



(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) 
1-0022015

(51)⁷ **A61K 8/37, A61Q 13/00, A61K 8/11,**
C11D 3/50, A61K 8/365, A61Q 19/00,
C11D 17/00, C11B 9/00, C11D 3/00

(13) **B**

(21) 1-2015-04476

(22) 20.05.2014

(86) PCT/EP2014/060365 20.05.2014

(87) WO2014/187833 27.11.2014

(30) 13168740.2 22.05.2013 EP

(45) 25.10.2019 379

(43) 25.01.2016 334

(73) FIRMENICH SA (CH)

1, route des Jeunes, P.O. Box 239, 1211 GENEVA 8, Switzerland

(72) HERRMAN, Andreas (CH), BERTHIER, Damien (FR), PARET, Nicolas (FR),
TRACHSEL, Alain (CH)

(74) Công ty TNHH Tư vấn đầu tư và chuyển giao công nghệ (INVESTCONSULT)

(54) **VI NANG KHÔNG KHUẾCH TÁN, SẢN PHẨM TIÊU DÙNG TẠO HƯƠNG**
THƠM CHỨA VI NANG NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐỂ GIẢI PHÓNG CHẤT
THƠM TỪ VI NANG NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến vi nang không khuếch tán chứa pha dầu, ví dụ chất thơm, chứa hợp chất α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng. Khí có thể gây ra sự giãn nở hoặc phá vỡ vi nang cho phép giải phóng pha dầu và do đó tăng tính bền vững lâu dài về nhận biết mùi thơm. Sáng chế còn đề cập đến sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm chứa vi nang này và phương pháp để giải phóng chất thơm từ vi nang này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế liên quan đến vi nang có thể phân tán trong nước có khả năng tăng tính bền vững lâu dài của hoạt chất và khả năng giải phóng các hợp chất này khi tiếp xúc với ánh sáng. Sáng chế đề cập đến vỏ bọc của α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng giải phóng khí, sao cho tạo ra sự giải phóng pha đầu chứa ít nhất một hoạt chất có khả năng mang lại lợi ích hoặc tác động vào môi trường xung quanh, và vi nang thu được trong sản phẩm tiêu dùng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Một trong những vấn đề mà ngành công nghiệp nước hoa phải đối mặt đó là sự mất đi mùi hương tương đối nhanh chóng được tạo ra bởi các hợp chất thơm do sự biến động của chúng, cụ thể là "nốt hương đầu". Ngoài ra, một số thành phần thơm có thể không ổn định trong ứng dụng sản xuất nước hoa chức năng và mất đi do sự phân hủy hoặc bay hơi nhanh chóng. Những vấn đề này thường được giải quyết qua hệ cấp, ví dụ vi nang chứa chất thơm, để giải phóng chất tạo hương thơm theo cách thức được kiểm soát.

Vỏ bọc của chất tạo hương thơm có thể ít nhất một phần giải quyết vấn đề bay hơi, nhưng nhiều loại vi nang được biết đến là mất đi một phần của chất tạo hương thơm trong khi lưu trữ, qua sự khuếch tán qua vỏ hoặc vách ngăn hoặc do bản chất của sản phẩm tiêu dùng mà trong đó chúng kết hợp và chứa hoạt chất bề mặt có khả năng gây rò rỉ chất thơm.

Tuy nhiên, để nhận biết được chất thơm với hệ như vậy cần phá vỡ vi nang một cách cơ học hoặc tạo ra sự rò rỉ tự phát của chất thơm ra khỏi vi nang tại thời điểm mong muốn. Trong trường hợp thứ nhất, trải nghiệm về khứu giác được giới hạn với giai đoạn cọ xát, trong khi trong trường hợp thứ hai, thường gặp vấn đề về hiệu suất do các vấn đề liên quan đến thời hạn sử dụng của sản phẩm tiêu dùng chứa vi nang.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó mong muốn là tạo ra hệ có khả năng giải quyết hoặc ít nhất giảm bớt những vấn đề nêu trên và sáng chế đề xuất một giải pháp như vậy.

Mục đích của sáng chế là đề cập đến vi nang không khuếch tán chứa pha dầu, ví dụ chất thơm, chứa hợp chất photolabil α -ketoaxit hoặc α -ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng. Khí có thể gây ra sự mở rộng hoặc phá vỡ vi nang cho phép giải phóng pha dầu và do đó tăng tính bền vững lâu dài về nhận biết mùi thơm. Sáng chế còn đề cập đến sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm chứa vi nang này và phương pháp để giải phóng chất thơm từ vi nang này.

Theo sáng chế, chất tạo hương thơm được bọc trong vỏ hoặc màng rắn hoặc là một phần của hệ chất nền cùng với hợp chất mà có thể gây ra sự mở rộng hoặc phá vỡ vi nang và do đó tạo ra trải nghiệm về khứu giác mà không cần giai đoạn cọ xát hoặc phụ thuộc vào hiện tượng rò rỉ mà khó kiểm soát.

Vấn đề tương tự cũng ứng dụng cho nhiều chất có ích khác.

Hiện tại có thể xác nhận rằng vỏ bọc của hợp chất photolabile có thể tạo khí bên trong vi nang dẫn đến hiệu ứng mong muốn, tức là sự mở rộng hoặc phá vỡ tự phát của vi nang khi tiếp xúc với ánh sáng. Hiệu ứng này đáng ngạc nhiên bởi vì độ trong suốt không thuận lợi của vỏ nang hoặc vách ngăn đối với ánh sáng được mong đợi rằng sẽ làm giảm hiệu quả của phản ứng quang hóa cần thiết để giải phóng khí.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1: Hình ảnh kính hiển vi đồng tiêu của Vi nang D theo theo sáng chế, được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b, chứa Romascone[®] như pha dầu và etyl 2-oxo-2-phenylacetat như α -ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng. Hình ảnh thứ nhất (a) được chụp trước khi tiếp xúc với Tia UVA, các hình ảnh còn lại (b-f) sau khi bật Tia UVA. Các hình ảnh thể hiện sự hình thành khí bên trong viên nang (ví dụ hình mũi tên trong hình ảnh (c)), tiếp theo bởi sự rò rỉ pha dầu ra khỏi viên nang (ví dụ hình mũi tên trong hình ảnh (d)).

- Fig. 2: So sánh lượng 4-tert-butylxyclohexyl axetat (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang A, được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3a, chứa α -ketoeste có khả năng tạo ra khí theo sáng chế (—) và từ Vi nang so sánh tương đương A mà không có α -ketoeste được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3a) (·····) như đã xác định bởi phân tích khoảng trống động sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng.
- Fig.3: So sánh lượng Romascone[®] (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang F, chứa etyl 2-oxo-2-phenylaxetat, và K, chứa etyl 3-metyl-2-oxopentanoat, có khả năng tạo ra khí theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b và 3c và lượng từ Vi nang so sánh tương đương của tài liệu kỹ thuật B, chứa phenetyl 2-oxo-2-phenylaxetat, và C mà không có α -ketoeste và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3b và 3c như đã xác định bởi phân tích khoảng trống động sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng.
- Fig. 4: So sánh lượng Romascone[®] (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang D tỷ lệ (dầu thơm/hợp chất photolabil = 0,25), F (tỷ lệ dầu thơm/hợp chất photolabil = 1), và I (tỷ lệ dầu thơm/hợp chất photolabil = 3), chứa etyl 2-oxo-2-phenylaxetat có khả năng tạo ra khí theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b và từ Vi nang so sánh tương đương của tài liệu kỹ thuật C mà không có α -ketoeste và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3c như đã xác định bởi phân tích khoảng trống động sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng.
- Fig. 5: So sánh lượng Romascone[®] (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang E (tỷ lệ vô/pha dầu = 0,16) và F (vô/pha dầu tỷ lệ = 0,24), chứa etyl 2-oxo-2-phenylaxetat có khả năng tạo ra khí theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b và từ Vi nang so sánh tương đương của tài liệu kỹ thuật C (vô/pha dầu tỷ lệ = 0,24) mà không có α -ketoeste và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3c như đã xác định bởi phân tích khoảng trống động sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng.

Fig. 6: So sánh lượng Romascone® (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang G (vỏ/pha dầu tỷ lệ = 0,32), chứa ethyl 2-oxo-2-phenylaxetat có khả năng tạo ra khí theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b và từ Vi nang so sánh tương đương của tài liệu kỹ thuật C (vỏ/pha dầu tỷ lệ = 0,24) mà không có α -ketoeste và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3c như đã xác định bởi phân tích khoảng trống động sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng.

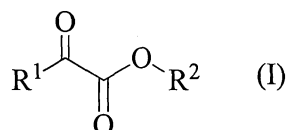
Fig. 7: Lượng Romascone® (dầu thơm) được giải phóng từ Vi nang P, chứa ethyl 2-oxo-2-phenylaxetat có khả năng tạo ra khí theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3h.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đối tượng của sáng chế là vi nang không khuếch tán chứa:

a) lõi chứa, hoặc thậm chí bao gồm:

- pha dầu;
- ít nhất một α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra khí, khi tiếp xúc với ánh sáng mà khí này được chọn trong số nhóm gồm có CO và CO₂ và có công thức:



trong đó R¹ là:

- i) nhóm hydrocacbon C₁₋₁₆ tùy ý chứa từ một đến bốn nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii) nhóm có công thức R^{1'}(CO-COOR²)_n trong đó R² có nghĩa tương tự như dưới đây và R^{1'} là nhóm hydrocacbon C₂₋₁₀, tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO, trong đó R^{1'} được liên kết với nhóm chức keto của α -ketoaxit hoặc α -ketoeste và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

và trong đó R^2 là một nguyên tử hydro hoặc ion kim loại kiềm, hoặc nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

- a) nhóm hydrocacbon C_{1-4} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ; hoặc
- b) nhóm hydrocacbon C_{5-22} tùy ý chứa từ một đến mười nguyên tử oxy hoặc từ một đến hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C_{5-22} nêu trên sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc $O-R^2$ là hợp chất không mùi; hoặc
- c) nhóm có công thức $R^{2'}(OOC-CO-R^1)_n$ trong đó R^1 có nghĩa tương tự như trên đây và $R^{2'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-12} tùy ý chứa từ một đến sáu nguyên tử oxy và trong đó $R^{2'}$ được liên kết với nhóm chức este của α -ketoeste, và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

miễn là ít nhất một trong số R^1 hoặc R^2 là nhóm như đã xác định trong i) hoặc

a) hoặc b) tương ứng; và

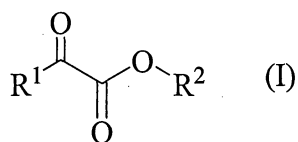
- tùy chọn chứa ít nhất một chất quang xúc tác; và

- b) vỏ xung quanh lõi nêu trên và được tạo thành bởi phản ứng polyme hóa bề mặt, bởi quá trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hoặc phương pháp sinh giọt.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, vi nang nêu trên bao gồm:

A. lõi chứa, hoặc thậm chí gồm có:

- pha dầu;
- ít nhất một photolabile α -ketoeste có khả năng tạo ra khí, khi tiếp xúc với ánh sáng mà khí này được chọn trong số nhóm gồm có CO hoặc CO_2 và có công thức



trong đó R^1 là:

A. nhóm hydrocacbon C_{1-16} tùy ý chứa từ một đến bốn nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ; hoặc

- ii) nhóm có công thức $R^{1'}(CO-COOR^2)_n$ trong đó R^2 có nghĩa tương tự như dưới đây và $R^{1'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-10} và được liên kết với nhóm chức ketoeste và n là số nguyên giữa 1 và 4; và

trong đó R^2 là nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà:

- a) nhóm hydrocacbon C_{1-4} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ;
 - b) nhóm hydrocacbon C_{5-22} tùy ý chứa từ một đến mười nguyên tử oxy hoặc từ một đến hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C_{5-22} nêu trên sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc $O-R^2$ là hợp chất không mùi; hoặc
 - c) nhóm có công thức $R^{2'}(OOC-CO-R^1)_n$ trong đó R^1 có nghĩa tương tự như trên đây và $R^{2'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-12} tùy ý chứa từ một đến sáu nguyên tử oxy và được liên kết với nhóm chức ketoeste và n là số nguyên giữa 1 và 4;
- miễn là ít nhất một trong số R^1 hoặc R^2 là nhóm như đã xác định trong i) hoặc a) hoặc b) tương ứng; và
- tùy ý chứa ít nhất một chất quang xúc tác; và

B. vỏ bao quanh lõi nêu trên và được tạo thành bởi phản ứng polyme hóa bề mặt hoặc bởi quá trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hóa.

Tốt hơn là, không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO.

Để rõ ràng hơn, khái niệm "vi nang", hoặc tương tự, trong sáng chế có nghĩa là vi nang chứa một vỏ hoặc vách ngăn cứng trên cơ sở oligome bên ngoài và một pha dầu liên tiếp bên trong được bọc bởi lớp vỏ bên ngoài. Theo cách khác, vỏ bọc như hệ vỏ-lõi (ví dụ giọt tụ) hoặc hệ với hình thái chất nền (ví dụ giọt ép hoặc pha rắn xốp chứa những giọt chất lỏng) được coi là một phần của sáng chế. Khái niệm "vỏ-lõi" có nghĩa là pha dầu được bao bởi vỏ trong đó khái niệm "hình thái chất nền" có nghĩa là pha dầu được phân tán trong chất nền.

Tốt hơn là vi nang là hệ vỏ-lõi.

Để rõ ràng hơn, khái niệm "không khuếch tán" hoặc tương tự, trong sáng chế có nghĩa là vỏ hoặc vách ngăn của vi nang không thấm qua pha dầu bên trong vi nang. Khái niệm "không thấm qua", có nghĩa là việc giải phóng pha dầu khi không có ánh sáng qua vỏ là không đáng kể hoặc không nhận biết được (tức là dưới ngưỡng mùi thơm).

Khái niệm “pha dầu” có nghĩa là chất lỏng hoặc dung dịch, ở 20°C và áp suất 1 atm, và có khả năng mang lại lợi ích hoặc tác động vào môi trường xung quanh, và cụ thể là chứa chất tạo hương thơm, tạo hương vị, dành cho mỹ phẩm, chăm sóc da, chống mùi hôi, diệt khuẩn, diệt nấm, thành phần hóa nông hoặc dược phẩm, chất chẩn đoán và/hoặc chất hấp dẫn hoặc diệt côn trùng.

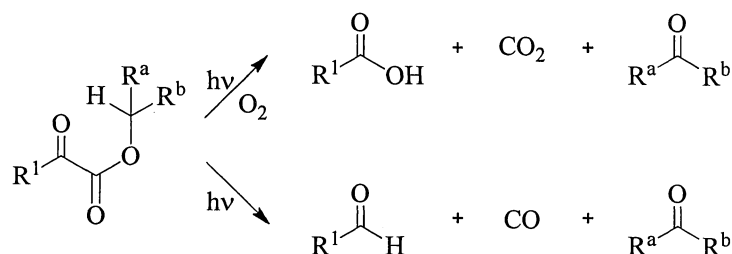
Pha dầu nêu trên có thể bao gồm một hợp chất riêng lẻ hoặc hỗn hợp các hợp chất trong đó ít nhất một trong các hợp chất nêu trên có ít nhất một tính chất mà làm cho nó hữu ích như là tạo hương thơm, tạo hương vị, dành cho mỹ phẩm, chăm sóc da, đặc tính chống mùi hôi, diệt khuẩn, diệt nấm, thành phần hóa nông hoặc dược phẩm, chất chẩn đoán và/hoặc chất hấp dẫn hoặc diệt côn trùng.

Tốt hơn là, pha dầu nêu trên có thể bao gồm một hợp chất riêng lẻ hoặc hỗn hợp các hợp chất trong đó ít nhất một trong các hợp chất nêu trên có ít nhất một tính chất mà làm cho nó hữu ích như là tạo hương thơm, tạo hương vị, dành cho mỹ phẩm, chăm sóc da, đặc tính chống mùi hôi, diệt khuẩn, diệt nấm, thành phần hóa nông hoặc dược phẩm và/hoặc chất hấp dẫn hoặc diệt côn trùng.

