；合成聚合物和共聚物，如聚(乙烯吡咯烷酮-共-醋酸乙烯酯)、聚(乙醇-共-醋酸乙烯酯)、聚(马来酸)、聚环氧烷、聚(乙烯基甲基醚)、聚(乙烯基醚-共-马来酸酐)等，以及聚-(乙烯亚胺)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(环氧烷-共-二甲基硅氧烷)、聚(氨基二甲基硅氧烷)等。

[0094] 尽管可以利用各种分散助剂，但是适合的助剂的选择取决于许多因素，包括胶囊壳的化学、其形态、其大小和密度以及水性分散介质的组成，例如其pH和电解质含量，所有这些元素都将在一定程度上受包封方法条件的影响。

[0095] 申请人发现，难以以可靠的和可再现的方式制备水性浆料形式的包含聚脲胶囊的包封的香料组合物。特别地，控制相分离和浆料粘度是一个问题。当浆料粘度太高时，通常需要使用过度的处理力来对它进行操作，由此可能损害胶囊。此外，高度粘性的浆料可能难以操控并且可能在将包封的香料组合物掺入消费品基质时产生困难。

[0096] 申请人目前已经发现，通过使用羟乙基纤维素作为分散助剂，能够形成浆料形式的包封的香料组合物，其中聚脲胶囊被稳定地分散且具有可接受的粘度。

[0097] 因此，本发明在另一个方面提供了包含一个或多个如上所述的聚脲胶囊的包封的香料组合物，其中所述芯包含香料且所述壳包含聚脲胶囊，并且其中所述胶囊是在水性介质中稳定的混悬液形式，当在流变仪、例如RheoStress™ 1仪器(ThermoScientific)上使用旋转盘以 21s^{-1} 的剪切速率、在 25°C 的温度下测量时，其具有至多3000厘泊且更具体地约150-3000厘泊的粘度。

[0098] 如上所述，术语“稳定的混悬液”是指聚脲胶囊的混悬液，在肉眼检查时，其在 50°C 温度下储存2周期限时没有显示相分离的迹象，例如乳液分层、沉降、沉淀或凝固。

[0099] 适用于消费品的任意羟乙基纤维素可以用作本发明的分散助剂。然而，优选的等级是适用于化妆品的那些。特别优选的羟乙基纤维素的等级包括本领域中已知的那些Natrosol™产品，且特别是Natrosol™ 250HX。

[0100] 在本发明的一个具体的实施方案中，用于浆料的羟乙基纤维素的量占该浆料总重的约0.05-约1.0%，更具体地为0.05-0.5%重量。

[0101] 所提供的羟乙基纤维素用作分散助剂，如果希望，还可以使用另外的分散助剂。适合的另外的分散助剂的实例包括上文举出的任意那些。特别地，所述另外的分散助剂包括淀粉，例如National 465、Purity W或淀粉B990；或丙烯酸酯聚合物或共聚物，例如Tinovis CD、Ultragel 300和Rheocare TTA。

[0102] 当使用另外的分散助剂时，可以以占所述浆料重量约0.1-约5%、更具体地0.5-4%重量且仍然更具体地1-3%重量的量使用它们。

[0103] 一旦浆料形成就优选将羟乙基纤维素添加到浆料中。优选避免在胶囊形成过程中添加羟乙基纤维素，因为它可以在胶囊制备过程中增加浆料粘度并且对胶囊形成有害。

[0104] 如果包封的香料组合物意图作为浆料储存或者进一步加工，则将浆料的pH调节至约5-10的水平。在碱性浆料中，这可以通过添加适合的酸例如柠檬酸或甲酸来实现。

[0105] 此外，为了防止微生物污染，通常添加防腐剂。所述防腐剂可以被包封和/或其可以包含在浆料的水性悬浮介质中。适合的防腐剂包括季铵化合物、双胍化合物及其混合物。季铵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，例如商购的Barquat (R)

