



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026921

(51)⁷ B01J 13/18

(13) B

(21) 1-2014-02221

(22) 07/12/2012

(86) PCT/EP2012/074757 07/12/2012

(87) WO 2013/083760 A2 13/06/2013

(30) 11290567.4 07/12/2011 EP

(45) 25/01/2021 394

(43) 27/10/2014 319A

(73) GIVAUDAN SA (CH)

Chemin de la Parfumerie 5, CH-1214 Vernier, Switzerland

(72) BONE, Stephane (FR).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Vàng (GINTASSET CO., LTD.)

(54) VI NANG CHỨA HOẠT CHẤT, PHƯƠNG PHÁP TẠO RA VI NANG NÀY VÀ SẢN PHẨM CHỨA VI NANG NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra vi nang chứa hoạt chất bao gồm các bước:

(i) nhũ hóa hoạt chất trong nước với sự có mặt của chất nhũ hóa là polyme;

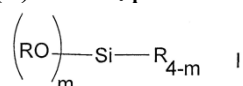
(ii) cho thêm hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất silan vào nhũ tương thu được và thủy phân chúng trước khi thực hiện bước tiếp theo;

(iii) tạo ra lớp vỏ bằng cách tăng độ pH;

khác biệt ở chỗ:

(iv) chất nhũ hóa là polyme còn có tác dụng làm chất tạo khuôn cho các hợp chất silic hữu cơ;

(v) các hợp chất silan có công thức I:



trong đó R độc lập là C₁-C₄ alkyl hoặc alken mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa nhóm chức được chọn từ amino và epoxy, m nằm trong khoảng từ 1 đến 4 và được chọn sao cho có mặt ít nhất hai hợp chất silan với m nhóm chức khác nhau.

Sáng chế còn đề cập đến vi nang thu được bằng phương pháp nêu trên và sản phẩm chứa vi nang này. Vi nang theo sáng chế có đặc tính rất tốt và đặc biệt hữu hiệu để sử dụng với chất tạo hương thơm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vi nang, phương pháp tạo ra vi nang này và sản phẩm chứa vi nang này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các vi nang với cấu trúc gồm các hạt chất rắn nhỏ hoặc giọt chất lỏng nhỏ được bao quanh bởi lớp vỏ là đã được biết trong nhiều năm. Từ khi các vi nang đầu tiên được công bố trong các Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2800457-8, lĩnh vực này đã được phát triển rộng rãi và các vi nang với nhiều loại lớp vỏ chứa nhiều loại hạt nạp vào bên trong đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Các hạt này có thể có tính chất bất kỳ. Chúng thường là các hoạt chất cần được bảo vệ hoặc giải phóng chậm, các ví dụ điển hình bao gồm (nhưng không chỉ giới hạn ở) kem chống nắng, thuốc nhuộm, keo dính và các thành phần kết dính, chất tạo hương thơm, vitamin, các chất có hoạt tính được, chất có hoạt tính mỹ phẩm, chất tạo mùi, thuốc diệt sinh vật gây hại, chất bảo vệ cây trồng, chất đẩy nước, chất làm chậm ngọn lửa, chất làm thay đổi pha và các chất xúc tác dùng cho phản ứng hóa học.

Một trong số các phương pháp tạo ra vi nang phổ biến nhất là phương pháp tụ giọt, trong đó các hạt nạp vào được phân tán trong môi trường liên tục mà chất tạo vỏ hoặc tiền chất của nó được hòa tan, và sau đó chất này làm cho dung dịch bao quanh các hạt phân tán để tạo lớp vỏ.

Mối quan tâm trong việc bao nang các chất dễ bay hơi như chất thơm hoặc chất tạo mùi nhằm mục đích giải phóng chậm trong các ứng dụng khác nhau liên quan đến thực phẩm hoặc sản phẩm tiêu dùng như chất khử mùi và chất tẩy rửa. Các vi nang được cho là duy trì được toàn bộ hoặc ít nhất là gần như toàn bộ chất thơm cho đến khi được giải phóng (bằng cách làm vỡ). Các chất thông thường để bao nang chất thơm bao gồm các nhựa amin-aldehyt, đặc biệt là melamin-formaldehyt và gelatin được tạo liên kết ngang. Melamin-formaldehyt (MF) có các ưu điểm về khả năng duy trì mùi thơm tốt, rẻ tiền và có thể tạo ra tính dễ vỡ cần thiết. Tuy nhiên, MF có một số nhược điểm. Một trong số các nhược điểm đáng kể của nó là sự có mặt không mong muốn

của formaldehyt tự do. Do đó, nhiều sáng chế đã được tiến hành để tìm kiếm phương pháp khắc phục vấn đề về formaldehyt tự do. Các nhược điểm khác bao gồm mức độ khếch tán chất tạo hương thơm bị hạn chế và viên nang có công thức chất tạo hương thơm giới hạn có thể được sử dụng.