Thực tế, sáng chế được thực hiện chính xác theo cách tương tự, độc lập với các tính chất chính xác của pha dầu. Do đó, cần hiểu rằng thậm chí nếu sáng chế được minh họa thêm dưới đây với tham chiếu cụ thể đến thành phần “tạo hương thơm”, các phương án dưới đây cũng được ứng dụng cho các loại dầu khác (tức là ví dụ nó có thể thay thế khái niệm “tạo hương thơm” với “tạo hương vị”, “dành cho mỹ phẩm”, “chăm sóc da”, “chống mùi hôi”, “diệt khuẩn”, “diệt nấm”, “dược phẩm”, “hóa nông”, “chất chẩn đoán”, “hấp dẫn côn trùng” hoặc với “diệt côn trùng”).

Để rõ ràng hơn, khái niệm “nhóm bậc nhất hoặc bậc hai”, hoặc tương tự, trong sáng chế có nghĩa là nhóm nêu trên được liên kết với nguyên tử oxy qua nhóm CH hoặc CH₂, nói cách khác nhóm R² cũng là nhóm có công thức (R^a)(R^b)CH hoặc (R^a)CH₂ và aldehyt hoặc keton tương ứng được tạo thành khi tiếp xúc với ánh sáng có công thức (R^a)(R^b)C=O hoặc (R^a)CHO.

Tham chiếu đến aldehyt hoặc keton tương ứng là quan trọng bởi vì khi tiếp xúc với ánh sáng photolabil α -ketoeste nêu trên được cho là phân hủy theo phản ứng sau đây (thể hiện tại đây đối với nhóm bậc hai R^2):



Tùy thuộc vào liệu (xung quanh) oxy có phản ứng với chất trung gian phản ứng mà được tạo ra khi tiếp xúc với hợp chất có công thức (I) với ánh sáng, khí là CO hoặc CO_2 hoặc hỗn hợp của nó được tạo thành ngoài aldehyt hoặc keton đề cập trên đây.

Với sự có mặt hoặc vắng mặt oxy, α -ketoaxit được cho là phân hủy khi tiếp xúc với ánh sáng trong phản ứng truyền electron để tạo thành CO_2 .

Để rõ ràng hơn, khái niệm “hợp chất không mùi”, hoặc tương tự, trong sáng chế có nghĩa là aldehyt hoặc keton nêu trên có áp suất bay hơi thấp hơn 2,0 Pa, thu được bằng phép tính sử dụng chương trình EPI suite (4,0); EPA (US Environmental Protection Agency) và Syracuse Research Corpotý lện (SRC), 2000. Tốt hơn là áp suất bay hơi nêu trên thấp hơn 1,0 Pa, thấp hơn 0,1 Pa, hoặc thậm chí thấp hơn 0,01 Pa, có nghĩa là aldehyt hoặc keton tương ứng nêu trên không phải là thành phần tạo hương thơm.

Cần hiểu rằng “... nhóm hydrocacbon...” có nghĩa là nhóm nêu trên gồm có các nguyên tử hydro và cacbon và có thể dưới dạng nhóm alkyl, alkenyl, hoặc alkynyl mạch thẳng, mạch nhánh hoặc vòng, thơm, ví dụ, nhóm alkyl mạch thẳng, hoặc cũng có thể dưới dạng hỗn hợp các loại nhóm nêu trên, ví dụ nhóm cụ thể có thể chứa alkyl mạch thẳng, alkenyl mạch nhánh (ví dụ có một hoặc nhiều liên kết đôi cacbon-cacbon), phân tử alkyl và aryl (poly)xyclic, nếu không hạn chế cụ thể chỉ một loại đã đề cập. Tương tự, trong tất cả phương án của sáng chế, khi một nhóm được đề cập dưới dạng nhiều hơn một loại cấu trúc liên kết (ví dụ mạch thẳng, vòng, hoặc nhánh) và/hoặc bão hòa hoặc không bão hòa (ví dụ alkyl, thơm hoặc alkenyl), có nghĩa là nhóm mà có thể chứa các phân tử

có cấu trúc liên kết bất kỳ trong số các cấu trúc nêu trên hoặc bão hòa hoặc không bão hòa, như đã giải thích trên đây. Tương tự, trong tất cả phương án của sáng chế, khi một nhóm được đề cập dưới dạng một loại bão hòa hoặc không bão hòa, (ví dụ alkyl), có nghĩa là nhóm nêu trên có thể là loại cấu trúc liên kết bất kỳ (ví dụ mạch thẳng, vòng, hoặc nhánh) hoặc có một vài phân tử với cấu trúc liên kết khác nhau.

Để rõ ràng hơn, khái niệm “tùy chọn chứa một hoặc hai nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ”, hoặc tương tự, trong sáng chế có nghĩa là nhóm mà được tham chiếu đến, có thể bao gồm nhóm chức năng như ví dụ amin, ete, thioete, axetal, este, aldehyt, keton, amit, cacboxylat hoặc rượu.

Theo một phương án cụ thể của sáng chế, vi nang vỏ-lõi của sáng chế là đặc biệt hữu ích khi pha dầu chứa dầu tạo hương thơm, tức là thành phần tạo hương thơm riêng lẻ hoặc chế phẩm tạo hương thơm. “Thành phần tạo hương thơm” là hợp chất, mà hiện đang được sử dụng trong ngành công nghiệp nước hoa, tức là hợp chất mà được sử dụng như hoạt chất trong chế phẩm hoặc hợp phần tạo hương thơm để đem lại hiệu ứng hưởng thụ. Theo cách khác, thành phần tạo hương thơm như vậy cần được công nhận bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này rằng có khả năng truyền hoặc biến đổi mùi thơm của chế phẩm của theo hướng tích cực hoặc dễ chịu, và không chỉ có mùi thơm. Để rõ ràng hơn, định nghĩa của thành phần tạo hương thơm có nghĩa là bao gồm các hợp chất mà không nhất thiết phải có mùi thơm nhưng có khả năng điều chỉnh mùi thơm. Để rõ ràng hơn, định nghĩa của thành phần tạo hương thơm có nghĩa là cũng bao gồm chất thơm đặc trưng, tức là các hợp chất mà sau khi phân hủy giải phóng một thành phần tạo hương thơm. “Chế phẩm tạo hương thơm” là hỗn hợp các hợp chất bao gồm ít nhất hai thành phần tạo hương thơm.

Nói chung, các thành phần tạo hương thơm này thuộc các lớp hóa học khác nhau như rượu, lacton, aldehyt, keton, este, ete, este nitril, terpenoit, hợp chất dị vòng chứa nitơ hoặc chứa lưu huỳnh và các loại tinh dầu, và các thành phần tạo hương thơm nêu trên có thể có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp. Ví dụ cụ thể của các thành phần tạo hương thơm như vậy có thể được tìm thấy trong các tài liệu tham chiếu như cuốn sách của S. Arctander, “Perfume và Flavor Chemicals”, đã xuất bản bởi tác giả, Montclair (New Jersey, USA), 1969, hoặc các tài liệu gần đây, hoặc tác liệu khác có bản chất tương

tự, cũng như vô số tài liệu sáng chế trong ngành công nghiệp nước hoa. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật của sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm đều biết đến các tài liệu này là nhằm đem lại mùi thơm dễ chịu cho một sản phẩm tiêu dùng.

Cụ thể là dầu tạo hương thơm này có thể chứa dung môi và chất hỗ trợ sử dụng trong ngành sản xuất nước hoa.

"Dung môi sử dụng trong ngành sản xuất nước hoa" tại đây có nghĩa là một vật liệu thực chất là trung tính theo quan điểm ngành sản xuất nước hoa, tức là không làm thay đổi đáng kể tính chất cảm quan của các thành phần tạo hương thơm và nói chung không thể trộn lẫn với nước, tức là có tính hòa tan trong nước dưới 10%, hoặc thậm chí dưới 5%. Dung môi thường được sử dụng trong sản xuất nước hoa, như ví dụ dipropylenglycol, diethyl phtalat, isopropyl myristat, benzyl benzoat, 2-(2-etoxyetoxy)-1-ethanol hoặc etyl xitrat, limonen hoặc tecpen khác, isoparaffin như đã biết với nhãn hiệu Isopar[®] (nguồn gốc: Exxon Chemical) hoặc ete glycol và este ete glycol như đã biết với nhãn hiệu Dowanol[®] (nguồn gốc: Dow Chemical Company), đều là dung môi thích hợp cho mục đích của sáng chế.

"Chất hỗ trợ sử dụng trong ngành sản xuất nước hoa" tại đây có nghĩa là một thành phần có khả năng đem lại thêm những lợi ích khác như màu sắc, tính ổn định hóa học, v.v... Mô tả chi tiết về bản chất và loại chất hỗ trợ thường được sử dụng trong chất cơ bản tạo hương thơm không thể đầy đủ, nhưng cần lưu ý rằng những thành phần nêu trên đều đã biết bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Pha dầu nêu trên có thể bao gồm lượng khác nhau tùy thuộc vào bản chất của nó và nồng độ của hiệu ứng khứu giác mục tiêu. Đặc trưng là, vi nang chứa, trên cơ sở tổng trọng lượng của vi nang, từ khoảng 1% đến khoảng 99% tính theo trọng lượng, của pha dầu. Tốt hơn là vi nang chứa từ khoảng 20% đến khoảng 96% pha dầu.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, photolabile α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên (tại đây cũng đề cập là "hợp chất photolabile" hoặc đơn giản là "-ketoaxit" hoặc "-ketoeste") khi phân hủy tạo ra khí cùng với các hợp chất hoặc phần cặn không mùi. Theo

phương án bất kỳ của sáng chế, photolabile α -ketoaxit hoặc α -ketoeste là một hợp chất trong đó R^1 là:

- i) nhóm hydrocacbon C_{1-10} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại được liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii) nhóm có công thức $R^{1'}(CO-COOR^2)_n$ trong đó R^2 có nghĩa tương tự như trên hoặc dưới đây và $R^{1'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-6} và n bằng 1 hoặc 2.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, R^1 nêu trên là:

- i-a) nhóm C_{1-6} alkyl, alkenyl, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại được liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- i-b) nhóm phenyl tùy ý được thế bởi một hoặc hai nhóm alkyl C_{1-4} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại được liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii-a) nhóm có công thức $R^{1'}(CO-COOR^2)_n$ trong đó R^2 có nghĩa tương tự như trên hoặc dưới đây và $R^{1'}$ là nhóm phenyl và n bằng 1 hoặc 2.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, R^1 là:

- i-a) nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl C_{1-6} , hoặc
- i-b) nhóm phenyl tùy ý được thế bởi một hoặc hai nhóm alkyl C_{1-4} ; hoặc
- ii-a) nhóm có công thức $R^{1'}(CO-COOR^2)_n$ trong đó R^2 có nghĩa tương tự như trên hoặc dưới đây và $R^{1'}$ là nhóm phenyl và n bằng 1 hoặc 2.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, photolabile α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên là hợp chất trong đó R^2 là nguyên tử hydro hoặc nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

- a) nhóm hydrocacbon C_{2-4} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ; hoặc
- b) nhóm hydrocacbon C_{5-16} tùy ý chứa từ một đến bảy nguyên tử oxy hoặc từ một đến hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C_{5-16} sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc $O-R^2$ là hợp chất không mùi; hoặc

- c) nhóm có công thức $R^{2'}(OOC-CO-R^1)_n$ trong đó R^1 có nghĩa tương tự như trên đây và $R^{2'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-6} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy và n bằng 1 hoặc 2.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, R^2 là nguyên tử hydro hoặc nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

a-i) nhóm hydrocacbon C_{2-3} ;

b-i) nhóm hydrocacbon C_{5-10} tùy ý chứa từ một đến ba nguyên tử oxy hoặc một hoặc hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C_{5-16} nêu trên sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc $O-R^2$ là hợp chất không mùi; hoặc

c-i) nhóm có công thức $R^{2'}(OOC-CO-R^1)$ trong đó R^1 có nghĩa tương tự như trên đây, $R^{2'}$ là nhóm hydrocacbon C_{2-6} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, hợp chất photolabile được ưu tiên có công thức (I) là hợp chất trong đó R^1 là nhóm được chọn từ phenyl, metyl, etyl, propyl, isopropyl, 2-metylpropyl, n-butyl, 2-butyl, tert-butyl, pentyl, xyclopentyl, hexyl, xyclohexyl, 2-mesityl, 2-furanyl, 2-etoxy-2-oxoetyl, 2-metoxy-2-oxoetyl, 2-isopropoxy-2-oxoetyl, 2-oxopropyl, 3-etoxy-3-oxopropyl, 3-metoxy-3-oxopropyl, 3-isopropoxy-3-oxopropyl, 3-oxobutyl, 4-etoxy-4-oxobutyl, 4-metoxy-4-oxobutyl, 4-isopropoxy-4-oxobutyl và 3,3-dimetyl-2-oxobutyl; thậm chí tốt hơn nữa là R^1 là nhóm phenyl.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, hợp chất photolabil được ưu tiên có công thức (I) là hợp chất trong đó R^2 là nhóm được chọn từ metyl, etyl và isopropyl và trong đó $R^{2'}$ là nhóm được chọn từ ethanediyl và propanediyl.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng ở bước sóng giữa 450 và 320 nm, tốt hơn là giữa 400 và 320 nm và thậm chí tốt hơn nữa là giữa 380 và 340 nm.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên tan ra với tốc độ trên $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, tốt hơn là với tốc độ trên $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, khi tiếp xúc với ánh sáng tia UVA $3,1 \text{ mW/cm}^2$ ở 25°C trong 120 phút và ở nồng độ 8 mM trong axetonitril. Điều này tương ứng với toàn bộ năng lượng ca. $22,3 \text{ J/cm}^2$.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên đặc trưng bởi logP được tính giữa 0,5 và 6, tốt hơn là giữa 1,3 và 5, tốt hơn nữa là giữa 1,5 và 4,5, “logP được tính” nêu trên là thông số phân vùng được tính của hợp chất photolabile giữa octanol và nước và có thể thu được theo chương trình EPI suite (4,0); EPA (US Environmental Protection Agency) và Syracuse Research Corporation (SRC), 2000.

Hợp chất photolabil nêu trên có thể bao gồm trong vi nang với lượng khác nhau tùy thuộc vào tính chất của nó và tốc độ giải phóng pha dầu mục tiêu. Đặc trưng là, vi nang chứa, trên cơ sở tổng trọng lượng của vi nang, từ khoảng 1% đến khoảng 99,9990% theo trọng lượng, của hợp chất photolabil. Tốt hơn là vi nang chứa từ khoảng 5% đến khoảng 80% của hợp chất photolabil, tốt hơn nữa là từ 10% đến khoảng 50% của hợp chất photolabil, thậm chí tốt hơn nữa là từ 15% đến khoảng 30% của hợp chất photolabil.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, một vài hợp chất photolabil giải phóng khí có thể được sử dụng đồng thời như hỗn hợp, mà tất cả có thể giải phóng loại khí tương tự hoặc khác nhau.

Khi tiếp xúc với ánh sáng, hợp chất photolabil được cho là tạo ra khí mà, trong viên nang không khuếch tán (như đã xác định trên đây), làm tăng áp lực bên trong dẫn đến sự giải phóng pha dầu. Việc tăng áp lực bên trong có thể dẫn đến sự mở rộng hoặc phá vỡ vỏ hoặc vách ngăn của vi nang. Sự mở rộng (phình ra) của vỏ nang làm cho viên nang khuếch tán nhiều hơn về phía ngoài và do đó tạo điều kiện giải phóng pha dầu được bọc. Tùy thuộc vào kết cấu của vỏ nang và tốc độ tạo thành khí, sự mở rộng của vỏ nang có thể cuối cùng dẫn đến phá vỡ hoàn toàn vỏ nang và do đó cho phép pha dầu rò rỉ ra ngoài. Tất cả thông số này có thể dễ dàng tối ưu hóa bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này xem xét độ dày của vách ngăn, tính chất hóa học và sự tiếp nhận hợp chất photolabil trong viên nang cũng như tốc độ giải phóng mong muốn.