(购自Lonza)、Maquat (R) (购自Mason)、Variquat (R) (购自Witco/Sherex) 和Hyamine (R) (购自Lonza); 二 (C6-C14) 烷基二短链 (C1-4烷基和/或羟基烷基) 季铵, 例如Lonza的Bardac (R) 产品; 氯化N-(3-氯烷基) 己铵, 例如购自Dow的Dowicide (R) 和Dowicil (R); 苄索氯铵, 例如来自Rohm&Haas的Hyamine (R); 由Rohm&Haas提供的Hyamine (R) 10*表示的甲苄索氯铵; 西吡氯铵, 例如购自Merrell Labs的氯化十六烷基吡啶; 和二酯季铵化合物。优选的二烷基季铵化合物的实例是氯化二 (C8-C12) 二烷基二甲基铵, 例如氯化二癸基二甲基铵 (Bardac (R) 22) 和氯化二辛基二甲基铵 (Bardac (R) 2050)。本文用作阳离子防腐剂或抗菌剂的季铵化合物优选自氯化二烷基二甲基铵、氯化烷基二甲基苄基铵、氯化二烷基甲基苄基铵及其混合物。本文有用的其它优选的阳离子抗菌剂包括氯化二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基铵 (购自商品名Hyamine (R) 1622, 其来自Rohm&Haas) 和氯化 (甲基) 二异丁基苯氧基乙氧基乙基二甲基苄基铵 (即甲苄索氯铵)。

[0106] 所述包封的香料组合物浆料可以包含表面活性剂。表面活性剂包括非离子型、阳离子型、阴离子型和两性离子型的种类。

[0107] 除包封的香料外, 所述浆料还可以包含不包封的即游离的香料, 它们位于水性载体介质中的胶囊外部。

[0108] 如果希望, 浆料形式的本文所述的包封的香料组合物可以被脱水以提供粉末形式的包封的香料组合物, 其代表本发明的另一方面。

[0109] 可以采用本领域公知的技术干燥所述浆料。例如, 可以通过从混悬液中滗析液体并且在烘箱中干燥胶囊产生饼状物来干燥, 然后通过随后的粉碎步骤得到粉末形式。

[0110] 然而, 优选地, 通过喷雾干燥或流化床干燥对浆料进行干燥, 无需额外的操作。

[0111] 喷雾干燥技术和设备是本领域众所周知的。喷雾干燥推动悬浮的胶囊通过喷嘴并且进入干燥室。所述胶囊被带入移动至干燥室内部的流体 (例如空气)。所述流体 (例如, 可以在150-120°C、更优选170°C-200°C且仍然更优选175°C-185°C的温度下加热) 使得液体蒸发, 遗留干燥的胶囊, 然后可以从加工设备中采集它们并且进一步加工处理。

[0112] 通常混合喷雾干燥的胶囊与流动助剂, 以便产生可流动的粉末, 其不倾向于结块。流动助剂包括二氧化硅或硅酸盐, 例如沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅或胶体二氧化硅; 淀粉; 碳酸钙; 硫酸钠; 改性纤维素; 沸石类; 或本领域公知的另外的无机颗粒。

[0113] 由于在喷雾干燥方法的过程中遇到高温和压紧力, 所以对于芯壳胶囊而言, 损耗一些它们的芯材是十分常见的。此外, 不可能在足够高的温度下操作足够长的时间期限以便在不损害胶囊的热稳定性的情况下从浆料中驱离出全部水分。因此, 从如本文所述的喷雾干燥方法中出现的聚脲胶囊可以包含少量的表面油 (从芯中损耗的油) 以及残留的水分。然而, 申请人发现, 加入到干燥胶囊中的流动助剂的常规应用无法完全有效地产生不倾向于结块的可自由流动形式的本发明的聚脲胶囊。