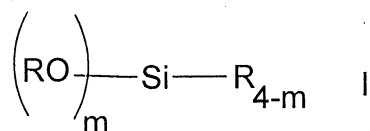
Nhiều chất nang khác đã được thử nghiệm như polyure, acrylic, polyamit và silicat nhưng mỗi chất trong số các chất này đều có nhược điểm riêng như chất bị hạn chế sử dụng, độ ổn định kém và tính năng không thỏa đáng.

Nhược điểm của các phương pháp bao nang đã biết dẫn đến việc cần tìm ra phương pháp mới để khắc phục các nhược điểm này. Một trong số các phương pháp này là có thể sử dụng các hợp chất polysiloxan mang nhóm amin được tạo liên kết ngang bởi polyisoxyanat để tạo lớp vỏ (Công bố đơn quốc tế số WO 2009/147119). Một phương pháp khác là sử dụng các chất vô cơ như oxit để làm tăng độ bền của lớp vỏ (Công bố đơn quốc tế số WO 02/16020). Một phương pháp khác nữa là tạo ra các nang có lớp vỏ silicat thu được từ alkoxysilan (Công bố đơn quốc tế WO 2009/106318).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, đã phát hiện được rằng có thể tạo ra các vi nang có đặc tính duy trì và giải phóng hoạt chất rất tốt và các vi nang này hoàn toàn không chứa formaldehyt. Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra vi nang chứa hoạt chất bao gồm các bước:

- (i) nhũ hóa hoạt chất trong nước với sự có mặt của chất nhũ hóa là polyme;
- (ii) cho thêm hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất silan vào nhũ tương thu được và thủy phân chúng trước khi thực hiện bước tiếp theo;
- (iii) tạo ra lớp vỏ bằng cách tăng độ pH;
trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ,
- (iv) chất nhũ hóa là polyme còn có tác dụng làm chất tạo khuôn cho các hợp chất silic hữu cơ;
- (v) các hợp chất silan có công thức I:



trong đó R độc lập là C₁-C₄ alkyl hoặc alken mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa nhóm chức được chọn từ amino và epoxy, m nằm trong khoảng từ 1 đến

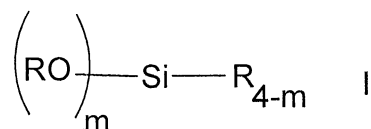
4 và được chọn sao cho có mặt ít nhất hai hợp chất silan với m nhóm chức khác nhau.

Sáng chế còn đề xuất vi nang chứa hoạt chất thu được bằng phương pháp như đã mô tả trên đây và sản phẩm chứa vi nang này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra vi nang chứa hoạt chất bao gồm các bước:

- (i) nhũ hóa hoạt chất trong nước với sự có mặt của chất nhũ hóa là polyme;
- (ii) cho thêm hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất silan vào nhũ tương thu được và thủy phân chúng trước khi thực hiện bước tiếp theo;
- (iii) tạo ra lớp vỏ bằng cách tăng độ pH;
trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ,
- (iv) chất nhũ hóa là polyme còn có tác dụng làm chất tạo khuôn cho các hợp chất silic hữu cơ ;
- (v) các hợp chất silan có công thức I:



trong đó R độc lập là C₁-C₄ alkyl hoặc alken mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa nhóm chức được chọn từ amino và epoxy, m nằm trong khoảng từ 1 đến 4 và được chọn sao cho có mặt ít nhất hai hợp chất silan với m nhóm chức khác nhau.

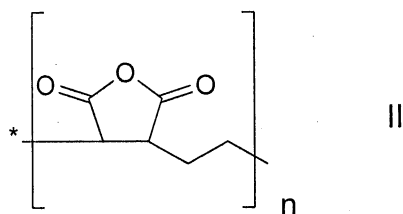
Sáng chế còn đề xuất các vi nang chứa hoạt chất thu được bằng phương pháp như đã mô tả trên đây.

Mặc dù phần mô tả sau đây sẽ mô tả cụ thể chất tạo hương thơm, một trong số các lĩnh vực quan trọng nhất của việc bao nang và trong một số trường hợp, đây cũng là một trong số các vấn đề khó giải quyết nhất. Phần mô tả này không chỉ giới hạn ở chất tạo hương thơm và còn bao gồm cả hoạt chất bất kỳ khác cần được bao nang. Các chất này bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, các chất đã mô tả trên đây. Cần hiểu rằng không phải tất cả các chất này đều thích hợp cho mọi ứng dụng, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể lựa chọn các chất và điều kiện thích hợp.