Một số hợp chất photolabil có công thức (I) có sẵn trên thị trường, một số khác có thể được điều chế theo phương pháp đã biết thông thường được đề cập trong tài liệu kỹ thuật.

Hợp chất photolabil có công thức (i) có thể được điều chế như mô tả trong công bố đơn quốc tế WO 99/60990, của chủ đơn hiện tại. Ví dụ, hợp chất photolabil có công thức (I) có thể thu được bởi este hóa axit 2-oxoaxetic với rượu tương ứng, bằng phản ứng chuyển hóa este của 2-oxoaxetat, như metyl hoặc etyl 2-oxoaxetat, với rượu tương ứng hoặc ngay cả bằng phản ứng Grignard của hydrocacbon được thế bromo với dialkyl oxalat tương ứng. Theo cách khác, hợp chất photolabile cũng có thể thu được bởi oxi hóa 2-hydroxyaxetat hoặc bởi phản ứng Friedel-Crafts của dẫn xuất aryl với 2-cloro-2-oxoaxetat với sự có mặt của axit Lewis.

Hiệu quả của sự tạo ra khí từ hợp chất photolabil nêu trên khi tiếp xúc với ánh sáng có thể bị ảnh hưởng bởi sự truyền năng lượng qua chất quang xúc tác, chất quang xúc tác nêu trên có thể hoạt động qua cơ chế khác nhau như sự cảm quang, sự quang xúc tác hoặc hỗ trợ quang xúc tác. Như đã xác định bởi the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) trong Pure and Applied Chemistry, 2006, tập 79, trang 293-465, thuật ngữ “sự cảm quang” thể hiện “sự thay đổi quang hóa hoặc quang lý xảy ra ở một đối tượng phân tử do sự hấp thụ ban đầu của bức xạ bởi một đối tượng phân tử khác được gọi là “chất cảm quang”, “sự quang xúc tác” có nghĩa là “sự thay đổi về tỷ lệ của phản ứng hóa học hoặc sự bắt đầu của nó dưới tác động của bức xạ tia cực tím, nhìn thấy được, hoặc bức xạ hồng ngoại với sự có mặt của một chất – chất quang xúc tác – mà hấp thụ ánh sáng và tham gia vào sự biến đổi hóa học của các chất tham gia phản ứng”. Tương tự, thuật ngữ “hỗ trợ quang xúc tác” được xác định bởi nguồn tương tự như “phản ứng xúc tác tham gia sản xuất chất xúc tác bởi sự hấp thụ bức xạ tia cực tím, nhìn thấy được, hoặc bức xạ hồng ngoại”.

Thành phần A. của vi nang theo sáng chế do đó tùy chọn còn chứa ít nhất một chất quang xúc tác. Sự lựa chọn chất quang xúc tác thích hợp phụ thuộc vào kết cấu của hợp chất photolabil tạo khí và trên môi chất trong đó phản ứng quang hóa được cho là diễn ra. Do đó, chất quang xúc tác nêu trên có kết cấu hóa học khác nhau và đã biết bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này; ví dụ đặc trưng dễ dàng được tìm thấy trong tài liệu sáng chế (ví dụ M. Wainwright, “Photosensitizers in Biomedicine”, John Wiley & Sons, Chichester, 2009, hoặc G. K. Castello (Ed.), “Handbook of Photocatalysts: Preparation, Structure and Applications”, Materials Science and Technologies Series, Nova Science

Publishers, New York, 2010, hoặc trong tài liệu khác có bản chất tương tự, cũng như nhiều tài liệu sáng chế trong lĩnh vực cảm quang hoặc quang xúc tác).

Các ví dụ không hạn chế về các hợp chất có thể thích hợp như là các chất quang xúc tác trong một số trường hợp (ví dụ đối với việc sử dụng α -ketoaxit) chứa chất nhuộm màu, như xanh metylen, rose bengal, riboflavin hoặc rhodamin B, cũng như là các dạng khác nhau của dioxit titan.

Chất quang xúc tác nêu trên có thể được bao gồm với lượng khác nhau tùy thuộc vào bản chất và tốc độ giải phóng của pha dầu mục tiêu. Đặc trưng là, vi nang chứa, tính trên tổng trọng lượng vi nang, từ khoảng 0,01% đến khoảng 50% tính theo trọng lượng, của chất quang xúc tác. Tốt hơn là vi nang chứa từ khoảng 1% đến khoảng 20% chất quang xúc tác.

Thành phần B. của vi nang theo sáng chế là vỏ bề mặt chung mà có thể thu được bởi nhiều quy trình.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, vỏ nêu trên dựa trên cơ sở nhựa aminoplast, polyamit, polyeste, polyure hoặc polyuretan hoặc hỗn hợp của chúng. Nhựa và vỏ nêu trên là đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, vỏ này tốt hơn là thu được bằng quy trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hóa, phản ứng polyme hóa bề mặt, phương pháp sinh giọt hoặc tất cả các phương pháp nêu trên. Các quy trình này đã được mô tả trong tài liệu kỹ thuật. Quy trình này có thể, ví dụ, dựa trên cơ sở nhựa amino được tạo ra do phản ứng đa trùng ngưng của aldehyt (ví dụ formaldehyt, 2,2-dimetoxyethanal, glyoxal, axit glyoxylic hoặc glycolaldehyt và hỗn hợp của chúng) với một amin, cụ thể là ure, benzoguanamin, glycoluril, melamin, metylol melamin, metylol melamin metyl hóa, guanazol và tương tự, cũng như hỗn hợp của chúng. Ví dụ ure thích hợp là ure dimetylol, ure dimetylol metyl hóa, ure-resorcinol, và hỗn hợp của chúng.

Một số tài liệu chuyên đề liên quan đến vỏ bọc chất thơm bởi phản ứng đa trùng ngưng của nhựa amino, cụ thể là nhựa trên cơ sở melamin, với aldehyt được thể hiện bởi các ấn phẩm đã xuất bản như của K. Dietrich et al. trong *Acta Polymeica*, 1989, tập 40, trang 243, 325 và 683, cũng như 1990, tập 41, trang 91, Các ấn phẩm này mô tả các thông số khác nhau ảnh hưởng đến việc điều chế vi nang vỏ-lõi theo phương pháp của tài liệu kỹ thuật mà được chi tiết và minh họa thêm trong tài liệu sáng chế này. Tài liệu sáng chế US 4'396'670, đối với Wiggins Teape Origin Limited là một ví dụ thích hợp. Kể từ đó, nhiều tác giả và nhà phát minh khác đã làm phong phú thêm tài liệu trong lĩnh vực này và khó có thể bao gồm hết tất cả công bố đơn đó tại đây nhưng kiến thức chung về lĩnh vực vỏ bọc này rất quan trọng. Một số công bố đơn thích hợp gần đây, mà nhấn mạnh việc sử dụng vi nang thích hợp, được thể hiện bởi ví dụ ấn phẩm của H.Y.Lee et al., trong *J. Microencapsulation*, 2002, tập 19, trang 559-569, công bố đơn quốc tế WO 01/41915 hoặc ấn phẩm của S. Bône et al. trong *Chimia*, 2011, tập 65, trang 177-181.

Phản ứng đa trùng ngưng của aldehyt với nhựa amin hoặc amino dẫn đến vỏ hoặc vách ngăn gồm có nhựa liên kết chéo cao cấp đã biết đến là nhựa nhiệt rắn (nhựa aminoplast). Polyamin alkylol hóa thích hợp cho vi nang theo sáng chế bao gồm hỗn hợp của mono- hoặc polyalkyl hóa polyamin, do đó có thể một phần bị alkyl hoá với rượu có từ 1 đến 6 đơn vị metylen, và cũng bao gồm tiền chất ngưng mono- hoặc polymetylolmelamin và/hoặc mono- hoặc polymetylolure, như đã có sẵn trên thị trường với nhãn hiệu Urac[®] (nguồn gốc: Cytec Technology Corp.), Cymel[®] (nguồn gốc: Cytec Technology Corp.), Urecoll[®] hoặc Luracoll[®] (nguồn gốc: BASF).

Nhựa amino thích hợp khác từ hỗn hợp của mono- hoặc polyalkyl hóa polyamin có thể thu được bằng phản ứng đa trùng ngưng aldehyt như 2,2-dimetoxyethanal, glyoxal, axit glyoxylic hoặc glycolaldehyt và hỗn hợp của chúng, và amin, như mô tả trong công bố đơn WO 2011/161618. Ví dụ không hạn chế về polyamin polyalkyl hóa từ phản ứng đa trùng ngưng với 2,2-dimetoxyethanal chứa poly[N-(2,2-dimetoxy-1-hydroxy)] polyamin, mono- và di-[N-(2,2-dimetoxy)-1-hydroxy]] ure, mono-, di-, tri-, và/hoặc tetra-[N-(2,2-dimetoxy)-1-hydroxy]] melamin, tetra-[N-(2,2-dimetoxy)-1-hydroxy]] glycouryl hoặc di-[N-(2,2-dimetoxy)-1-hydroxy]] benzoguanidin. Ví dụ không hạn chế về polyalkyl hóa polyamin từ phản ứng đa trùng ngưng với glyoxal chứa poly[N-(2-

hydroxyaxetaldehyt)] polyamin, mono- và di-[N-(2-hydroxyaxetaldehyt)] ure, mono-, di-, tri-, và/hoặc tetra-[N-(2-hydroxyaxetaldehyt)] melamin, tetra-[N-(2-hydroxyaxetaldehyt)] glycouryl hoặc di-[N-(2-hydroxyaxetaldehyt)] benzoguanidin. Ví dụ không hạn chế về polyamin polyalkyl hóa từ phản ứng đa trùng ngưng với axit glyoxylic chứa poly[N-(2-hydroxyaxetic axit)] polyamin, mono- và di-[N-(2-hydroxyaxetic axit)] ure, mono-, di-, tri-, và/hoặc tetra-[N-(2-hydroxyaxetic axit)] melamin, tetra-[N-(2-hydroxyaxetic axit)] glycouryl hoặc di-[N-(2-hydroxyaxetic axit)] benzoguanidin. Ví dụ không hạn chế về polyamin polyalkyl hóa từ phản ứng đa trùng ngưng với glycolaldehyt chứa poly[N-(etan-1,2-diol)] polyamin, mono- và di-[N-(etan-1,2-diol)] ure, mono-, di-, tri-, và/hoặc tetra-[N-(etan-1,2-diol)] melamin, tetra-[N-(etan-1,2-diol)] glycouryl hoặc di-[N-(etan-1,2-diol)] benzoguanidin.

Theo một phương án của sáng chế, vi nang vỏ-lõi thu được bằng phản ứng polyme hóa bề mặt, trong đó lõi được bọc trong một vỏ hoặc vách ngăn polyure hoặc polyuretan liên kết chéo được tạo thành bởi phản ứng của nhựa amino, polyamin hoặc polyol với ít nhất một polyisoxyanat.

Vỏ hoặc vách ngăn của vi nang polyure được tạo thành khi nhựa polyamin hoặc amino được sử dụng. Cụ thể là, polyamin thích hợp là muối guanidin và/hoặc guanidin tan trong nước và/hoặc nhựa amino như đã mô tả trên đây. “muối guanidin tan trong nước” có nghĩa là muối có thể hòa tan trong nước và là kết quả của phản ứng giữa guanidin với axit. Một ví dụ của muối như vậy là cacbonat guanidin.

Trong trường hợp nơi mà polyol được sử dụng như là liên kết chéo, vỏ hoặc vách ngăn polyuretan được tạo thành. Đối với polyol, glyxerol được ưu tiên.

Việc sử dụng tỷ lệ cụ thể của polyisoxyanat đối với polyamin hoặc polyol là thuận lợi. Do đó, tốt hơn là, đối với mỗi mol của nhóm isoxyanat, từ 1 đến 10, tốt hơn là từ 2 đến 5 mol của amin hoặc nhóm rượu có mặt. Theo đó, có thêm một lượng dư của chất liên kết chéo.

Khi hợp chất polyisoxyanat phản ứng với nhựa amino, ví dụ thu được bởi quy trình tách pha như mô tả trên đây, polyamin hoặc polyol, polyisoxyanat bất kỳ thích hợp cho phản ứng này, nhưng polyisoxyanat chứa ít nhất hai nhóm isoxyanat hoặc ít nhất ba

nhóm isoxyanat được ưu tiên. Phân tử polyisoxyanat dễ bay hơi được ưu tiên bởi độc tính thấp của chúng. Cụ thể là polyisoxyanat thuận lợi là có thể được chọn từ nhóm gồm có chất tam phân hexametylen diisoxyanat, chất tam phân isophorone diisoxyanat hoặc xylylen diisoxyanat hoặc thuốc thử Biuret hexametylen diisoxyanat hoặc chất tam phân xylylen diisoxyanat với trimetylolpropan (đã biết với nhãn hiệu Takenate[®], nguồn gốc: Mitsui Chemicals), mà trong số chất tam phân xylylen diisoxyanat với trimetylolpropan và thậm chí thuốc thử Biuret hexametylen diisoxyanat được ưu tiên hơn.

Để rõ ràng hơn, khái niệm “sự phân tán”, trong sáng chế, có nghĩa là hệ trong đó các hạt được phân tử được phân tán trong pha liên tiếp của các chế phẩm khác nhau, và thuật ngữ này đặc trưng là bao gồm huyền phù hoặc nhũ tương.

Chất ổn định polyme có thể được sử dụng để ngăn vi nang khỏi kết tụ, do đó hoạt động như chất keo bảo vệ mà được thêm vào hỗn hợp đơn phân, dự kiến tạo thành vỏ, trước phản ứng đa trùng ngưng. Để rõ ràng hơn, trong bối cảnh hiện tại, khái niệm “chất ổn định”, hoặc tương tự, được hiểu theo nghĩa thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này, tức là hợp chất mà có khả năng, hoặc được thêm vào để, ổn định hệ, ví dụ để ngăn sự kết hợp hoặc kết tụ vi nang, ví dụ trong ứng dụng sản phẩm tiêu dùng hoặc trong quy trình điều chế vi nang. Việc sử dụng của chất ổn định là kiến thức chung đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Đối với mục đích của sáng chế, chất ổn định nêu trên có thể là chất ổn định dạng keo ion hoặc bề mặt không ion. Bản chất chính xác của chất ổn định này là đã biết đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ không hạn chế về chất ổn định như sau: polyme không ion như rượu polyvinyl (Mowiol 18-88, Nguồn gốc: Fluka), các dẫn xuất xenlulo như xenlulo hydroxyetyl hoặc xenlulo cacboxymetyl như AmbergumTM 1221 (nguồn gốc: Aqualon Hercules), oxit polyetylen, đồng-polyme của oxit polyetylen và polyetylen hoặc oxit polypropylen, đồng-polyme của alkyl acrylat và N-vinylpyrrolidon; polyme ion như đồng-polyme acrylic của acrylamit và axit acrylic như Alcapsol[®] 144 (nguồn gốc: Ciba), ví dụ axit/acrylamit copolyme tạo ra từ hỗn hợp đơn phân của axit acrylic và acrylamit trong đó hàm lượng axit acrylic trong khoảng từ 20 đến 80%, chất bề mặt axit anion (như natri dodecyl sulfat), đồng-polyme acrylic liên quan đến nhóm

sulfonat (như natri poly(styren sulfonat), và đồng-polyme của vinyl ete và maleic anhydrit.