[0114] 然而, 令人惊奇地, 申请人发现, 如果将流动助剂加入到浆料中, 然后进行喷雾干燥步骤, 则得到的聚脲胶囊产生精细的可自由流动的粉末, 其不会结块或显示出任何聚集的征兆。

[0115] 更具体地, 申请人发现, 当加入到浆料中的流动助剂是二氧化硅形式时, 形成特别良好的粉末, 其可以自由流动, 抵抗结块, 并且具有低水平的残留水分和表面油, 所述二氧化硅形式具有微米大小的体积平均粒度, 且更具体地为1-约8微米, 仍然更具体地1-7, 更具

体地1-6,且仍然更具体地1-5微米。

[0116] 此外,申请人发现,使用具有约5-约301bs/ft³的堆积密度的所述二氧化硅产生特别良好的粉末,其为可自由流动的,抵抗结块并且具有低水平的残留水分和表面油。

[0117] Syloid FP级二氧化硅是特别优选的流动助剂,例如Syloid FP 244、Syloid FP 72或Syloid FP 63。

[0118] 因此,本发明在其另一个方面提供了制备粉末形式的如本文定义的包封的香料组合物的方法,所述方法包括喷雾干燥包含如本文所定义多个聚脲胶囊的浆料的步骤,所述聚脲胶囊分散于包含如上文所定义的二氧化硅流动助剂的水性介质中。

[0119] 在本发明的另一个方面,提供了粉末形式的如本文所定义的包封的香料组合物,其包含如上文所述的流动助剂,所述粉末具有占浆料重量约0.1-约8%重量、更具体地0.5-5%重量且仍然更具体地1-3%重量的残留含水量。

[0120] 在本发明的另一个方面,提供了粉末形式的如本文所定义的包封的香料组合物,其包含如上文所述的流动助剂,所述粉末具有占该粉末重量低于约5%、更具体地低于约4%且仍然更具体地低于约0.5%的表面油含量。

[0121] 可以采用Karl Fisher方法测量残留水分,而可以通过用油用溶剂提取粉末并且采用GC MS分析来测量表面油的量。

[0122] 本发明还涉及将如上文所定义的包封的香料组合物掺入所有形式的个人护理和家庭护理产品的方法。具体的产品种类包括个人护理产品,且特别是适用于施用且驻留在受试者的皮肤或毛发上的那些产品。本发明还涉及包含如上文所定义的包封的香料组合物的个人护理产品或家庭护理产品。

[0123] 可以将本发明的包封的香料组合物以浆料或粉末形式掺入所述产品。掺入消费品中的包封的香料组合物的水平可以根据所加香的产品和需要达到的效果的不同而改变。典型地,所述胶囊可以构成包含它们的消费品的约0.01-50%重量,最优选0.1%-2%重量。

[0124] 本发明的包封的香料组合物可以是掺入所述产品的香料物质的唯一来源。然而,还可以将另外的香料以游离香料(未包封的)的形式掺入所述产品,或可以将其它类型的包封的香料组合物与本发明的包封的香料组合物一起使用。其它类型的包封的香料组合物可以包括已知包含香料的任意胶囊,例如明胶胶囊、淀粉胶囊、丙烯酸胶囊、氨基塑料胶囊等。另外的胶囊类型可以通过扩散或通过任意外部的物理刺激例如热、湿度、光或通过磨耗释放其香料。

[0125] 在本发明的另一个方面,提供了赋予、增强、改善或改变个人护理产品或家庭护理产品、且特别是驻留型产品的嗅觉特性的方法,该方法包括向所述产品中掺入如上文所定义的包封的香料组合物。

[0126] 提供包含如上文所定义的包封的香料组合物的除臭剂和止汗剂产品解决了未得到满足的需求,所述包封的香料组合物在接触剪切力、例如皮肤对人或动物皮肤的摩擦力或皮肤对无生命表面例如织物的摩擦力时,可靠地释放香料,并且由此进行至多6小时且更优选至多10小时的时间期限。