Chất nhũ hóa là polyme có tính chất sao cho chất này không chỉ dùng làm chất nhũ hóa hoạt chất (nghĩa là nó có cả các thành phần ưa chất béo và ưa nước với tỷ lệ

thích hợp) mà chất này còn có tác dụng làm chất tạo khuôn. Thuật ngữ “chất tạo khuôn” có nghĩa là chất có tác dụng thúc đẩy quá trình polyme hóa các gốc monome bằng cách sắp xếp chúng thành cấu hình mong muốn để polyme hóa. Thuật ngữ “polyme hóa theo khuôn” là đã biết trong lĩnh vực này và công nghệ này đã được giải thích khái quát, ví dụ, trong tài liệu: Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, No.9, 980-999 của van Bommel và các đồng tác giả. Trong quá trình polyme hóa theo khuôn, khuôn này thường được loại bỏ sau khi polyme mong muốn được tạo ra. Tuy nhiên, như được thể hiện trong tài liệu của van Bommel đã nêu trên đây, chất tạo khuôn/chất hoạt động bề mặt có thể vẫn được để yên để tạo ra cấu trúc lai hữu cơ/vô cơ. Đã phát hiện được rằng sự kết hợp cấu trúc lai này với polyme được tạo ra tại chỗ sau đó làm cho các vi nang có đặc tính mong muốn.

Hợp chất bất kỳ hoặc hỗn hợp các hợp chất có thể thực hiện cả hai chức năng này có thể được dùng làm chất nhũ hóa là polyme trong bản mô tả này. Một ví dụ cụ thể là các polyanhydrit được tạo ra từ các đơn vị monome thuộc loại được thể hiện trong công thức II:



trong đó n là giá trị để tạo ra trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1000 đến 2 triệu. Chất này có bán trên thị trường, ví dụ, chất có tên là ZeMacTM E400, sản phẩm của Vertellus

Các ví dụ khác về chất nhũ hóa là polyme bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

Các polyme chứa nhóm lactam, ví dụ, polyvinylpyrrolidon (PVP), poly-(N-vinyl caprolactam) (PNVC)

Các polyme chứa nhóm ete trong khung chính (ví dụ, polyetylen oxit), polypropylen glycol) hoặc dưới dạng nhóm biên (ví dụ, poly(ete vinyl metyl));

Các polyme acrylic, ví dụ, axit polymetacrylic, polyacrylamit, poly(N-isopropylacrylamit), poly(N,N-dimetylacrylamit)

Các rượu polyme, ví dụ, poly(rượu vinylic), poly(2-hydroxyetyl acrylat), poly(ete 2-hydroxyetyl vinyl)

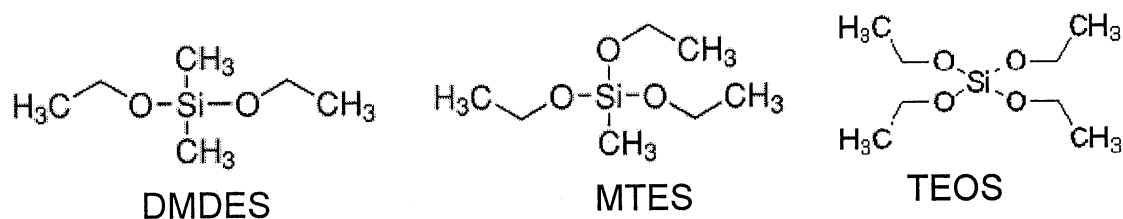
Các polyme tổng hợp khác, ví dụ, poly(2-etyl-2-oxazolin), poly(N-axetyliminoetylen), copolyme styren-anhydrit maleic;

Các polysacarit không ion tan trong nước, ví dụ, metylxenluloza, hydroxyetyl xenluloza, hydroxypropyl xenluloza, hydroxypropyl metyl xenluloza và carboxymetylxenluloza.

Không làm giới hạn sáng chế theo cách bất kỳ, chắc chắn là các hợp chất có thể dùng làm chất nhũ hóa là polyme/chất tạo khuôn trong bản mô tả này là các chất tạo ra phức chất có liên kết hydro mạnh. Các chất đã nêu trên đây không chỉ là chất có thể đáp ứng chức năng này và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể dễ dàng tìm ra các chất khác thích hợp bằng cách thử nghiệm thông thường mà không cần sự sáng tạo.