Tùy chọn, vi nang có thể được phủ với copolyme cation. Polyme cation cho phép trung hòa hoàn toàn hoặc một phần các điện tích âm sinh ra bởi vi nang, hoặc thậm chí biến đổi vi nang tích điện âm thành vi nang tích điện dương. Đối với vấn đề này, theo sáng chế, polyme cation được ưu tiên chứa polyacrylat và acrylamit cation như Salcare® SC60 (nguồn gốc: BASF), các dẫn xuất xenlulo cation, như sẵn có trên thị trường với nhãn hiệu Ucare® (nguồn gốc: Amerchol), và chất gôm guar bậc bốn như sẵn có trên thị trường với nhãn hiệu Jaguar® (nguồn gốc: Rhodia). Các hợp chất cation khác có thể được sử dụng bao gồm các hợp chất polyquaternium, mà tất cả có nhiều gốc amoni bậc bốn, hoặc loại polyme như polyme diallyl dimetyl amoni clorua/acrylamit như sẵn có trên thị trường với nhãn hiệu Merquat® (nguồn gốc: Nalco).

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, nếu pha dầu được bọc nhờ phản ứng polyme hóa là hydrophobic (ví dụ với logarit của hệ số phân chia octanol/nước ($\log P$) >1 , tốt hơn là >2), sẽ bao gồm pha không thể trộn lẫn trong nước, sau đó hai pha được trộn lẫn bằng cách nghiền trộn tốc độ cao để tạo thành nhũ tương dầu trong nước. Trong nhũ tương này, phản ứng polyme hóa sẽ diễn ra tại bề mặt giữa hai pha. Do đó, giọt dầu sẽ được bao quanh bởi vỏ vi nang được tạo thành bởi quy trình polyme hóa.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, kích thước trung bình của vi nang có thể nằm trong khoảng từ 1 micromet đến 100 micromet, hoặc thậm chí lớn hơn, phụ thuộc vào ứng suất nghiền trộn được ứng dụng cho hệ trong khi tạo thành vi nang. Việc lựa chọn khoảng và phân bố kích thước thích hợp nhất phụ thuộc vào ứng dụng đối với vi nang dự kiến, và có thể kiểm soát và điều chỉnh bởi chuyên gia với chức năng điều chỉnh. Trong phương thức chung, kích thước trung bình của vi nang theo sáng chế nằm trong khoảng giữa 1 micromet và 600 micromet và, tốt hơn là, bao gồm một khoảng từ 1 đến 200 micromet.

Quá trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hóa và quy trình polyme hóa bề mặt được mô tả trên đây về cơ bản chuyển thành nhũ tương, gồm có pha dầu được phân tán, chứa hợp chất photolabile và, tùy chọn, chất quang xúc tác được bọc và pha nước

liên tiếp, trong sự phân tán của bột khí rắn gồm có lõi được bao quanh bởi vỏ, mà độ thấm phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm sự mở rộng của liên kết chéo, và/hoặc độ dày của vỏ. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này dễ dàng hiểu các yếu tố và điều kiện tối ưu để thu được viên nang không khuếch tán theo sáng chế.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, vi nang của sáng chế thu được bằng phản ứng đa trùng ngưng tách pha hoặc bằng phản ứng polyme hóa bề mặt có độ dày vỏ thay đổi từ 10 đến 1000 nm, tốt hơn là giữa 20 và 500 nm, thậm chí tốt hơn nữa là giữa 25 và 350 nm. Ví dụ, độ dày vỏ nang có thể được xác định bởi vi lực nguyên tử (AFM) hoặc kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, vi nang của sáng chế có thể đặc trưng bởi vỏ quy định với tỷ lệ khối lượng lõi thấp hơn 40%, tốt hơn là thấp hơn 20% và, tốt nhất là, thấp hơn 10%, do đó sáng chế tạo ra vỏ mỏng và dễ vỡ mà cho phép sự khuếch tán của phân tử tạo mùi thơm do sự phân hủy của hợp chất photolabile.

Vỏ quy định với tỷ lệ khối lượng lõi phụ thuộc vào lượng nhựa amino hoặc polyamin hoặc polyol và/hoặc polyisoxyanat được sử dụng để điều chế vi nang (và do đó độ dày vỏ của viên nang) và có ảnh hưởng mạnh mẽ đến hiệu suất của hệ phân phối. Giá trị tối ưu cần đạt được để có được sự ổn định tối đa của viên nang và hiệu suất giải phóng tốt nhất. Ví dụ đặc trưng theo sáng chế được thể hiện thêm. Ví dụ, vỏ quy định với tỷ lệ khối lượng lõi có thể thay đổi từ 0,4 đến 0,01, tốt hơn là từ 0,3 đến 0,02, tốt nhất là từ 0,10 đến 0,03.

Vi nang của sáng chế được đề xuất dưới dạng bùn lỏng, có hàm lượng rắn đặc trưng từ 20 đến 55%, trong đó thuật ngữ “hàm lượng rắn” liên quan đến toàn bộ trọng lượng vi nang. Ngoài ra, bùn lỏng này có thể sấy khô theo phương thức đã biết để tạo ra sản phẩm bột.

Bùn lỏng này có thể chứa chất hỗ trợ tạo thành, như hydrocoloit, bioxit điều chỉnh độ dẻo và ổn định, và, có thể, chất chống muội formaldehyt.

Thuận lợi là, pha nước có thể chứa các hạt vô cơ ưa nước như hạt silica hoặc oxit titan, để điều chỉnh tỷ trọng vi nang. Bằng cách này, tỷ trọng của vi nang có thể mang

một giá trị tương đương với giá trị của sản phẩm cuối cùng trong đó dự kiến là để kết hợp chúng và do đó vi nang được giữ đồng nhất lơ lửng và phân tán trong sản phẩm dạng lỏng này. Đặc biệt thuận lợi đối với vi nang tạo hương thơm bởi vì lực hút đặc trưng của các thành phần tạo hương thơm thường thấp hơn 1 g/ml.

Vi nang theo sáng chế bảo vệ pha dầu khỏi sự phân hủy sớm trong quá trình lưu trữ khi tạo thành ứng dụng và tăng sự kết tủa của pha dầu trên bề mặt mục tiêu mỗi lần sự kết tủa được xử lý với sản phẩm tiêu dùng.

Theo phương án bất kỳ của sáng chế, vi nang của sáng chế có thể như là hỗn hợp với pha dầu tự do và/hoặc với các vi nang khác hoặc loại công nghệ phân phối khác của tài liệu kỹ thuật. Vi nang khác được kết hợp với vi nang của sáng chế có vỏ khuếch tán hoặc không khuếch tán.

Hơn nữa, thuận lợi là vi nang của sáng chế còn có thể được sử dụng trong tất cả lĩnh vực sản xuất nước hoa hiện đại, tức là ngành sản xuất nước hoa chức năng hoặc nước hoa tinh khiết, để đem lại hoặc biến đổi một cách tích cực mùi hương của sản phẩm tiêu dùng trong vi nang của sáng chế mà được thêm vào. Vì vậy, mục đích khác của sáng chế được thể hiện bởi sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm chứa:

- i) thành phần tạo hương thơm, ít nhất một vi nang của sáng chế, như đã xác định trên đây; và
- ii) sự lựa chọn dầu thơm.

Sản phẩm tiêu dùng này có thể là sản phẩm dạng lỏng hoặc dạng rắn. Theo phương án cụ thể, sản phẩm dạng lỏng được ưu tiên.

Để rõ ràng hơn, “dầu thơm tự do” có nghĩa là dầu thơm, ví dụ như đã xác định trên đây, mà không được bọc hoặc là một phần của vi nang sáng chế.

Để rõ ràng hơn, “sản phẩm tiêu dùng” có nghĩa là sản phẩm tiêu dùng mà được tạo hương thơm đặc trưng và được mong đợi rằng sẽ phân phối ít nhất một hiệu ứng tạo hương thơm, nói cách khác đó là sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm.

Để rõ ràng hơn, cần đề cập đến “sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm” có nghĩa là sản phẩm tiêu dùng mà mong đợi sẽ phân phối ít nhất một hiệu ứng tạo hương thơm để chịu đối với bề mặt mà nó được ứng dụng (ví dụ tóc, da, vải hoặc bề mặt cứng). Nói cách khác, sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm theo sáng chế là sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm mà bao gồm sự tạo thành công thức chức năng, cũng như là một cách tùy chọn các chất có lợi thêm vào, tương ứng với sản phẩm tiêu dùng mong muốn, ví dụ chất tẩy rửa, hoặc chất khử mùi, và lượng hiệu quả về khứu giác của vi nang theo sáng chế. Rõ ràng là sản phẩm tiêu dùng như vậy cũng có thể chứa chất thơm không bọc, tức là thành phần tạo hương thơm trong dạng tự do.

Bản chất và loại cấu thành của sản phẩm tiêu dùng không được mô tả chi tiết tại đây, mà không đầy đủ trong bất kỳ trường hợp nào, chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể chọn chúng dựa trên kiến thức chung và theo bản chất và hiệu quả mong muốn của sản phẩm nêu trên.

Ví dụ không hạn chế về sản phẩm tiêu dùng trong đó vi nang theo sáng chế có thể bao gồm một cách thuận lợi nước hoa, nước hoa co-lô-nơ hoặc nước dưỡng sau khi cạo râu; sản phẩm dành cho vải, như chế phẩm tẩy dạng lỏng hoặc rắn, chế phẩm làm mềm vải hoặc làm mới quần áo, nước xịt khi là quần áo, giấy thấm hoặc giấy khác hoặc sản phẩm trên cơ sở xenlulo như tã lót hoặc chế phẩm tẩy trắng, sản phẩm chăm sóc gia đình, bao gồm chế phẩm tẩy rửa bếp và cửa sổ; sản phẩm chăm sóc tóc và cơ thể (ví dụ dầu gội, chế phẩm nhuộm màu, kem xả và thuốc xịt tóc), chế phẩm mỹ phẩm (ví dụ kem, sản phẩm khử mùi cơ thể hoặc chế phẩm chống mồ hôi), hoặc sản phẩm chăm sóc da (ví dụ xà phòng thơm, sữa tắm, dầu tắm hoặc gel tắm, hoặc sản phẩm vệ sinh); sản phẩm dành cho không khí, như sản phẩm khử mùi hoặc sản phẩm khử mùi dạng bột sử dụng ngay; hoặc sản phẩm chăm sóc gia đình, như khăn tẩy, chế phẩm tẩy rửa bát đĩa hoặc chế phẩm tẩy bề mặt cứng.

Như đề cập trên đây, thuận lợi là chế phẩm của sáng chế có thể đem lại lợi ích cho sản phẩm tiêu dùng, như hiệu ứng tạo hương thơm. Bởi vì một số hợp chất của pha dầu đã mô tả trên đây cũng có thể có tính chất tạo hương vị, dành cho mỹ phẩm, chăm sóc da, chống mùi hôi, diệt khuẩn, diệt nấm, dành cho dược phẩm, hóa nông, hấp dẫn hoặc diệt côn trùng, chứng tỏ rằng vi nang của sáng chế cũng có thể được tạo thành công thức với

mục đích tạo hương vị, dành cho mỹ phẩm, chăm sóc da, chống mùi hôi, diệt khuẩn, diệt nấm, dành cho dược phẩm, hóa nông, hấp dẫn hoặc diệt côn trùng. Thực chất, vi nang nêu trên, có một số tính chất khác làm nó đặc biệt phù hợp cho mục đích này.

Tỉ lệ mà vi nang theo sáng chế có thể kết hợp với sản phẩm tiêu dùng khác nhau nêu trên thay đổi trong phạm vi rộng của các giá trị. Những giá trị này phụ thuộc vào bản chất của sản phẩm được tạo hương thơm và hiệu quả cảm quan mong muốn cũng như là bản chất của đồng-thành phần trong sản phẩm tiêu dùng nêu trên. Đặc trưng là, sản phẩm tiêu dùng chứa, dựa trên cơ sở toàn bộ trọng lượng của sản phẩm tiêu dùng, từ khoảng 0,01% đến khoảng 80% tính theo trọng lượng, của vi nang theo sáng chế. Tốt hơn là sản phẩm tiêu dùng chứa từ khoảng 0,01% đến khoảng 30% của vi nang. Tốt hơn nữa là sản phẩm tiêu dùng chứa từ khoảng 0,1% đến khoảng 15% của vi nang.

Sự tạo thành công thức của sản phẩm tiêu dùng trong đó vi nang sáng chế có thể kết hợp có thể tìm thấy trong nhiều tài liệu sáng chế liên quan đến sản phẩm này. Sự tạo thành này không được mô tả chi tiết tại đây, mà không đầy đủ trong bất kỳ trường hợp nào. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này tạo thành công thức sản phẩm tiêu dùng này hoàn toàn có thể chọn thành phần thích hợp dựa trên cơ sở kiến thức chung và tài liệu sẵn có. Cụ thể là, ví dụ của sự tạo thành này có thể tìm thấy trong các bằng sáng chế và ứng dụng sáng chế liên quan đến các sản phẩm này, ví dụ trong các công bố đơn quốc tế WO 2008/016684 (từ trang 10 đến 14), US 2007/0202063 (từ đoạn [0044] đến [0099]), WO 2007/062833 (từ trang 26 đến 44), WO 2007/062733 (từ trang 22 đến 40), WO 2005/054422 (từ trang 4 đến 9), EP 1741775, GB 2432843, GB 2432850, GB 2432851 hoặc GB 2432852.

Đối tượng khác của sáng chế là phương pháp tăng cường hoặc kéo dài hiệu ứng mùi thơm đặc trưng của thành phần tạo hương thơm trên bề mặt, đặc trưng ở chỗ bề mặt nêu trên, ưu tiên với sự có mặt của ánh sáng, được xử lý với

- a) vi nang của sáng chế, như đã xác định trên đây, chứa pha dầu bao gồm ít nhất một hợp chất photolabil tạo ra khí, khi tiếp xúc với ánh sáng, mà khí này được chọn trong số nhóm gồm có CO và CO₂, và, tùy chọn, chứa ít nhất một chất quang xúc tác; và
- b) chế phẩm tạo hương thơm của sáng chế, như đã xác định trên đây, chứa vi nang a);

hoặc

c) sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm, như đã xác định trên đây, chứa vi nang a); trong điều kiện cho phép giải phóng pha dầu dễ dàng.

Bề mặt thích hợp để xử lý cụ thể là vải, bề mặt cứng, tóc và da.

Phương pháp giải phóng chất thơm từ vi nang như đã xác định trên đây, đặc trưng ở chỗ vi nang nêu trên tiếp xúc với điều kiện cho phép sự phân hủy của α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có công thức (I) với sự hình thành đồng thời của khí với tốc độ trên $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, tốt hơn là trên $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ cũng là mục đích của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế bây giờ sẽ được minh họa bởi các ví dụ mà không nên hiểu theo nghĩa giới hạn đối với sáng chế.

Sáng chế sau đây được mô tả chi tiết hơn bởi các ví dụ, trong đó các từ viết tắt có nghĩa thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này, nhiệt độ được thể hiện là độ C ($^{\circ}\text{C}$). Dữ liệu quang phổ NMR được ghi lại là CDCl_3 (nếu không quy định khác) trên một quang phổ kế Bruker AMX 400 hoặc 500 tại 400 hoặc 500 MHz đối với ^1H và tại 100,6 hoặc 125,8 MHz đối với ^{13}C , dịch chuyển hóa học δ được thể hiện là ppm đối với $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ như tiêu chuẩn, các hằng số nối J được thể hiện là Hz (br. = đỉnh rộng). Phân tích sắc ký lỏng hiệu suất cao (HPLC) được thực hiện trên dụng cụ Thermo Separation Products gồm bộ khử khí chân không trực tuyến SpectraSystem SCM1000, máy bơm bậc bốn P4000, máy lấy mẫu tự động SpectraSystem AS3000 và bộ tách song diode UV6000LP. Các mẫu (10 μL) được tách rửa với 1 mL/phút trên cột Macherey-Nagel Nucleosil[®] 120-5 C4 (250 x 4 mm i.d.) với gradien của nước/axetonitril (đều chứa 0,1% trifluoroaxit axetic) trong khoảng từ 1:1 đến 1:4 (trong suốt 5 phút) và được phân tích ở 254 nm. Phân tích sắc ký khí (GC) được thực hiện trên Hệ thống Agilent Technologies 7890A GC được trang bị với dụng cụ tiêm Agilent Technologies 7683B Series Injector và dụng cụ dò FID. Các mẫu (5 μL , tỷ lệ tách 50:1) được tách rửa ở 2,4 mL/phút với heli trên cột mao quản Agilent HP-5 (30 m, 0,32 mm i.d., phim 0,25 μm) ở 60°C trong 1 phút, sau đó đến 200°C .