[0127] 因此,在本发明的另一个方面中,提供了如本文所述的包封的香料组合物在增香消费品、特别是家用或个人护理产品中的用途。本发明的组合物特别地适用于驻留型用品,例如化妆香脂和洗剂或除臭制品和止汗制品。

[0128] 在本发明的一个实施方案中,提供了用于给人或动物皮肤或毛发增香的个人护理产品,其包含如上文所定义的包封的香料组合物。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,提供了用于给人或动物皮肤或毛发增香的个人护理产品,其包含如上文所定义的包封的香料组合物,其为冲洗型产品或驻留型产品。

[0130] 在本发明的一个实施方案中,所述驻留型产品可以为除臭剂,例如腋下用除臭剂,例如滚球式(roll-on)或棒状除臭剂或止汗气溶胶型喷雾剂,或爽身水(body lotion),或爽身喷雾剂,或霜剂(cream),或护发霜,例如梳理霜,或滑石粉。

[0131] 在本发明的一个实施方案中,所述冲洗型产品可以为淋浴凝胶(showergel)、固体或液体肥皂、香波或调理剂。

[0132] 此外,本发明的包封的香料组合物可以用于所有现代香料领域中,以便积极地传递或改变加入所述组合物的产品的气味。增香产品的成分的性质和类型无需在本文中更详细描述,在任何情况下,它们都无法穷尽,本领域技术人员能够基于其一般知识并且根据所述产品的性质和期望的效果选择它们。

[0133] 适合的产品的实例包括香皂、淋浴或洗浴盐、摩丝、油或凝胶、卫生产品或护发产品,例如香波、护肤品、除臭剂和止汗剂。

[0134] 在本发明的一个具体的方面中,将包封的香料组合物掺入止汗和/或除臭滚球式或棒状或气溶胶型个人护理产品中。所述止汗和/或除臭个人护理产品包含有效量的所述胶囊。除包含本发明的胶囊外,本发明的止汗剂和/或除臭剂方面可以包含至少一种除臭剂活性成分和/或至少一种止汗盐或配合物。

[0135] 在本发明的含义范围内,“除臭剂活性成分”应当被理解是指能够掩蔽、吸附、改善或减少得自因细菌分解人体汗液产生的令人不愉快气味的任意物质。

[0136] 更具体地,除臭剂活性成分可以是抑菌剂或杀菌剂,例如2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯基醚(**®Triclosan**)、2,4-二氯-2'-羟基二苯基醚、3',4',5'-三氯水杨苯胺、1-(3',4'-二氯-苯基)-3-(4'-氯苯基)脲(**®Triclocarban**)或3,7,11-三甲基十二-2,5,10-三烯醇(**®Farnesol**);季铵盐,例如十六烷基三甲基铵盐或西吡铵盐、DPTA(1,3-二氨基丙烷四乙酸)或1,2-癸二醇(来自Symrise的Simclariol)。

[0137] 在除臭剂活性成分中还可以举出锌盐,例如水杨酸锌、葡萄糖酸锌、吡啶酸锌(zinc pidolate)、硫酸锌、氯化锌、乳酸锌或苯磺酸锌(zinc phenoisulphonate);氯己定及其盐;碳酸氢钠;水杨酸及其衍生物,例如5-(正-辛酰基)水杨酸;甘油衍生物,例如辛酸/癸酸甘油酸酯类(来自Abitec的Capmul MCM)、辛酸甘油酯或癸酸甘油酯(分别Straetmans来自的Dermosoft GMCY和Dermosoft GMC)或聚甘油基-2癸酸酯(来自Straetmans的Dermosoft DGMC);双胍衍生物,例如聚环六亚甲基-双胍盐;银、沸石类或不含银的沸石类。

[0138] 为了改善组合物的止汗有效性,还可以采用一种或多种水溶性的阴离子聚合物,其包含布郎斯台德酸,特别是衍生自马来酸和/或马来酸酐的那些,它们描述在专利申请W002/49590中。