Liên quan đến PVP, đã bất ngờ phát hiện được rằng tính năng tạo khuôn có thể được gia tăng thêm bằng cách cho thêm một lượng dẫn xuất xenluloza, như carboxymetyl xenluloza (CMC). Tỷ lệ trọng lượng cần thiết của dẫn xuất xenluloza nằm trong khoảng từ 50 đến 90% và của PVP nằm trong khoảng từ 10 đến 50%, cụ thể là trọng lượng cần thiết của CMC nằm trong khoảng từ 65 đến 75% và của PVP nằm trong khoảng từ 25 đến 35%.

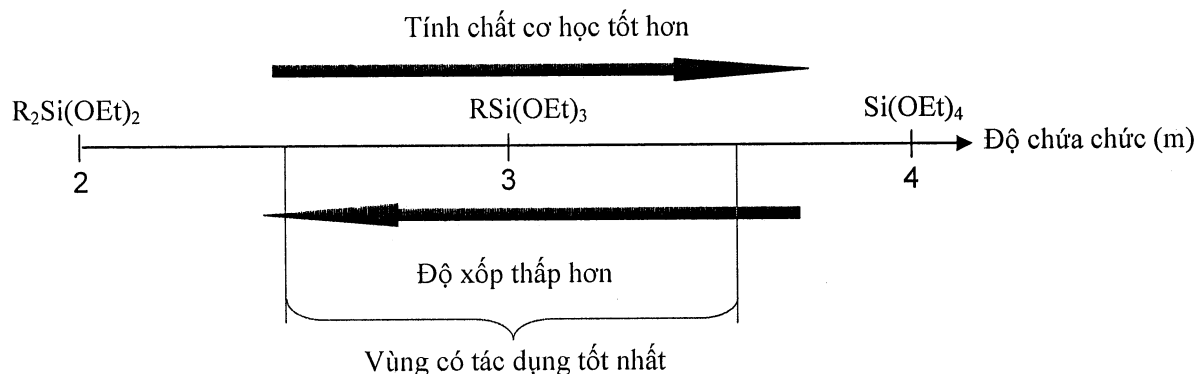
Các hợp chất silan được chọn từ hợp chất có công thức I trên đây sao cho hỗn hợp có ít nhất hai hợp chất silan với 2 nhóm chức khác nhau, trong đó m bằng 2 hoặc 3 hoặc 4. Các hợp chất này sẽ được mô tả cùng với hệ ba monome cụ thể, tuy nhiên phần mô tả này không làm giới hạn chúng và có thể trộn lẫn các hợp chất silan khác nhau của cùng một loại, ví dụ, hai hoặc nhiều hợp chất silan với $m=2$. Các ví dụ cụ thể về hợp chất silan là metyl trietoxysilan (MTES), tetraetoxysilan (TEOS) và dimetyldietoxysilan (DMDES):



Hỗn hợp nêu trên cũng có thể chứa một lượng nhỏ hợp chất silan có $m=1$, ví dụ, trietyletoxysilan, nhưng lượng chất này cần không vượt quá 5% tổng trọng lượng các hợp chất silan. Tỷ lệ của các loại hợp chất silan khác nhau ảnh hưởng đến đặc tính của

viên nang. Việc trộn lẫn các hợp chất silan có số nhóm chức khác nhau ảnh hưởng đến mạng vô cơ mạch thẳng và mạch vòng, điều này làm giảm độ xốp của các polyme lai.

Phần dưới đây minh họa hiện tượng xảy ra khi tỷ lệ này thay đổi:



Dấu hiệu quan trọng ở đây là số nhóm chức silan nghĩa là giá trị m trong Công thức I. Khi số nhóm chức trung bình của hỗn hợp silan tăng lên, các tính chất cơ học được cải thiện nhưng độ ổn định lại giảm đi. Đã phát hiện được rằng giá trị số nhóm chức trung bình thích hợp nhất cho cả ba hợp chất silan này đối với hầu hết các mục đích là nằm trong khoảng từ 2,5 đến 3,5, cụ thể hơn là từ 2,6 đến 3,2. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các giá trị này và các viên nang dùng cho mục đích cụ thể có thể có giá trị nằm ngoài khoảng nêu trên. Ngoài ra, các hỗn hợp monome khác nhau sẽ có số nhóm chức trung bình tối ưu khác nhau một chút nhưng các giá trị này có thể được xác định dễ dàng bằng cách thử nghiệm thông thường mà không cần sự sáng tạo.

Các hợp chất silan có thể được thủy phân bằng cách thay đổi độ pH của hệ chất thành độ pH axit, cụ thể là độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 3. Quá trình này có thể được thực hiện bằng cách cho thêm axit, thường là các axit hữu cơ như axit axetic và axit formic và hỗn hợp của chúng. Quá trình này tạo ra lớp vỏ polyme.