ở 20°C/phút; nhiệt độ của dụng cụ tiêm ở 250°C, nhiệt độ của dụng cụ dò ở 280°C. Thuốc thử và dung môi sẵn có trên thị trường được sử dụng mà không cần tinh chế thêm nếu không quy định khác. Phản ứng được tiến hành trên đồ thủy tinh tiêu chuẩn dưới N₂,

Mặc dù sự hình thành và cấu hình đặc trưng được thể hiện đối với một số hợp chất, không có nghĩa là giới hạn các hợp chất đối với các đồng phân được mô tả. Theo sáng chế, tất cả sự hình thành và cấu hình thích hợp, các đồng phân được mong đợi sẽ có một hiệu ứng tương tự.

Ví dụ 1

Điều chế α -ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng

Điều chế isopropyl 2-oxo-2-phenylaxetat

Dung dịch axit 2-oxo-2-phenylaxetic (16,21 g, 108 mmol), N,N-dimethylpyridin-4-amin (DMAP) (1,32 g, 10,8 mmol) và propan-2-ol (14,75 mL, 193,0 mmol) trong diclorometan (120 mL) được làm nguội trong bình đá lạnh trước khi dung dịch N,N'-metandiylidenedixyclohexanamin (DCC) (26,41 g, 128,0 mmol) trong diclorometan (90 mL) được thêm vào trong suốt 1,5 giờ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 30 phút ở 0°C, sau đó ở 20°C trong 29 giờ. Chất kết tủa được tạo thành trong phản ứng được lọc ra và phân lọc được cho vào trong ete, được rửa với nước (3x), HCl 10%, (3x), và dung dịch bão hòa Na₂CO₃ (2x). Lớp hữu cơ được sấy khô (Na₂SO₄) và cô đặc. Sắc ký cột (SiO₂, heptan/ete 4:1) thu được 17,40g (84%) dầu màu vàng nhẹ.

¹H-NMR (400 MHz): δ 8,02-7,97 (m, 2 H); 7,68-7,62 (m, 1 H); 7,55-7,48 (m, 2 H); 5,33 (hept., J = 6,3, 1 H); 1,41 (d, J = 6,4, 6 H).

¹³C-NMR (100,6 MHz): δ 186,72 (s); 163,66 (s); 134,80 (d); 132,58 (s); 129,96 (d); 128,89 (d); 70,67 (d); 21,74 (q).

Điều chế etyl 2-oxo-2-(p-tolyl)axetat

Nhôm trichlorua (14,47 g, 109 mmol) được giữ lơ lửng trong diclorometan (60 mL) ở 0°C trước khi etyl 2-cloro-2-oxoaxetat (12,1 mL, 109 mmol) được thêm vào nhỏ giọt trong 45

phút. Sau khi khuấy trong 10 phút, toluen (11,6 mL, 109 mmol) được thêm vào trong 30 phút và hỗn hợp được để nóng dần đến nhiệt độ phòng. Sau khi khuấy trong 1,5 giờ, hỗn hợp được đổ lên đá vụn (300 g) và axit clohidric đậm đặc (100 mL) và được chiết xuất với xyclohexan (100 mL). Lớp hữu cơ được rửa với natri hydroxit (0,1 N, 100 mL) và dung dịch có nước bão hòa NaCl (2 × 80 mL), được sấy khô (MgSO₄) và được cô đặc để thu được 22,25 g dầu màu vàng, vẫn chứa toluen.

¹H-NMR (500 MHz): δ 7,90 (d, J = 8,3, 2 H); 7,29 (d, J = 8,0, 2 H); 4,43 (q, J = 7,2, 2 H); 2,42 (s, 3 H); 1,40 (t, J = 7,1, 3 H).

¹³C-NMR (125,8 MHz): δ 186,11 (s); 164,07 (s); 146,22 (s); 130,16 (d); 130,08 (s); 129,63 (d); 62,20 (7); 21,89 (q); 14,12 (q).

Điều chế ethan-1,2-diyl bis(2-oxo-2-phenylaxetat)

Dung dịch axit 2-oxo-2-phenylaxetic (14,50 g, 96,5 mmol), DMAP (6,30 g, 51,5 mmol) và etylen glycol (4,00 g, 64,4 mmol) trong diclorometan (75 mL) được làm nguội trong bình đá lạnh trước khi dung dịch DCC (14,60 g, 71,0 mmol) trong diclorometan (50 mL) được thêm vào. Sau đó thêm axit 2-oxo-2-phenylaxetic (14,50 g, 96,5 mmol) trong diclorometan (20 mL), DMAP (6,30 g, 51,5 mmol) trong diclorometan (20 mL) và DCC (14,60 g, 71,0 mmol) trong diclorometan (35 mL) được thêm vào. Hỗn hợp phản ứng được để nóng dần đến nhiệt độ phòng và được khuấy trong 6 giờ. Chất kết tủa được tạo thành trong phản ứng được lọc ra và được rửa với diclorometan. Phần lọc được rửa với HCl 10%, (2x), dung dịch bão hòa Na₂CO₃ (2x) và dung dịch bão hòa NaCl (2x). Lớp hữu cơ được sấy khô (Na₂SO₄) và được cô đặc để thu được 18,80 g sản phẩm thô. Sắc ký cột 9,40 g (SiO₂, heptan/etyl axetat 1:1) thu được 7,16 g (89%) chất rắn màu trắng.

¹H-NMR (400 MHz): δ 8,03-7,97 (m, 4 H); 7,67-7,61 (m, 2 H); 7,52-7,45 (m, 4 H); 4,74 (s, 4 H).

¹³C-NMR (100,6 MHz): δ 185,55 (s); 163,26 (s); 135,13 (d); 132,19 (s); 130,10 (d); 128,99 (d); 62,99 (t).

Điều chế etyl 2-oxopentanoat

Dung dịch axit 2-oxopentanoic (3,00 g, 25,8 mmol), etanol (1,20 g, 25,8 mmol) và DMAP (0,32 g, 2,6 mmol) trong diclorometan (30 mL) được làm nguội với bình đá lạnh trước khi dung dịch DCC (5,86 g, 28,4 mmol) trong diclorometan (15 mL) được thêm vào nhỏ giọt trong 30 phút. Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 10 phút ở 0°C, sau đó ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Chất kết tủa được tạo thành trong phản ứng được lọc qua nguyên liệu nấu thủy tinh thiêu kết và được rửa sạch với diclorometan (15 mL). Phần lọc được cô đặc dưới áp suất giảm (40°C) và phần cặn được cho vào diethylene (100 mL). Pha hữu cơ được rửa với nước (3x 30 mL), dung dịch có nước HCl (10%, 3x 30 mL), nước (30 mL), dung dịch có nước bão hòa NaHCO₃ (3x 30 mL) và nước (30 mL). Pha có nước được chiết xuất lại với diethylene (100 mL). Pha hữu cơ kết hợp được sấy khô (Na₂SO₄) và được cô đặc dưới áp suất giảm (45°C). Chung cất bóng đèn (120°C, 8 mbar) thu được 1,80 (45%) g dầu không màu.

¹H-NMR (500 MHz): δ 4,32 (q, J = 7,2, 2 H), 2,82 (t, J = 7,2, 2 H), 1,67 (hex., J = 7,4, 2 H), 1,37 (t, J = 7,2, 3 H), 0,97 (t, J = 7,5, 3 H).

¹³C-NMR (125,8 MHz): δ 194,67 (s), 161,32 (s), 62,35 (t), 41,14 (t), 16,54 (t), 14,03 (q), 13,52 (q).

Ví dụ 2

Sự phân hủy của α-ketoaxit và α-ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng

α-Ketoaxit hoặc α-ketoeste theo sáng chế (0,08 mmol) được hòa tan trong axetonitril (10 mL). Các dung dịch (5 mL) được đặt trong Pyrex[®] tế bào kính điều nhiệt ở 25°C (±1°C) và tiếp xúc với tia UVA với đèn Sanalux SAN-40 (nguồn gốc: Sanalux GmbH) với 3,1 mW/cm² (ở khoảng cách ca. 15 cm từ đèn) trong 120 phút. Sự phân hủy của hợp chất xảy ra sau phân tích HPLC và/hoặc GC (xem trên đây) trong các khoảng thời gian liên tục. Trước khi bức xạ (t₀) dịch chất thứ nhất của dung dịch (50 µL) được đo nhỏ giọt, được pha loãng với axetonitril (950 µL đối với phân tích HPLC, 50 µL đối với phân tích GC) và được phân tích. Sau đó đèn được bật, và thêm dịch chất của các dung dịch được đo nhỏ giọt (10 phút một lần trong suốt 2 giờ), được pha loãng và phân tích như đã mô tả trên đây.

Hằng số tốc độ thứ tự đầu tiên quan sát được (k_{obs}) thu được theo Phương trình 1 bằng cách vẽ logarit tự nhiên âm của phần đỉnh (đang giảm) được đo tại thời điểm t (A_t) so với logarit được đo tại thời điểm t_0 (A_0).

$$A_t = A_0 e(-k_{\text{obs}} t) \quad (\text{Phương trình 1})$$

Hồi quy tuyến tính có được một đường thẳng có hệ số tương quan (r^2). Hằng số tỷ lệ đo được được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1: Hằng số tỷ lệ thứ tự thứ nhất quan sát được (k_{obs}) đối với sự phân hủy α -ketoaxit và α -ketoeste theo sáng chế khi tiếp xúc với tia UVA ($3,1 \text{ mW/cm}^2$) trong axetonitril ở 25°C (dữ liệu trung bình của ít nhất hai số đo).

α -Ketoaxit hoặc α -ketoeste	$k_{\text{obs}} [\text{s}^{-1}]$	Phương pháp
Axit 2-Oxo-2-phenylaxetic (nguồn gốc: Alfa Aesar)	$2,87 \times 10^{-4}$	HPLC
Etyl 2-oxo-2-phenylaxetat (nguồn gốc: Aldrich)	$7,87 \times 10^{-4}$	HPLC
Isopropyl 2-oxo-2-phenylaxetat	$7,20 \times 10^{-4}$	HPLC
Etyl 2-oxo-2-(<i>p</i> -tolyl)axetat	$4,11 \times 10^{-4}$	HPLC
Etan-1,2-diyl bis(2-oxo-2-phenylaxetat)	$5,57 \times 10^{-4}$	HPLC
Etyl 2-oxopropanoat (nguồn gốc: Acros)	$1,91 \times 10^{-4}$	GC
Etyl 2-oxopentanoat	$2,03 \times 10^{-4}$	GC
Etyl ($\pm$)-3-metyl-2-oxopentanoat (nguồn gốc: Firmenich SA)	$3,10 \times 10^{-4}$	GC

Ví dụ 3

Điều chế vi nang theo sáng chế chứa α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng và phân tử có mùi như pha dầu

Quy định chung đối với điều chế vi nang polyurea của sáng chế chứa α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng:

Trong một cốc thủy tinh, polyisoxyanat (Desmodur® N100, Biuret của hexametylen diisoxyanat, nguồn: Bayer AG hoặc Takenate® D-110N, sản phẩm cộng propan của xylylen diisoxyanat, nguồn gốc Mitsui Chemicals) và photolabile α -ketoeste của sáng chế được hòa tan trong dầu thơm (nguồn: Firmenich SA). Pha dầu gồm có photolabile α -ketoeste và dầu thơm được thêm vào dung dịch poly(vinyl rượu) (PVOH) 18-88 (*circa* 0,42 g, nguồn gốc: Aldrich) ở 1% trọng lượng trong nước (*circa* 42 mL). Nhũ tương được điều chế bởi máy đồng hóa khuấy Ultra-Turrax (model S25N 10G) giữa 15'000 và 24'000 rpm trong 2 phút. Kích thước giọt được kiểm soát bởi kính hiển vi ánh sáng. Nhũ tương sau đó được đặt ở nhiệt độ phòng vào bình phản ứng 250 mL và được khuấy với thiết bị khuấy ở 350 rpm. Dung dịch guanidin cacbonat (nguồn gốc: Aldrich) hoặc guanazol (1*H*-1,2,4-Triazol-3,5-diamin, nguồn gốc: Alfa Aesar) trong nước (*circa* 5 mL) được thêm nhỏ giọt vào nhũ tương trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng từ nhiệt độ phòng đến 70°C trong suốt 1 giờ ở độ pH được thể hiện dưới đây, sau đó được giữ ở 70°C trong 2 giờ, và cuối cùng được làm nguội đến nhiệt độ phòng để thu được chất phân tán màu trắng. Số lượng tương ứng được trình bày dưới đây.

a) Điều chế Vi nang A theo quy định chung

Vi nang A được điều chế với Desmodur® N100, etyl 2-oxo-2-phenylaxetat, 4-tert-butylxyclohexyl axetat (nguồn gốc: Firmenich SA) và guanidin cacbonat ở độ pH 10,5.

Bảng 2: Chế phẩm của Vi nang A

Sản phẩm	Số lượng (g)
Desmodur® N100 (polyisoxyanat)	1,17
Etyl 2-oxo-2-phenylaxetat (photolabil α -ketoeste)	14,00
4-tert-Butylxyclohexyl axetat (dầu thơm)	3,52
PVOH 18-88	0,50
Guanidin cacbonat (polyamin)	0,4
Nước	51,50
Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	0,25

Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,09
------------------	------

b) Điều chế Vi nang từ B đến J theo quy định chung

Vi nang từ B đến J được điều chế với Takenate® D-110N, etyl 2-oxo-2-phenylaxetat, Romascone® (metyl 2,2-dimetyl-6-metylen-1-xyclohexanecacboxylat, nguồn gốc: Firmenich SA) hoặc/và Hedione® HC (metyl 2-((1S,2R)-3-oxo-2-pentylxyclopentyl)axetat, nguồn gốc: Firmenich SA), guanazol ở độ pH 5.

Bảng 3: Chế phẩm của Vi nang từ B đến J

Vi nang	Takenate® D-110N (polyisoyanat) [g]	Guanazol (polyamin) [g]	Etyl 2-oxo-2-phenylaxetat (photolabil α-ketoeste) [g]	Romascone® (dầu thơm) [g]	Hedione® HC (dầu thơm)	PVOH 18-88 [g]	Nước [g]	Tỷ lệ dầu thơm/Hộp chất photolabil	Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu
B	4,70	0,86	15,77	1,76	-	0,42	46,59	0,11	0,32
C	2,34	0,43	13,64	3,39	-	0,46	50,64	0,25	0,16
D	3,52	0,65	14,03	3,51	-	0,42	46,70	0,25	0,24
E	2,34	0,44	8,81	8,76	-	0,42	46,60	1	0,16
F	3,52	0,66	8,76	8,76	-	0,44	48,97	1	0,24
G	4,70	0,87	8,76	8,77	-	0,42	46,58	1	0,32
H	2,35	0,43	4,39	13,42	-	0,42	46,59	3	0,16
I	2,36	0,44	4,38	6,57	6,59	0,42	46,58	3	0,16
J	2,34	0,43	1,76	7,88	7,88	0,42	46,60	9	0,16

c) Điều chế Vi nang K theo quy định chung

Vi nang K được điều chế với Takenate[®] D-110N, etyl 3-metyl-2-oxopentanoat, Romascone[®], Hedione[®] HC, và guanazol ở độ pH 5.

Bảng 4: Chế phẩm của Vi nang K

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate [®] D-110N (polyisoxyanat)	2,36
Etyl-3-metyl-2-oxopentanoat (photolabil α -ketoeste; nguồn gốc: Firmenich SA)	4,38
Hedione [®] HC (dầu thơm)	6,59
Romascone [®] (dầu thơm)	6,57
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (polyamin)	0,44
Nước	46,58
Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	3
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,16

d) Điều chế Vi nang L theo quy định chung

Vi nang L được điều chế với Takenate[®] D-110N, etyl 2-oxopropanoat, Romascone[®] và guanazol ở độ pH 5.