[0139] 此外,本文所用的“止汗盐或配合物”是指任意的盐或配合物,作为其自身单独地具有减少或限制汗液流动和/或吸收人体汗液的作用。这类止汗盐或配合物的实例可以在Antiperspirant Actives上的OTC最终专题论文和美国专利公布号US20100196484、

US20050031565、US20050238598和US20110212144中找到,这些文献的全部公开内容并入本文参考。

[0140] 止汗盐或配合物通常选自铝和/或锆盐或配合物。它们典型地选自氢卤化铝、氢卤化铝锆或羟基氯化锆和羟基氯化铝的配合物等,带有或不带有氨基酸,例如,在美国专利US3,792,068中所述的那些。

[0141] 在铝盐中特别地可以举出活化或非活化形式的水合氯化铝、氯羟铝(aluminium chlorohydrate)、氯羟铝和聚乙二醇的配合物、氯羟铝和丙二醇的配合物、水合二氯化铝、二氯羟铝(aluminium dichlorohydrate)和聚乙二醇的配合物、二氯羟铝和丙二醇的配合物、倍半水合氯化铝、倍半氯羟铝和聚乙二醇的配合物、倍半氯羟铝和丙二醇的配合物或用乳酸钠铝缓冲的硫酸铝等。

[0142] 在铝锆盐中特别地可以举出八氯羟铝锆(aluminium zirconium octachlorohydrate)、五氯羟铝锆(aluminium zirconium pentachlorohydrate)、四氯羟铝锆(aluminium zirconium tetrachlorohydrate)或三氯羟铝锆(aluminium zirconium trichlorohydrate)。

[0143] 羟基氯化锆和羟基氯化铝与氨基酸的配合物通常是在名称ZAG下已知的(当氨基酸为甘氨酸时)。在这些产品中可以举出八氯羟铝锆甘氨酸(aluminium zirconium octachlorohydrateglycine)、五氯羟铝锆甘氨酸(aluminium zirconium pentachlorohydrateglycine)、四氯羟铝锆甘氨酸(aluminium zirconium tetrachlorohydrateglycine)和三氯羟铝甘氨酸(aluminium zirconium trichlorohydrateglycine)的配合物。

[0144] 为了进一步示例本发明及其优点,给出了如下具体实施例和对比例,应理解,它们仅预以作为示例,而绝不起限定作用。

[0145] 实施例1

[0146] 如下制备微胶囊:

[0147] 制备包含25g聚乙烯吡咯烷酮K60和650g水的预混合物(I),并使用氢氧化钠溶液将pH调整至10.0。预混合物(II)包含300g待包封的香料、20g **Desmodur®** W和5g **Bayhydur®** XP 2547。

[0148] 合并两种预混合物,在室温下借助于搅拌装置乳化。使乳化过程进行至期望的液滴大小。然后采用氢氧化钠水溶液将该乳液的pH调整至8。然后一步加入10g **Lupasol®** PR8515溶液。

[0149] 将该反应混合物加热至启动开始。

[0150] 然后将该混合物冷却至室温。

[0151] 得到包封的香料组合物。采用Malvern 2000S仪器、使用光散射测量法得到的体积平均胶囊粒度分布为D50=20 μ m和D90=50 μ m,其中壳重占总浆料重量组成的6%。该浆料的固形物为40重量%。

[0152] 实施例2

[0153] 根据实施例1中举出的方法制备包封的香料组合物。该组合物包含25%重量的香料组合物的浆料,所述香料组合物具有下表1-5中指定的成分。包封方法如上述实施例1中所述。显示了包含在香料中的醛类、非芳族环状香料成分和水杨酸烷基酯的量(占香料的重

量份)。香料的差额由常用于香料制造的另外香料成分形成。

[0154] 用于本实施例的香料组成如表1-5中所列。所谓“紫罗兰酮家族”是指紫罗酮、鸢尾酮、异甲基紫罗兰酮、突厥酮、突厥烯酮、格蓬酮等。

[0155] 表1:香料1组合物

[0156]