Sau đó, lớp vỏ được tạo liên kết ngang. Quá trình này có thể được thực hiện bằng cách tăng tiếp độ pH của môi trường nước. Quá trình này cần được thực hiện từ từ. Trong quá trình thông thường, tăng độ pH lên 4,5 trong thời gian 30 phút, tăng độ pH lên 5 sau 30 phút tiếp theo, tăng độ pH lên 5,5 sau 30 phút tiếp theo, tăng độ pH lên 6 sau 4 giờ tiếp theo. Tốt hơn, nếu bước ngưng tụ được tiến hành trong môi trường axit nhưng phản ứng này có thể được kết thúc trong môi trường bazơ. Các giá trị nêu trên là không cố định và chúng có thể được thay đổi theo yêu cầu của các chất và quy trình cụ thể. Việc tăng độ pH được thực hiện bằng cách cho thêm bazơ như natri

hydroxit, natri cacbonat và amoni hydroxit.

Các vi nang chứa hoạt chất được tạo ra theo phương pháp này có nhiều ưu điểm. Chúng có các đặc tính cơ học rất tốt và có thể được thay đổi cho phù hợp với mục đích cụ thể bất kỳ. Chúng có tính không thấm ở mức cao, điều này có nghĩa là mức độ tổn hao chất dễ bay hơi như chất tạo hương thơm trong quá trình bảo quản được giảm đáng kể. Đáng kể nhất là chúng không chứa formaldehyt hoặc các hợp chất không mong muốn khác hoặc hợp chất nguy hiểm tiềm tàng như isoxyanat, glutaraldehyt hoặc epoxit.

Liên quan đến các chất tạo hương thơm, các viên nang có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng rộng rãi như các sản phẩm tiêu dùng, ví dụ không làm giới hạn về các sản phẩm này bao gồm các sản phẩm chăm sóc cơ thể (mỹ phẩm, xà phòng, sữa tắm, kem chống nắng), sản phẩm làm sạch trong gia đình (sản phẩm làm sạch bề mặt cứng), sản phẩm giặt (nước giặt và bột giặt, nước xả vải và nước làm mềm vải, các sản phẩm rửa sạch). Do đó, sáng chế đề xuất sản phẩm tiêu dùng chứa thành phần nền và vi nang chứa hoạt chất như đã mô tả trên đây. (Thuật ngữ “thành phần nền của sản phẩm tiêu dùng” có nghĩa là toàn bộ các chất cần thiết khác cho sản phẩm tiêu dùng. Các chất này có thể được chọn theo kinh nghiệm hoặc thói quen thông thường trong lĩnh vực này).

Liên quan đến chất tạo hương thơm, đã phát hiện được rằng các nang đã mô tả trên đây cho phép bao nang rất nhiều thành phần tạo hương thơm. Đã biết rõ rằng một số thành phần tạo hương thơm có khả năng phản ứng tiềm tàng với một số hệ bao nang; ví dụ, các hệ melamin-formaldehyt phổ biến có các nhược điểm do chứa lượng chất tạo hương thơm aldehyt nhất định và điều này có thể làm cho chất tạo hương thơm được giải phóng hoàn toàn không giống như sự giải phóng nước hoa. Các viên nang đã mô tả trên đây có mức độ nhược điểm này được giảm đáng kể so với các phương pháp bao nang đã biết.

Theo một phương án cụ thể khác về các viên nang chứa chất tạo hương thơm, đã phát hiện được rằng một số viên nang đã mô tả trên đây có hiệu quả hữu hiệu trong việc giải phóng chất tạo hương thơm ở điều kiện ướt, ví dụ, khi vải ướt. Đặc tính này ở nhiều viên nang đã biết trong lĩnh vực này, như các viên nang chất dẻo amino, là rất kém hoặc đôi khi không hề có. Một số viên nang, như viên nang trên cơ sở tinh bột, giải phóng tốt trong nước nhưng lại giải phóng không tốt trên vải khô. Một số viên

nang đã mô tả trên đây có tính năng giải phóng trong cả môi trường ướt và khô là giống nhau. Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp tạo ra sự khuếch tán hương thơm trên vải giặt ướt bao gồm bước xử lý vải này bằng sản phẩm giặt chứa các viên nang thu được theo phương pháp đã mô tả trên đây, trong đó hệ nhũ hóa có tác dụng làm chất tạo khuôn được chọn từ polyvinylpyrrolidon và hỗn hợp của nó với dẫn xuất xenluloza.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm giặt chứa viên nang thu được theo phương pháp đã mô tả trên đây, trong đó hệ nhũ hóa có tác dụng làm chất tạo khuôn được chọn từ polyvinylpyrrolidon và hỗn hợp của nó với dẫn xuất xenluloza.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả thêm cùng với các ví dụ sau đây, các ví dụ này thể hiện các phương án cụ thể của sáng chế và không dự định làm giới hạn sáng chế theo cách bất kỳ.