Bảng 5: Chế phẩm của Vi nang L

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate [®] D-110N (polyisoxyanat)	3,51
Etyl 2-oxopropanoat (photolabil α -ketoeste)	8,76
Romascone [®] (dầu thơm)	8,76
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (polyamin)	0,66
Nước	46,60

Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabile	1
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,24

e) Điều chế Vi nang M theo quy định chung

Vi nang M được điều chế với Takenate[®] D-110N, axit 2-oxo-2-phenylaxetic, Romascone[®] và guanazol ở độ pH 5.

Bảng 6: Chế phẩm của Vi nang M

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate [®] D-110N (polyisoxyanat)	3,51
Axit 2-Oxo-2-phenylaxetic (photolabil α -ketoaxit)	4,37
Romascone [®] (dầu thơm)	13,13
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (polyamin)	0,65
Nước	47,12
Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	3
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,24

f) Điều chế Vi nang N theo quy định chung

Vi nang N được điều chế với Takenate[®] D-110N, isopropyl 2-oxo-2-phenylaxetat, Romascone[®] và guanazol ở độ pH 5.

Bảng 7: Chế phẩm của Vi nang N

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate [®] D-110N (polyisoxyanat)	3,51
Isopropyl 2-oxo-2-phenylaxetat (photolabil α -ketoeste)	8,75
Romascone [®] (dầu thơm)	8,75
PVOH 18-88	0,42
Guanazol (polyamin)	0,66
Nước	46,63

Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	1
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,24

g) Điều chế Vi nang O được điều chế với vỏ aminoplast melamin-formaldehyt

Trong bình phản ứng 250 mL Schmizo, Urecoll SMV (Nguồn gốc: BASF, 4,70 g), Alcapsol 144 (Nguồn gốc: CIBA, 4,72 g) được hòa tan trong nước (56,47 g) để thu được dung dịch không màu ở độ pH 5,03 với sự có mặt của axit axetic. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Dung dịch Takenate® D-110N (0,62 g), etyl 2-oxo-2-phenylaxetat (11,02 g) và Romascone® (11,03 g) được thêm vào dung dịch có nước. Nhũ tương được điều chế bởi thiết bị khuấy Ultra-Turrax (model S25N 10G) ở 13'500 rpm trong 2 phút. Kích thước nhỏ giọt được kiểm soát bởi kính hiển vi ánh sáng. Nhũ tương sau đó được đưa vào nhiệt độ phòng trong bình phản ứng 250 mL và khuấy với thiết bị khuấy ở 350 rpm. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng từ nhiệt độ phòng đến 90°C trong 1 giờ, và sau đó được giữ ở 90°C trong 3 giờ để thu được chất phân tán màu trắng.

h) Điều chế Vi nang P được điều chế với vỏ aminoplast formaldehyt-tự do

Trong một bình đáy tròn 100 mL, oxalaldehyt (2,12 g), 2,2-dimetoxyaxetaldehyt (1,71 g), 2-oxoaxetic axit (0,74 g), benzene-1,3,5-triamin (1,11 g) được hòa tan trong nước (1,90 mL) ở độ pH 9,44. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 45°C trong 25 phút và nước (8,35 mL) được thêm vào ở độ pH 9,3. Hỗn hợp phản ứng được thêm vào dung dịch 1H-1,2,4-triazole-3,5-diamin (0,98 g) và Ambergum 1221 trong dung dịch tại 2% trọng lượng trong nước (33,2 g). Dung dịch etyl 2-oxo-2-phenylaxetat (10,51 g), Romascone® (10,51 g) và Takenate® D-110N (2,65 g) được thêm vào hỗn hợp phản ứng và nhũ tương được điều chế với thiết bị khuấy Ultra-Turrax (model S25N 10G) ở 21'000 rpm ở nhiệt độ phòng trong 2 phút. Nhũ tương được khuấy ở 60°C trong 4 giờ. Môi chất được làm nguội từ từ đến nhiệt độ phòng khi khuấy.

Ví dụ So sánh 3

Điều chế vi nang so sánh mà không có α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng (viên nang theo tài liệu kỹ thuật)

a) Điều chế Vi nang So sánh A tương ứng với Vi nang A mà không có photolabil α -ketoaxit or α -ketoeste

Trong một cốc thủy tinh, polyisoxyanat (Desmodur[®] N100, 1,17 g, 6,1 mmol) được hòa tan trong 4-tert-butylxyclohexyl axetat (18,00 g, 91,0 mmol). Pha dầu có mùi thơm được thêm vào dung dịch có nước PVOH 18-88 (50 g, 1 % trọng lượng trong nước). Nhũ tương được điều chế bởi thiết bị khuấy Ultra-Turrax (model S25N 10G) ở 24'000 rpm trong 2 phút. Kích thước giọt được kiểm soát bởi kính hiển vi ánh sáng. Nhũ tương sau đó được đưa vào nhiệt độ phòng vào bình phản ứng 250 mL và được khuấy với thiết bị khuấy ở 350 rpm. Dung dịch guanidin cacbonat (0,4 g, 4,4 mmol) trong nước (2 g) được thêm vào nhỏ giọt vào nhũ tương trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng đến 70°C trong 1 giờ, sau đó được giữ ở 70°C trong 2 giờ, và được làm nguội đến nhiệt độ phòng để thu được chất phân tán màu trắng.

b) Điều chế Vi nang So sánh B tương ứng với Vi nang F với mùi đặc trưng photolabil theo WO 2013/079435 thay vì α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng

Vi nang So sánh B được điều chế với Takenate[®] D-110N, phenetyl 2-oxo-2-phenylaxetat, Romascone[®] và guanazol ở độ pH 5 theo quy định chung của Ví dụ 3.

Bảng 8: Chế phẩm của Vi nang B

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate [®] D-110N (polyisoxyanat)	3,52
Phenetyl 2-oxo-2-phenylaxetat (photolabil α -ketoeste)	8,75
Romascone [®] (dầu thơm)	8,77
PVOH 18-88	0,44
Guanazol (polyamin)	0,66
Nước	48,56
Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	1
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,24

- c) Điều chế Vi nang So sánh C tương ứng với Vi nang E mà không có photolabil α -ketoaxit hoặc α -ketoeste

Vi nang so sánh C được điều chế với Takenate® D-110N, Hedione® HC, Romascone® và guanazol, theo quy định chung của Ví dụ 3.

Bảng 9: Chế phẩm của Vi nang so sánh C

Sản phẩm	Số lượng (g)
Takenate® D-110N (polyisoxyanat)	3,52
Hedione® HC (dầu thơm)	8,75
Romascone® (dầu thơm)	8,77
PVOH 18-88	0,44
Guanazol (polyamin)	0,65
Nước	48,57
Tỷ lệ Dầu thơm/Hợp chất photolabil	1
Tỷ lệ Vỏ/Pha dầu	0,24

Ví dụ 4

Sự giải phóng pha dầu từ vi nang sau khi tiếp xúc với ánh sáng

Sự giải phóng pha dầu từ vi nang chứa photolabil α -ketoeste theo sáng chế khi tiếp xúc với ánh sáng được theo dõi bằng kính hiển vi đồng tiêu

Để chứng minh sự giải phóng pha dầu từ vi nang theo sáng chế khi tiếp xúc với ánh sáng, chất phân tán của Vi nang D, thu được như đã mô tả trong Ví dụ 3b, được pha loãng với nước (2x) và để lại gạn. Pha nước trên bề mặt được đo nhỏ giọt, và chất phân tán vi nang còn lại được pha loãng thêm với nước. Chất phân tán này sau đó được đặt trên lam kính và để khô trong 2 giờ. Các lam kính được kiểm tra trên kính hiển vi đồng tiêu (Leica DM RXE, được trang bị với camera DFC300FX) sử dụng độ phóng đại hình ảnh 1,6x và 40x. Để định vị vi nang trên lam kính, ánh sáng trắng được sử dụng. Sau đó, tia UVA (340-380 nm) được bật lên và các hình ảnh được chụp các trong khoảng thời gian đều đặn.

Fig. 1 hiển thị hình ảnh đặc trưng thu được đối với bức xạ của Vi nang D. Hình ảnh thứ nhất (Fig. 1a) được chụp trước khi bật Tia UVA và thể hiện vi nang còn nguyên. Sau khi tiếp xúc với Tia UVA, có thể nhìn thấy sự hình thành bong bóng khí bên trong viên nang (như ví dụ được thể hiện bởi hình mũi tên trong Fig. 1c đối với một trong số các vi nang), tiếp theo bởi sự rò rỉ pha dầu ra khỏi viên nang (sự xuất hiện của bóng màu xám trên nền của vi nang, như ví dụ được thể hiện bởi hình mũi tên trong Fig. 1d).

Các quan sát tương tự được thực hiện với một loạt các vi nang khác theo sáng chế và được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3.

Sự giải phóng pha dầu từ vi nang chứa photolabil α -ketoeste theo sáng chế khi tiếp xúc với ánh sáng được theo dõi bằng sự phân tích khoảng trống đông

Chất phân tán của vi nang, thu được như đã mô tả trong Ví dụ 3 và Ví dụ so sánh 3, được pha loãng nước để có cùng nồng độ mùi thơm trong pha dầu ở tất cả mẫu. Dịch chất (từ 0,1 đến 0,2 g) của các chất phân tán này được đặt trên lam kính (dịch chất mà được chọn có cùng lượng chất thơm trên mỗi thí nghiệm) và được giữ ở nhiệt độ phòng trong bóng tối trong 24 giờ. Chế phẩm của các chất phân tán này được liệt kê trong Bảng 10. Lam kính sau đó được đặt bên trong tế bào mẫu khoảng trống (ca. 500 mL khối lượng bên trong), và tiếp xúc với dòng không khí liên tục ca. 200 mL/phút. Không khí được lọc qua than hoạt tính và được hút qua một dung dịch bão hòa NaCl để thu được độ ẩm liên tục ca. 75%. Lam kính được giữ trong bóng tối và sau khi 5 phút các chất dễ bay hơi bốc hơi được hấp thụ trong 10 phút trên hộp sạch Tenax[®] (0,10 g). Sau đó lam kính được bức xạ với ánh sáng xenon (Heraeus Suntest CPS tại khoảng 45000 lux). Các chất dễ bay hơi bốc hơi được hấp thụ trong 10 phút trên hộp sạch Tenax[®] (0,10 g) 15 phút một lần. Hộp sạch được giải hấp nhiệt trên thiết bị giải hấp nhiệt Perkin Elmer TurboMatrix ATD, được bơm lên sắc ký khí Agilent Technologies 7890A mà được trang bị với cột mao quản HP-1 và được tách rửa bằng một gradien nhiệt độ bắt đầu từ 60°C sau đó làm nóng đến 200°C ở 15°C/phút. Lượng mùi thơm được giải phóng được định lượng bằng thiết bị cân chỉnh tiêu chuẩn bên ngoài.

Các kết quả thu được từ phân tích khoảng trống sau khi bức xạ các mẫu khác nhau được tóm tắt từ Fig. 2 đến 7.

Bảng 10: Chế phẩm của các chất phân tán được đặt trên các lam kính để phân tích khoảng trống

Chất phân tán	Khối lượng của chất phân tán [g]	Khối lượng nước [g]	Nồng độ chất bay hơi (% trọng lượng)
Vi nang so sánh A (Ví dụ So sánh 3a) (Tài liệu kỹ thuật)	0,104	5,036	0,51
Vi nang so sánh B (Ví dụ So sánh 3b) (Tài liệu kỹ thuật)	0,100	5,200	0,50
Vi nang so sánh C (Ví dụ So sánh 3c) (Tài liệu kỹ thuật)	0,100	5,000	0,51
Vi nang A (Ví dụ 3a)	0,518	4,724	0,49
Vi nang D (Ví dụ 3b)	0,106	2,622	0,21
Vi nang E (Ví dụ 3b)	0,100	5,000	0,51
Vi nang F (Ví dụ 3b)	0,102	5,294	0,52
Vi nang G (Ví dụ 3b)	0,100	5,000	0,50
Vi nang I (Ví dụ 3b)	0,100	4,000	0,67
Vi nang K (Ví dụ 3c)	0,109	5,003	0,56
Vi nang P (Ví dụ 3h)	0,100	4,200	0,51

Dữ liệu từ Fig. 2-7 chứng minh một cách rõ ràng rằng nồng độ khoảng trống cao hơn đáng kể của dầu thơm được đo trong khoảng trống vi nang chứa photolabil α -ketoeste theo sáng chế nêu trên được so sánh với vi nang tương đương của tài liệu kỹ thuật. Sự có mặt của photolabil α -ketoeste tạo ra khí do đó thích hợp để tạo ra sự giải phóng pha dầu được bọc một cách hiệu quả mà không cần cọ xát hoặc chà xát vi nang để phá vỡ vỏ một cách cơ học.

Ví dụ 5

Sự giải phóng pha dầu từ vi nang sau khi tiếp xúc với ánh sáng trong tất cả ứng dụng mục đích rõ ràng hơn

Việc sử dụng như thành phần tạo hương thơm của vi nang theo sáng chế đã được thử nghiệm trong tất cả bề mặt mục đích rõ ràng hơn (APC). Sự hình thành APC với chế phẩm cuối cùng sau đây được điều chế:

Neodol® 91-8 (nguồn gốc: Vö Chemicals)	5,0 % tính theo trọng lượng
Marlon® A 375 (nguồn gốc: Hüls AG)	4,0 % tính theo trọng lượng
Natri cumolsulphonat	2,0 % tính theo trọng lượng
Kathon® CG (nguồn gốc: Rohm và Haas)	0,2 % tính theo trọng lượng
Nước	88,8 % tính theo trọng lượng

Chất phân tán có nước của Vi nang E theo sáng chế (17,8 mg), được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b, chứa Romascone® như pha dầu và etyl 2-oxo-2-phenylacetat như photolabil α -ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng, được cân trong sự hình thành APC (1 mL). Sau đó mẫu được pha loãng với nước khử khoáng (9 mL). Như tham chiếu, mẫu APC khác được điều chế theo cách tương tự mà sử dụng chất phân tán có nước của Vi nang so sánh C (17,8 mg), được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ So sánh 3c, chứa lượng tương tự Romascone® như Vi nang E và Hedione® HC như pha dầu, mà không có photolabile α -ketoaxit hoặc α -ketoeste có khả năng tạo ra khí. Hai mẫu được lắc mạnh và sau đó mỗi mẫu lắng như một màng trên bản kính (ca. 4×10 cm) bằng cách đo nhỏ giọt một cách cẩn thận 0,75 mL mẫu được pha loãng trên bề mặt của chất nền. Các mẫu sau đó được đẩy với đĩa kết tinh ca. 2,5 L và để đứng im ở nhiệt độ phòng trong bóng tối. Sau một ngày, mỗi chất nền được đặt trong tế bào mẫu khoảng trống (ca. 625 mL) và tiếp xúc với dòng không khí liên tục ca. 200 mL/phút. Không khí được lọc qua than hoạt tính và được hút qua dung dịch bão hòa NaCl (để đảm bảo độ ẩm liên tục của không khí ca. 75%). Tế bào mẫu khoảng trống được đặt bên trong đèn xenon (như đã mô tả trên đây). Không bật đèn, các chất dễ bay hơi được hấp thụ vào một hộp cũ Tenax® trong 5 phút, sau đó một hộp sạch Tenax® trong 10 phút. Sau đó đèn được bật và các mẫu tiếp xúc với ánh sáng xenon ở khoảng 45000 lux. Các chất dễ bay hơi được hấp thụ vào hộp sạch Tenax® trong 10 phút và hộp cũ Tenax® trong 5 phút. Trình tự này được lặp lại 3 lần. Sau đó, các chất dễ bay hơi được hấp thụ vào hộp sạch Tenax® trong 10 phút và hộp cũ Tenax® trong 20 phút. Trình tự này được lặp lại hai lần. Tổng cộng có tám điểm dữ liệu được thu thập (điểm thứ nhất không tiếp xúc với ánh sáng; bảy điểm còn lại liên

tục tiếp xúc với ánh sáng xenon). Các hộp cũ được loại bỏ; hộp còn lại được giải hấp trên thiết bị giải hấp nhiệt Perkin Elmer TurboMatrix ATD 350 được gắn với Hệ thống Agilent Technologies 7890A GC được trang bị với cột mao quản HP-5 MS (30 m, i.d. 0,25 mm, màng 0,25 μ m) và khối phổ kế tứ cực Agilent Technologies 5975C Series GC/MSD. Lượng Romascone[®] trong khoảng trống được định lượng bằng GC/MS bởi tách rửa các chất dễ bay hơi với gradien nhiệt độ hai bước bắt đầu ở 60°C trong 1 phút, sau đó đến 200°C ở 15°C/phút và đến 260°C ở 25°C/phút và bằng cách sử dụng thiết bị theo dõi ion được chọn. Nồng độ khoảng trống (trong không khí ng/L) thu được bởi nồng độ tiêu chuẩn bên ngoài của Romascone[®] mà sử dụng dung dịch etanol của năm nồng độ khác nhau và bơm 0,2 μ L dung dịch nồng độ vào hộp sạch Tenax[®], mà ngay lập tức được giải hấp trong điều kiện tương tự như đã thu được từ các mẫu khoảng trống. Tất cả số đo được thực hiện ít nhất hai lần.