	另外的成分	非芳族环状成分	水杨酸烷基酯	醛类
芳族酯类	3			
无环非-芳族酯类	7			
碳酸烷基酯类	1.5			
二甲基苄基甲基乙酸酯	2			
乙酸邻叔丁基环己酯		5		
对-茴香醛				0.3
萜醇类	22			
萜品醇		2		
醋酸萜烯酯		2		
香茅醛	1			
紫罗兰酮家族		10.7		
桉叶素		0.8		
铃兰吡喃		5		
异丁酸三环癸烯酯		1		
INDOFLO	0.3			
龙涎酮		10		
茉莉酮家族		1		
五月铃兰醇		2		
芳族醇	5			

[0157]

薄荷酮		0.3		
内酯类		0.5		
水杨酸己酯			10	
罗雅檀香	2			
芳族醚类	0.3			
玫瑰醚		0.3		
大环原麝香		5		
总计	44.1	45.6	10	0.3

[0158] 表2:香料2组合物

[0159]

	另外的成分	非芳族环状成分	水杨酸烷基酯	醛类
芳族酯类	3			
无环非-芳族酯类	8			
碳酸烷基酯类	3			
醋酸冰片酯		3		
醛 C 12 MNA				1
海风醛				1
萜醇类	37			
缩酮类	5			
柠檬醛	0			
紫罗兰酮家族		3		
CAMPHRE		2		
酚类	0			
乙酸三环癸烯酯		2		
龙涎酮		10		
芳族醇	4			
顺式-水杨酸 3-己烯酯			3	
水杨酸己酯			10	
芳族醚类	0			
大环原麝香		5		
总计	59	26	13	2

[0160] 表3:香料3组合物

[0161]

	另外的成分	非芳香环状成分	水杨酸烷基酯	醛类
芳族酯类	8			
无环非-芳族酯类	15			
碳酸烷基酯类	2			
对叔丁基环己基乙酸酯		5		
乙酸邻叔丁基环己酯		8		
萜醇类	11			
花青醛				2
洋茉莉醛				1
紫罗兰酮家族		8		
丙酸三环癸烯酯和香菠酯		6		
INDOFLOR				
龙涎酮		4		
茉莉酮家族		2		
芳族醇	1			
内酯类		5		
大环原麝香		5		
酚类	0.2			
二氢茉莉酮酸甲酯		16		
仙酒酮		2		
总计	38	60	0	2

[0162] 表4: 香料4组合物

[0163]

	另外的成分	非芳香环状成分	水杨酸烷基酯	醛类
无环非-芳族酯类	16.0			
烯丙基环己基丙酸酯		2.0		
乙酸邻叔丁基环己酯		35.4		
醇类	3.0			
铃兰醛				5.0
紫罗兰酮家族		1.1		
乙酸三环癸烯酯		20.0		

[0164]

内酯类		10.0		
顺式-水杨酸 3-己烯酯			2.0	
仙酒酮		5.0		
总计	19.0	73.5	2.0	5.0

[0165] 表5:香料5组合物

[0166]

	另外的 成分	非芳香性 环状成分	水杨酸 烷基酯	醛类	缩醛 (1)
芳族酯类	3.4				
无环非-芳族酯类	6.0				
碳酸烷基酯类	4.8				
二甲基甲基乙酸酯			6.0		
醛 C 12 MNA				0.7	
海风醛				1.4	
萜醇类	43.4				
甲基葡萄柚					12.0
香茅醇	2.4				
柠檬醇	0.2				
醋酸冰片酯		2.4			
INDOFLORE					
龙涎酮		12.0			
CAMPHERE		1.7			
SYLKOLIDE	1.0				
芳族醚类	0.4				
大环原麝香	0.5				
少量成分	1.4				
总计	63.6	16.1	6.0	2.2	12.0