Ví dụ 1

Cho 462g nước, 15g axit formic và 250g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 30,3g MTES, 15,4g TEOS, 22,9g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch natri hydroxit 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 26,6%. Các vi nang này có cỡ hạt trung bình bằng 20 micromet.

Ví dụ 2

Quy trình nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác là sử dụng 58,3g MTES, 13,4g TEOS, 2,9g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 27,9% và cỡ hạt trung bình bằng 17 micromet.

Ví dụ 3

Quy trình nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác là sử dụng 58,3g MTES,

13,4g TEOS, 2,9g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 27,9% và cỡ hạt trung bình bằng 17 micromet.

Ví dụ 4

Quy trình nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác là sử dụng 44,6g MTES, 16,4g TEOS, 11,4g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 26,2% và cỡ hạt trung bình bằng 17 micromet.

Ví dụ 5

Quy trình nêu trong Ví dụ 3 được lặp lại, chỉ khác là sử dụng 300g chất tạo hương thơm và 362g nước.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 41,7% và cỡ hạt trung bình bằng 17 micromet.

Ví dụ 6

Cho 610g nước, 10g axit formic, 30g axit axetic và 75g dung dịch ZEMAC 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 36,8g MTES, 18,7g TEOS, 16g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch amoniac 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 21,8% và cỡ hạt trung bình bằng 20 micromet.

Ví dụ 7

Cho 410g nước, 15g axit formic và 250g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 40,4g vinyltriethoxysilan, 16,4g TEOS, 11,4g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch natri hydroxit 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc

chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 24,5% và cỡ hạt trung bình bằng 22 micromet.

Ví dụ 8

Cho 462g nước, 15g axit formic và 250g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 58,6g MTES, 17,9g TEOS và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch amoniac 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 27,7% và cỡ hạt trung bình bằng 23 micromet.

Ví dụ 9

Cho 440g nước, 15g axit formic và 250g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 40,1g MTES, 16,4g TEOS, 11,4g DMDES, 3,2g phenyltriethoxysilan và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch natri hydroxit 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 28,1% và cỡ hạt trung bình bằng 22 micromet.

Ví dụ 10

Cho 440g nước, 15g axit formic và 250g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 40,1g MTES, 16,4g TEOS, 11,4g DMDES, 3,2g phenyltriethoxysilan và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch natri hydroxit 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc thu được chứa các vi nang có hàm lượng chất rắn 28,1% và cỡ hạt trung bình bằng 22 micromet.

Ví dụ 11

Ví dụ về số nhóm chức trung bình bằng 3,6 là giá trị nằm ngoài sát khoảng mong muốn.

Quy trình nêu trong Ví dụ 1 được lặp lại, chỉ khác là sử dụng 8,5g MTES, 68,4g TEOS, 8,6g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan.

Huyền phù đặc chứa các vi nang thu được có hàm lượng chất rắn 15,8% và cỡ hạt trung bình bằng 35 micromet. Có thể quan sát thấy rằng các vi nang có kích thước lớn hơn và hàm lượng chất rắn thấp hơn. Ngoài ra, các thử nghiệm về tính bền cho thấy rằng khi cho tiếp xúc với chế phẩm nước xả vải trong điều kiện bảo quản một tuần ở nhiệt độ 37°C như được mô tả trong Ví dụ 12 dưới đây, các viên nang dường như không còn chất tạo hương thơm đã được bao nang, điều này cho thấy rằng trong một số trường hợp độ xốp là có lợi nhưng trong trường hợp này lại không có lợi.

Ví dụ 12

Cho 70g nước, 15g axit formic, 100g dung dịch polyvinylpyrrolidon 10% và 400g dung dịch CMC 7LF 2% vào bình phản ứng có dung tích 1 lít kèm theo khuấy. Tăng tốc độ khuấy và cho thêm 200g chất thơm có bán trên thị trường, tiếp đó cho thêm 44,1g MTES, 16,4g TEOS, 11,4g DMDES và 2,5g aminopropyltriethoxysilan ở nhiệt độ trong phòng.

Sau khi thủy phân trong 2 giờ, tăng dần độ pH đến 6 bằng dung dịch natri hydroxit 20% và tăng nhiệt độ đến 80°C. Sau 4 giờ ở nhiệt độ 80°C, huyền phù đặc chứa vi nang được làm nguội dần đến 25°C.

Huyền phù đặc chứa các vi nang thu được có hàm lượng chất rắn 28,1% và cỡ hạt trung bình bằng 11 micromet.

Ví dụ 13

Thử nghiệm đối với các vi nang.