Nồng độ khoảng trống của Romascone[®] đo được trên bản kính được liệt kê trong Bảng 11.

Bảng 11: Nồng độ khoảng trống của Romascone[®] được giải phóng từ vi nang trong bóng tối và sau khi tiếp xúc với ánh sáng xenon (ở 45000 lux) trong ứng dụng APC trên kính.

Điểm dữ liệu N°	Sau khi tiếp xúc với	Nồng độ khoảng trống của Romascone [®] được giải phóng từ Vi nang so sánh C chứa Romascone [®] và Hedione [®] HC và không có photolabil α -ketoeste [ng/L] trong không khí	Nồng độ khoảng trống của Romascone [®] được giải phóng từ Vi nang E chứa Romascone [®] và etyl 2-oxo-2-phenylaxetat như photolabil α -ketoeste [ng/L] trong không khí
1	Bóng tối (15 phút)	77,3	11,7
2	Ánh sáng (10 phút)	40,3	5,7
3	Ánh sáng (25 phút)	12,1	348,2

	phút)		
4	Ánh sáng (40 phút)	14,9	1285,8
5	Ánh sáng (55 phút)	25,9	1672,5
6	Ánh sáng (70 phút)	24,3	1052,2
7	Ánh sáng (100 phút)	23,9	486,2
8	Ánh sáng (130 phút)	18,9	153,7

Sau khi 40 phút bức xạ với ánh sáng xenon, khoảng 85 lần Romascone[®] được giải phóng vào khoảng trống trên vi nang theo sáng chế được so sánh với mẫu tham chiếu. Dữ liệu này chứng minh rõ ràng nồng độ khoảng trống cao hơn đáng kể của Romascone[®] có thể được giải phóng bằng cách sử dụng photolabil α -ketoeste có khả năng tạo ra khí và tiếp xúc mẫu với ánh sáng được so sánh với vi nang tham chiếu mà không có photolabil α -ketoeste. Thêm vào đó, sự giải phóng pha dầu từ vi nang theo sáng chế không yêu cầu sự phá vỡ cơ học của vi nang, đặc trưng là thu được bằng cách cọ xát hoặc chà xát viên nang. Vi nang theo sáng chế do đó thích hợp để tăng lượng mùi thơm được giải phóng từ tất cả sự hình thành rõ ràng mục đích trên bề mặt cứng.

Ví dụ 6

Sự giải phóng pha dầu từ vi nang sau khi tiếp xúc với ánh sáng trong ứng dụng làm mềm vải

Việc sử dụng như thành phần tạo hương thơm của vi nang theo sáng chế được thử nghiệm trong chất làm mềm vải. Sự hình thành chất làm mềm vải với chế phẩm cuối cùng sau đây được sử dụng:

Stepantex[®] VL90 A (nguồn gốc: Stepan)

16,5 % tính theo trọng lượng

Canxi clorua (10% aq. dung dịch)

0,6 % tính theo trọng lượng

Nước

82,9 % tính theo trọng lượng

Chất phân tán có nước của Vi nang E theo sáng chế (150,9 mg), được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ 3b, chứa Romascone[®] như pha dầu và etyl 2-oxo-2-phenylaxetat như photolabil α -ketoeste có khả năng tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng, và nước (1 mL) được thêm vào sự hình thành chất làm mềm vải nêu trên (1,8 g). Như tham chiếu, mẫu chất làm mềm vải khác được điều chế theo cách tương tự mà sử dụng chất phân tán có nước của Vi nang so sánh C (150,3 mg), được điều chế như đã mô tả trong Ví dụ so sánh 3c, chứa lượng tương tự của Romascone[®] như Vi nang E và Hedione[®] HC như pha dầu, nhưng không có α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra khí.

Sau khi đồng nhất, các mẫu được phân tán trong một cốc thủy tinh với 600 mL nước lạnh khử khoáng. Từng dịch chất của chất phân tán (4 g) được đo nhỏ giọt trên bề mặt của tấm vải cotton tiêu chuẩn (vải cotton thử nghiệm EMPA Nr. 221, nguồn gốc: Eidgenössische Materialprüfanstalt (EMPA), được rửa sạch trước với bột tẩy rửa không mùi và cắt thành tấm ca. 12 × 12 cm). Tấm vải cotton được sấy khô nhanh trong một ngày trong bóng tối và sau đó mỗi tấm được đặt bên trong tế bào mẫu khoảng trống (ca. 160 mL). Tế bào mẫu khoảng trống được đặt bên trong đèn xenon (như đã mô tả trên đây), điều nhiệt ở 25°C và tiếp xúc với dòng không khí liên tục ca. 200 mL/phút. Không khí được lọc qua than hoạt tính và được hút qua dung dịch bão hòa NaCl (để đảm bảo độ ẩm liên tục của không khí ca. 75%). Các chất dễ bay hơi được lấy mẫu và phân tích như đã mô tả trên đây (Ví dụ 5). Các phép đo được thực hiện trùng lặp.

Nồng độ khoảng trống của Romascone[®] được đo trên tấm vải cotton được liệt kê trong Bảng 12.

Bảng 12: Nồng độ khoảng trống của Romascone[®] được giải phóng từ vi nang trong bóng tối và sau khi tiếp xúc với ánh sáng xenon (ở 45000 lux) trong sự hình thành chất làm mềm vải trên vải cotton.

Điểm dữ liệu N°	Sau khi tiếp xúc với	Nồng độ khoảng trống của Romascone® được giải phóng từ Vi nang so sánh C chứa Romascone® và Hedione® HC và không có photolabil α -ketoeste [ng/L] trong không khí	Nồng độ khoảng trống của Romascone® được giải phóng từ Vi nang E chứa Romascone® và etyl 2-oxo-2-phenylacetat như photolabil α -ketoeste [ng/L] trong không khí
1	Bóng tối (15 phút)	442,1	183,8
2	Ánh sáng (10 phút)	184,6	81,8
3	Ánh sáng (25 phút)	120,1	69,1
4	Ánh sáng (40 phút)	62,7	87,3
5	Ánh sáng (55 phút)	24,1	82,4
6	Ánh sáng (70 phút)	14,7	66,7
7	Ánh sáng (100 phút)	8,3	51,7
8	Ánh sáng (130 phút)	5,2	42,2

Dữ liệu cho thấy rằng ít Romascone® được giải phóng từ Vi nang E chứa photolabil α -ketoeste được so sánh với Vi nang so sánh C mà không có photolabil α -ketoeste khi mẫu được thực hiện trong bóng tối (Điểm dữ liệu 1). Sau khi bật ánh sáng, hiệu ứng kéo dài của sự giải phóng Romascone® quan sát được đối với mẫu chứa Vi nang E theo sáng chế so với tham chiếu. Nồng độ khoảng trống cao hơn của Romascone® đo được sau khi vi nang tiếp xúc với ánh sáng trong 40 phút (Điểm dữ liệu 4). Sau khi tiếp xúc với ánh sáng

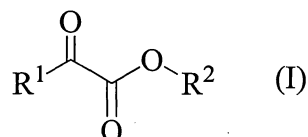
trong 130 phút (Điểm dữ liệu 8) khoảng 8 lần, nhiều Romascone[®] được giải phóng từ Vi nang E theo sáng chế sau đó từ tham chiếu. Vi nang theo sáng chế do đó thích hợp để tăng lượng mùi thơm được giải phóng sự hình thành chất làm mềm vải trên vải.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vi nang không khuếch tán chứa:

A. lõi chứa:

- pha dầu;
- ít nhất một α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra, khi tiếp xúc với ánh sáng, khí CO và CO₂ và có công thức:



trong đó R¹ là:

- i) nhóm hydrocacbon C₁₋₁₆ tùy ý chứa từ một đến bốn nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ; miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii) nhóm có công thức R^{1'}(CO-COOR²)_n trong đó R² có nghĩa tương tự như dưới đây và R^{1'} là nhóm hydrocacbon C₂₋₁₀, tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO, trong đó R^{1'} được liên kết với nhóm chức keto của α -ketoaxit or α -ketoeste và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

và trong đó R² là nguyên tử hydro hoặc ion kim loại kiềm, hoặc nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

- a) nhóm hydrocacbon C₁₋₄ tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ; hoặc
- b) nhóm hydrocacbon C₅₋₂₂ tùy ý chứa từ một đến mười nguyên tử oxy hoặc từ một đến hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C₅₋₂₂ này sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc O-R² là hợp chất không mùi; hoặc
- c) nhóm có công thức R^{2'}(OOC-CO-R¹)_n trong đó R¹ có nghĩa tương tự như trên đây và R^{2'} là nhóm hydrocacbon C₂₋₁₂ tùy ý chứa từ một đến sáu nguyên tử oxy và được liên kết với nhóm chức este của α -ketoeste, và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

miễn là ít nhất một trong số R¹ hoặc R² là nhóm như đã xác định trong i) hoặc

a) hoặc b) tương ứng; và

- tùy ý chứa ít nhất một chất quang xúc tác; và
- B. vỏ bao quanh lõi nêu trên được tạo thành bởi phản ứng polyme hóa bề mặt hoặc bởi quá trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hóa hoặc sinh giọt tụ; trong đó lượng khí được tạo ra khi tiếp xúc với ánh sáng là đủ để làm giãn và phá vỡ vỏ để giải phóng dầu từ viên nang.

2. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, nó chứa, tính trên tổng trọng lượng viên nang, từ khoảng 20% đến khoảng 96% pha dầu.

3. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, R^1 là:

- i) nhóm hydrocacbon C_{1-10} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii) nhóm có công thức $R^1(CO-COOR^2)_n$ trong đó R^2 có nghĩa tương tự như trong điểm 1; R^1 là nhóm hydrocacbon C_{2-6} và n bằng 1 hoặc 2.

4. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, R^2 là nguyên tử hydro hoặc một nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

- a) nhóm hydrocacbon C_{2-4} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ; hoặc
- b) nhóm hydrocacbon C_{5-16} tùy ý chứa từ một đến bảy nguyên tử oxy hoặc một hoặc hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C_{5-16} nêu trên sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc $O-R^2$ là hợp chất không mùi; hoặc
- c) nhóm có công thức $R^2(OOC-CO-R^1)_n$ trong đó R^1 có nghĩa tương tự như trong điểm 1 và R^2 là nhóm hydrocacbon C_{2-6} tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy và n bằng 1 hoặc 2.

5. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, α -ketoaxit hoặc α -ketoeste nêu trên tạo ra khí khi tiếp xúc với ánh sáng ở bước sóng giữa 450 và 320 nm.

6. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, nó chứa, tính trên tổng trọng lượng viên nang, từ 10% đến 50% α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng.

7. Viên nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, vỏ bao quanh lõi nêu trên là chất dẻo

amin, polyamit, polyeste, nhựa polyure hoặc polyuretan hoặc hỗn hợp của chúng.

8. Vi nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, vỏ nêu trên có độ dày thay đổi giữa 20 và 500 nm.

9. Vi nang theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ, pha dầu chứa dầu tạo hương thơm.

10. Sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm chứa:

- i) ít nhất một vi nang như đã xác định ở điểm 9, là thành phần tạo hương thơm; và
- ii) tùy ý một dầu thơm tự do.

11. Sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm theo điểm 10, đặc trưng ở chỗ, sản phẩm tiêu dùng là nước hoa, sản phẩm dành cho vải, sản phẩm chăm sóc cơ thể, sản phẩm dành cho không khí hoặc sản phẩm chăm sóc gia đình.

12. Sản phẩm tiêu dùng tạo hương thơm theo điểm 10, đặc trưng ở chỗ, sản phẩm tiêu dùng là nước hoa tinh chế, nước hoa co-lô-nhơ, nước dưỡng sau khi cạo râu, chế phẩm tẩy dạng lỏng hoặc dạng rắn, chế phẩm làm mềm vải, chế phẩm làm mới quần áo, nước xịt khi là quần áo, giấy, chế phẩm tẩy trắng, dầu gội đầu, chế phẩm tạo màu, keo xịt tóc, kem tan, chế phẩm khử mùi hoặc chế phẩm chống mồ hôi, xà phòng thơm, sữa tắm hoặc dầu tắm hoặc gel tắm, sản phẩm vệ sinh, sản phẩm khử mùi, sản phẩm khử mùi dạng bột sử dụng ngay, khăn tẩy, chế phẩm tẩy rửa đĩa hoặc chế phẩm tẩy bề mặt cứng.

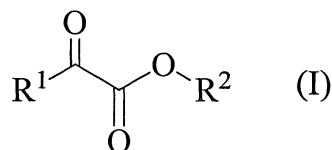
13. Phương pháp giải phóng chất thơm từ vi nang như đã xác định ở điểm 9, đặc trưng ở chỗ, vi nang nêu trên tiếp xúc với điều kiện cho phép sự phân hủy của α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có công thức (I) với sự hình thành đồng thời của khí với tốc độ trên $8,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ để phá vỡ vỏ để giải phóng dầu từ viên nang.

14. Phương pháp giải phóng chất thơm từ vi nang như đã xác định ở điểm 9, đặc trưng ở chỗ, vi nang nêu trên tiếp xúc với điều kiện cho phép sự phân hủy của α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có công thức (I) với sự hình thành đồng thời của khí với tốc độ trên $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ để phá vỡ vỏ để giải phóng dầu từ viên nang.

15. Vi nang không khuếch tán chứa:

A. lõi chứa:

- pha dầu;
- ít nhất một α -ketoaxit hoặc α -ketoeste không bền với ánh sáng có khả năng tạo ra, khi tiếp xúc với ánh sáng, khí CO hoặc CO₂ và có công thức:



trong đó R¹ là:

- i) nhóm hydrocacbon C₁₋₁₆ tùy ý chứa từ một đến bốn nguyên tử oxy, lưu huỳnh hoặc nitơ; miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO; hoặc
- ii) nhóm có công thức R^{1'}(CO-COOR²)_n trong đó R² có nghĩa tương tự như dưới đây và R^{1'} là nhóm hydrocacbon C₂₋₁₀, tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ, miễn là không có nguyên tử khác loại liên kết trực tiếp với nhóm CO, trong đó R^{1'} được liên kết với nhóm chức keto của α -ketoaxit or α -ketoeste và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

và trong đó R² là nguyên tử hydro hoặc ion kim loại kiềm, hoặc nhóm bậc nhất hoặc bậc hai mà là:

- a) nhóm hydrocacbon C₁₋₄ tùy ý chứa một hoặc hai nguyên tử oxy hoặc nitơ; hoặc
- b) nhóm hydrocacbon C₅₋₂₂ tùy ý chứa từ một đến mười nguyên tử oxy hoặc từ một đến hai nguyên tử nitơ; miễn là nhóm hydrocacbon C₅₋₂₂ nêu trên sao cho aldehyt hoặc keton tương ứng của gốc O-R² là hợp chất không mùi; hoặc
- c) nhóm có công thức R^{2'}(OOC-CO-R¹), trong đó R¹ có nghĩa tương tự như trên đây và R^{2'} là nhóm hydrocacbon C₂₋₁₂ tùy ý chứa từ một đến sáu nguyên tử oxy và được liên kết với nhóm chức este của α -ketoeste, và trong đó n là số nguyên giữa 1 và 4;

miễn là ít nhất một trong số R¹ hoặc R² là nhóm như đã xác định trong i) hoặc

a) hoặc b) tương ứng; và

từ 1% đến 20% ít nhất một chất quang xúc tác tính trên tổng trọng lượng vi nang; và

- B. vỏ bao quanh lõi nêu trên được tạo thành bởi phản ứng polyme hóa bề mặt hoặc bởi quá trình tách pha gây ra bởi phản ứng polyme hóa hoặc sinh giọt tụ.