[0167] (1) 2,2,2-三取代的缩醛

[0168] 表6:香料组合物的包封性能

[0169]

	醛类	非芳香性 环状成分	水杨酸 酯类	2, 2, 2-三取代 的缩醛	包封
香料 1	0.3	45.6	10		是
香料 2	2.0	26.0	13.0		是
香料 3	2.0	60.0	0		是
香料 4	5.5	73.5	2.0		是
香料 5	2.2	16.1	6.0	12.0	是

[0170] 实施例3

[0171] 进行感官检验以便比较根据实施例1方法形成的包封的香料组合物的两种样品，它们包含相同的香料，但在滚涂的除臭剂基质中时，随着时间的推移具有两种不同的大小，即D50为10和30微米。由经过训练的感官小组成员测试在皮肤上滚涂的除臭剂。当新鲜施用时，然后在施用后2小时、6小时和10小时评价产品。10小时后，还在从皮肤上直接摩擦后评价产品。

[0172] 由经过训练的感官小组成员、采用0-100的等级评价总体感觉强度。

[0173] 指示小组成员在样品施用后且然后在2小时、6小时、10小时后和经短袖汗衫摩擦后10小时嗅他们的腋下。还在施用后和腋下摩擦后10小时直接从皮肤上评价。

[0174] 为了进行摩擦评价，指示小组成员向前伸左臂和向后伸右臂，同时确保上臂摩擦到其身体的侧面，且其前臂向他们前部水平伸出。要求他们将这个动作总计做4次。

[0175] 根据预定的随机选择对施用于臂上(左或右)的样品进行配置，且始终要求小组成员首先评价他们的左腋下。每份样品由21位小组成员评价1次。

[0176] 采用斯氏T-检验分析数据。置信水平为95%。

[0177] 表7

[0178]

胶囊直径	壳重(1) (%)	时间 0 起始	时间 2 小时	时间 6 小时	时间 10 小时	时间 摩擦后 10 小时
------	--------------	------------	------------	------------	-------------	-----------------

[0179]

D50=10 微米	15	28	22	19	13	18
D50=30 微米	15	38	30	23	13	20
D50=30 微米	19	37	27	23	14	20
D50=30 微米	23	28	23	20	13	18

[0180] (1) 重量百分比基于胶囊重量(包封材料+壳材料)

[0181] 结果显示具有低于约0.7的壳重与直径比的胶囊的显著有益性。

[0182] 实施例4

[0183] 如表8中所公开的配制包含聚脲胶囊的一系列浆料，并且在50℃下1周后测定相分离程度。正如从结果中显而易见的，当采用0.4%重量的羟乙基纤维素(Natrosol 250HX)

时,未观察到相分离,且浆料保持可倾倒。所有另外的分散助剂在测试期限内难以稳定浆料。

[0184] 通过裸眼评价确定相分离并且将其表示为浆料水相的高度与浆料总高度之比。

[0185] 表8

[0186]

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	Natrosol 250 HX (wt%)	相分离 %	粘度 (cps)
浆料 A						1.5	0	40	
浆料 B							0.4	0	2400
浆料 C	3						0	10	
浆料 D		3.5					0	10	
浆料 E			1.5				0	15	
浆料 F				0.5			0	30	
浆料 G					2		0	40	

[0187] 1=National 465;2=Starch B990;3=Tinovis CD;4=Ultragel 300;5=Rheocare TTA;6=Purity W

[0188] 实施例5

[0189] 将根据实施例1方法形成的90g包封的香料组合物形成浆料。向该浆料中加入9g Capsul E(@23%水溶液)和1g二氧化硅(Syloid FP 244)。将该浆料以250rpm搅拌30min并且在采用雾化器的喷雾干燥器(labplant)中喷雾干燥。入口温度为180℃,而出口温度为90℃。得到具有D50 30微米和65%香料载量的自由流动的粉末。残留含水量为4%重量且表面油为0.8%重量。