Các vi nang được thử nghiệm trong chế phẩm nước xả vải sau đây

Tên thương mại	Tên hóa học	Nhà cung cấp	Tỷ lệ % trọng lượng
Nước			83,95
MgCl ₂	Magie clorua		1
Rewoquat TM WE 18	Di-(carboxyetyl)hydroxyl etyl metylamoni metosulfat từ mỡ động vật	Goldschmidt	12
Neodol TM 91-8E	Rượu béo có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon được etoxyl hóa có số đơn vị etylen oxit (EO) bằng 10	Givaudan	2
Q4 TM	Silicon	Dow corning	1
Bronidox TM L	2-bromo-2-nitropropan	Cognis	0,03
Proxel TM GWL	Benzisothiazolinon	ICI	0,02

Các viên nang thu được theo Ví dụ 4 được sử dụng. Chúng được bổ sung vào chế phẩm nước xả vải ở dạng huyền phù đặc trong nước.

Một mẫu nước xả vải khác được cho thêm huyền phù đặc chứa các vi nang melamin-formaldehyt (MF) thu được theo phương pháp đã mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế châu Âu số 2111214, được tải chất thơm tương tự với cùng lượng.

Một mẫu nước xả vải khác không chứa chất thơm đã được bao nang mà chỉ chứa chất thơm tự do tương tự với loại chất thơm đã được bao nang với cùng lượng.

Hai loại vi nang được thêm vào với tỷ lệ đủ để tạo ra chế phẩm có nồng độ chất thơm là 0,2% trọng lượng. Trong trường hợp cụ thể này, hàm lượng viên nang MF (chứa lượng chất thơm 36%) trong chế phẩm là 0,56% và hàm lượng viên nang thu được trong Ví dụ 4 (chứa lượng chất thơm 20%) là 1%. Mẫu không chứa vi nang có hàm lượng chất thơm tự do là 0,2%.

Các mẫu khăn bông tắm giống nhau được giặt tương ứng bằng các mẫu nước xả vải trong cùng điều kiện. Kết quả được đánh giá bởi nhóm chuyên gia có kinh nghiệm với thang điểm từ 0 đến 10 như sau:

0 = không thấy có mùi thơm

2 = hầu như không thấy có mùi thơm

4 = mức độ mùi thơm ít

6 = dễ dàng cảm nhận thấy mùi thơm

8 = mùi thơm mạnh

10 = mùi thơm rất mạnh

Bảng 1 thể hiện kết quả thu được ở thời điểm bắt đầu và Bảng 2 thể hiện kết quả thu được sau 2 tháng

Bảng 1

Nước xả vải	không vò, phơi trên móc treo	vò, phơi trên móc treo	không vò, sấy khô	vò, sấy khô
Ví dụ 4	4	6	3	5
Ví dụ 12	4	6	4	6
Viên nang MF	3	6	3	6
Chất thơm tự do	1	1	1	1

Bảng 2

Nước xả vải	không vò, phơi trên móc treo	vò, phơi trên móc treo	không vò, sấy khô	vò, sấy khô
Ví dụ 4	3	4	3	4
Ví dụ 12	4	6	4	6
Viên nang MF	3	5	3	5
Chất thơm tự do	1	1	1	1

Hiệu quả làm thơm mát không khí, nghĩa là hiệu quả giải phóng mùi thơm trong quá trình khô của phương pháp này được đánh giá trong 24 giờ và so sánh với hiệu quả này của các vi nang melamin-formaldehyt đã nêu trên đây. Chúng được đánh giá theo thang điểm giống như đã mô tả trên đây, kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 3

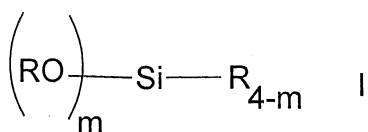
Bảng 3

	Điểm đánh giá mức độ mùi thơm				
	0 giờ	2 giờ	4 giờ	6 giờ	24 giờ
Melamin formaldehyt	1,5	0,5	0,5	0,5	0
Ví dụ 4	5	4,5	2	2	0
Chất thơm tự do	3,5	3	2	2	0

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp tạo ra vi nang chứa hoạt chất bao gồm các bước:

- (i) nhũ hóa hoạt chất trong nước với sự có mặt của chất nhũ hóa là polyme;
- (ii) cho thêm hỗn hợp của ít nhất hai hợp chất silan vào nhũ tương thu được và thủy phân chúng trước khi thực hiện bước tiếp theo;
- (iii) tạo ra lớp vỏ bằng cách tăng độ pH;
khác biệt ở chỗ:
- (iv) chất nhũ hóa là polyme còn có tác dụng làm chất tạo khuôn cho các hợp chất silic hữu cơ;
- (v) các hợp chất silan có công thức I:



trong đó R độc lập là C₁-C₄ alkyl hoặc alken mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa nhóm chức được chọn từ amino và epoxy, m nằm trong khoảng từ 1 đến 4 và được chọn sao cho có mặt ít nhất hai hợp chất silan với m nhóm chức khác nhau.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất nhũ hóa là polyme được chọn từ nhóm bao gồm:

các polyme chứa nhóm lactam, cụ thể là polyvinylpyrrolidon (PVP) và poly-(N-vinyl caprolactam) (PNVC);

các polyme chứa nhóm ete trong khung chính hoặc dưới dạng nhóm biên, cụ thể là polyetylen oxit, polypropylen glycol và poly(ete vinyl metyl);

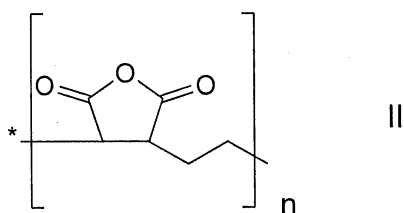
các polyme acrylic, cụ thể là axit polymetacrylic, polyacrylamit, poly(N-isopropylacrylamit) và poly(N,N-dimetylacrylamit);

các rượu polyme, cụ thể là poly(rượu vinylic), poly(2-hydroxyetyl acrylat) và poly(ete 2-hydroxyetyl vinyl);

các polyme tổng hợp khác, cụ thể là poly(2-etyl-2-oxazolin), poly(N-axetyliminoetylen và copolyme styren-anhydrit maleic;

các polysacarit không ion tan trong nước, cụ thể là metylxenluloza, hydroxyetyl xenluloza, hydroxypropyl xenluloza, hydroxypropyl metyl xenluloza và

carboxymethylxenluloza; và
 các polyanhydrit được tạo ra từ các đơn vị monome thuộc loại được thể hiện trong
 công thức II:



trong đó n là giá trị để tạo ra trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1000 đến 2 triệu.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó chất nhũ hóa là polyme là hỗn hợp của PVP kết hợp với dẫn xuất xenluloza.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó tỷ lệ trọng lượng của dẫn xuất xenluloza nằm trong khoảng từ 50 đến 90% và tỷ lệ trọng lượng của PVP nằm trong khoảng từ 10 đến 50%, cụ thể là tỷ lệ trọng lượng của dẫn xuất xenluloza nằm trong khoảng từ 65 đến 75% và tỷ lệ trọng lượng của PVP nằm trong khoảng từ 25 đến 35%.
5. Phương pháp theo điểm 2, trong đó dẫn xuất xenluloza là carboxymethyl xenluloza (CMC).
6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó có ít nhất ba hợp chất silan có mặt.
7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó các hợp chất silan là methyl trietoxysilan (MTES), tetraetoxysilan (TEOS) và dimetyldietoxysilan (DMDES).
8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó số nhóm chức silan trung bình nằm trong khoảng từ 2,5 đến 3,5, cụ thể là từ 2,6 đến 3,2.
9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hợp chất silan có $m=1$ có mặt với hàm lượng tối đa là 5% trọng lượng.

10. Phương pháp theo điểm 1, trong đó các hợp chất silan được thủy phân để tạo ra lớp vỏ polyme bằng cách thay đổi pH của hệ chất này thành độ pH axit, cụ thể là độ pH nằm trong khoảng từ 2 đến 3.
11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lớp vỏ được tạo liên kết ngang bằng cách tăng độ pH đến 4,5 trong 30 phút, tăng độ pH đến 5 sau 30 phút tiếp theo, tăng độ pH đến 5,5 sau 30 phút tiếp theo, tăng độ pH đến 6 sau 4 giờ tiếp theo.
12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hoạt chất là chất tạo hương thơm.
13. Vi nang chứa hoạt chất thu được bằng phương pháp theo điểm 1.
14. Sản phẩm tiêu dùng chứa thành phần nền của sản phẩm tiêu dùng và vi nang chứa hoạt chất thu được theo điểm 13.
15. Phương pháp tạo ra sự khuếch tán hương thơm trên vải giặt ướt bao gồm bước xử lý vải này bằng sản phẩm giặt chứa vi nang có chất tạo hương thơm thu được bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó chất nhũ hóa là polyme được chọn từ polyvinylpyrrolidon và hỗn hợp của nó với dẫn xuất xenluloza.
16. Sản phẩm giặt chứa các vi nang thu được bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó hệ nhũ hóa có tác dụng làm chất tạo khuôn được chọn từ polyvinylpyrrolidon và hỗn hợp của nó với dẫn xuất xenluloza.