Fig. 1

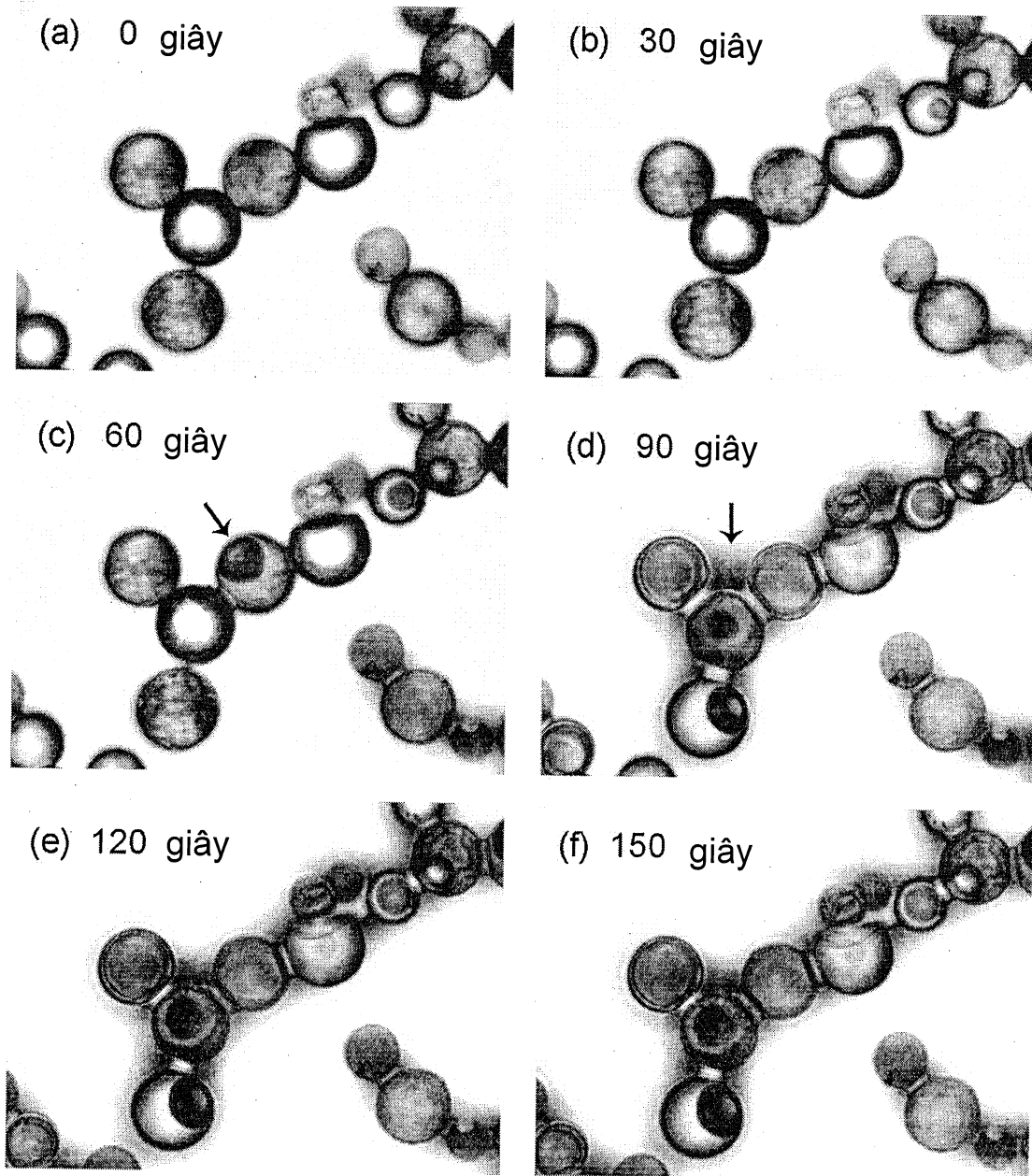


Fig. 2

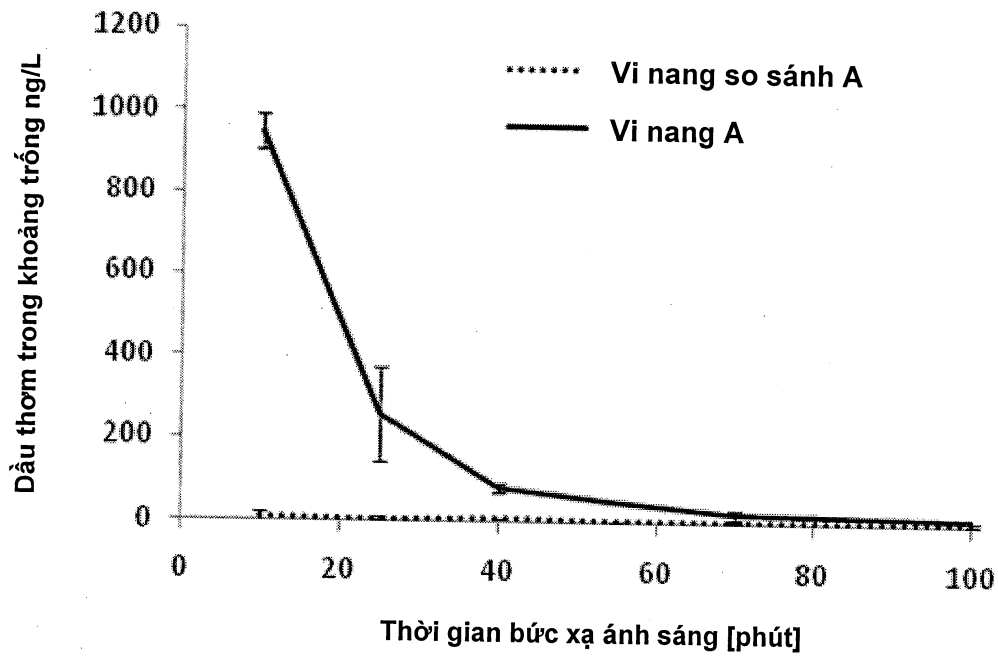


Fig. 3

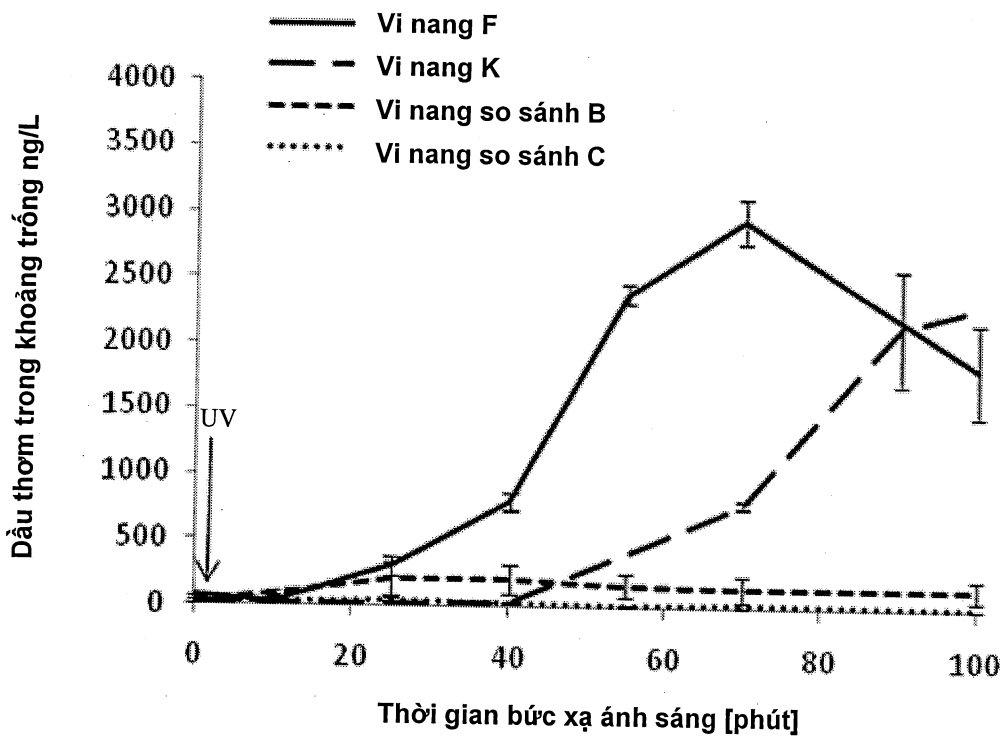


Fig. 4

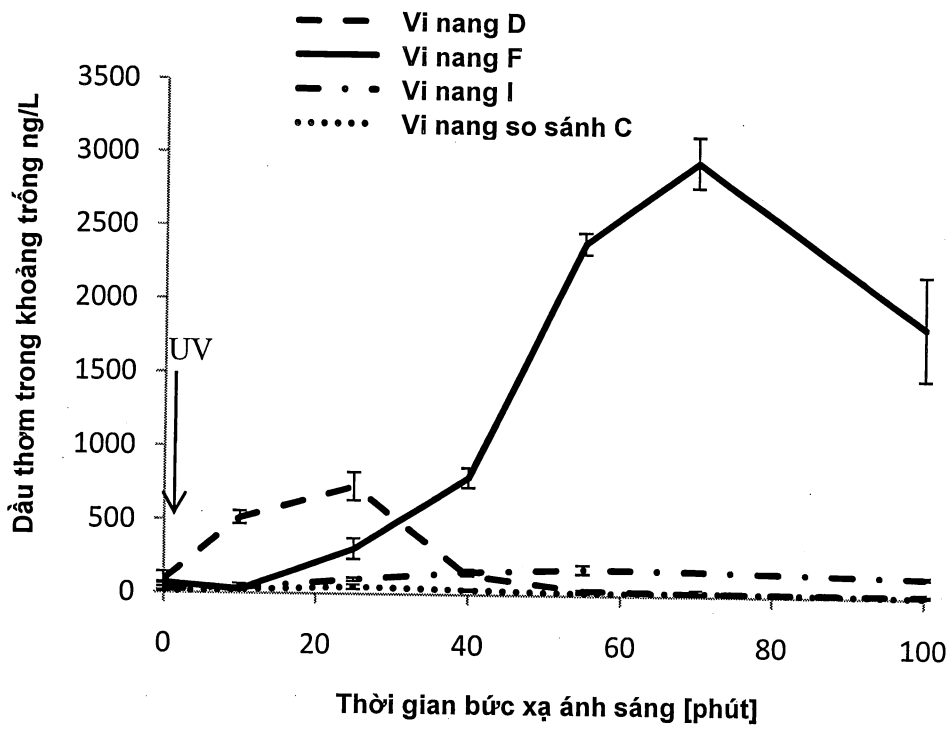


Fig. 5

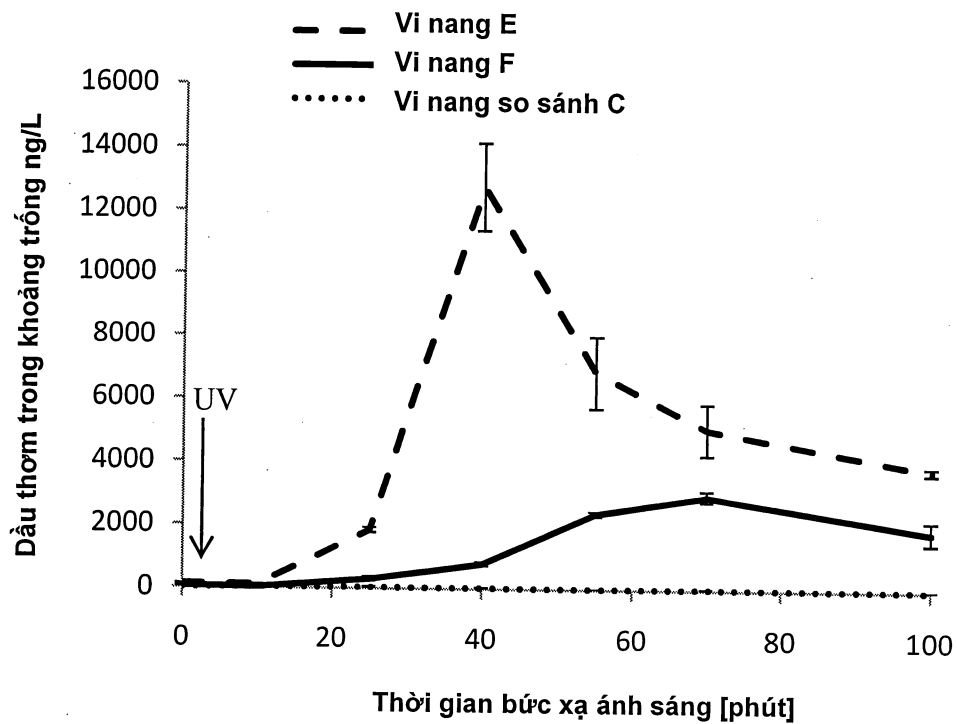


Fig. 6

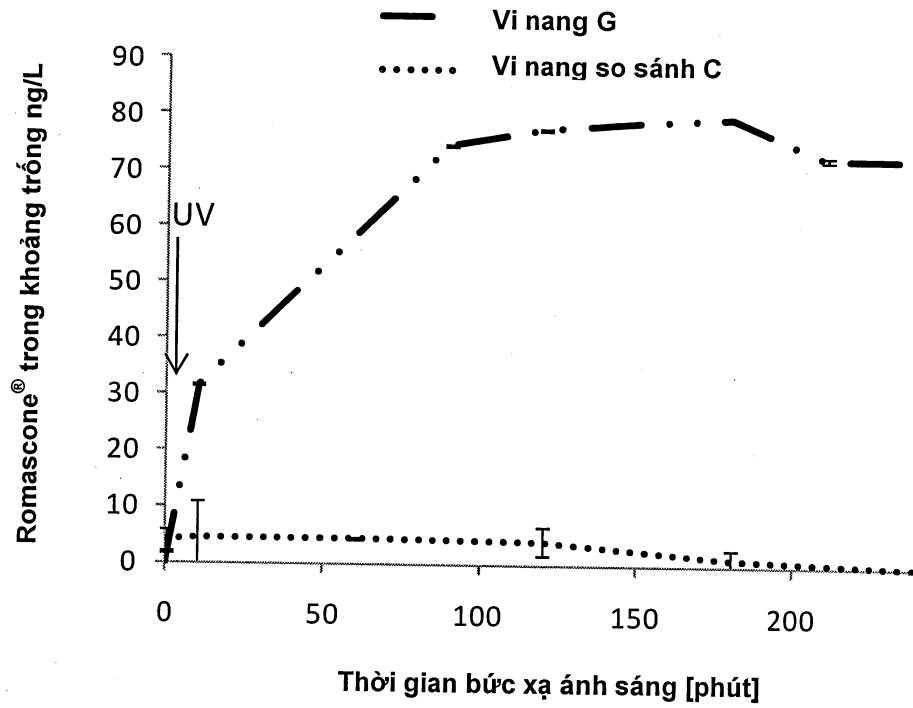


Fig. 7

