



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92014 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
B01J 2/00  
C11D 3/37  
C11D 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ТВЕРДА РЕДИСПЕРГОВАНА ЕМУЛЬСІЯ

1

(21) а200713408  
(22) 03.05.2006  
(24) 27.09.2010  
(86) РСТ/ЕР2006/062019, 03.05.2006  
(31) 10 2005 020 551.8  
(32) 03.05.2005  
(33) DE  
(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.  
(72) БЕНК ХАНС ХЕННІНГ, DE, ШІК ГЕОРГ, DE/US, ЙОН КАТРИН, DE  
(73) ЕВОНІК ДЕГУССА ГМБХ, DE  
(56) US, 4908233, А, 13003.1990  
US, 6036887, А, 14.03.2000  
US, 20030087788, А1, 08.05.2003  
(57) 1. Тверда редиспергована емульсія, яка являє собою емульсію типу "масло у воді" призначеного для прання білизни або догляду за білизною компонента, інкапсульованого в стабілізовану іонами багатовалентних металів оболонку з щонайменше одного полісахариду, яка не розчинна у воді, але за рахунок віддачі іонів металів в присутності сполук, що спроможні зв'язувати багатовалентні іони, стає розчинною у воді.  
2. Тверда емульсія за п. 1, яка **відрізняється** тим, що призначений для прання білизни або догляду за білизною компонент є пом'ягшувачем білизни.  
3. Тверда емульсія за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що утворюючим оболонку матеріалом є щонайменше один полісахарид, що містить кислотні групи у вільному стані або у формі солі.  
4. Тверда емульсія за п. 3, яка **відрізняється** тим, що полісахарид вибрано з групи, яка включає альгірати, пектини та карагінани, переважно з групи, що включає альгінову кислоту, альгінат натрію, альгінат калію або альгінат амонію, пектин з низьким ступенем етерифікації або амідований пектин, к-карагінан та суміші таких полісахаридів між собою.  
5. Тверда емульсія за п. 3 або 4, яка **відрізняється** тим, що полісахарид здатний до біологічного розкладання.  
6. Тверда емульсія за одним з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що як іон багатовалентного металу оболонка містить щонайменше один іон з групи, що включає  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ .

2

7. Тверда емульсія за одним з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що на частку призначеного для прання білизни або догляду за білизною компоненту припадає щонайменше 30 мас. %, переважно більше 50 мас. %, найкраще 75 мас. %, у кожному випадку в перерахунку на загальну масу емульсії.  
8. Спосіб одержання твердої редиспергованої емульсії за одним з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що  
а) призначений для прання білизни або догляду за білизною компонент спочатку емульгують у воді, після чого  
б) одержану на стадії а) емульсію змішують з водним розчином утворюючого оболонку матеріалу або утворюючий оболонку матеріал розчиняють в одержаній на стадії а) емульсії і потім  
в) одержану на стадії б) суміш додають у розчин, що містить іони багатовалентних металів.  
9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що призначений для прання білизни або догляду за білизною компонент емульгують в присутності емульгатора.  
10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що як розчин для осадження на стадії в) використовують розчини солей дво- або тривалентних металів у воді або сумішах спирту з водою, краще розчини солей лужноземельних металів, найкраще хлориду кальцію, у сумішах води з ізопропанолом.  
11. Спосіб за одним з пп. 8-10, який **відрізняється** тим, що як емульгатор використовують полісахарид, що необов'язково може бути хімічно модифікований, краще гідроколоїд.  
12. Спосіб за одним з пп. 8-11, який **відрізняється** тим, що одержані на стадії в) частинки відокремлюють, при необхідності промивають і сушать, найкраще у контактній сушарці або в сушарці з псевдозрідженим шаром.  
13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що сушіння проводять у контактній сушарці або в сушарці з псевдозрідженим шаром.  
14. Спосіб одержання твердої редиспергуємої емульсії за одним з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що  
а) утворюючий оболонку матеріал розчиняють у воді, після чого

(19) UA (11) 92014 (13) C2

б) у приготуваному на стадії а) розчині емульгують призначений для прання білизни або догляду за білизною компонент, і потім

в) одержану на стадії б) емульсію додають в розчин, що містить іони багатовалентних металів для осадження.

15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що призначений для прання білизни або догляду за білизною компонент емульгують в присутності емульгатора.

16. Спосіб за п. 14 або 15, який **відрізняється** тим, що як розчин для осадження на стадії в) використовують розчини солей дво- або тривалентних металів у воді або сумішах спирту з водою, краще розчини солей лужноземельних металів, найкраще хлориду кальцію, у сумішах води з ізопропанолом.

17. Спосіб за одним з пп. 14-16, який **відрізняється** тим, що як емульгатор використовують полісахарид, що необов'язково може бути хімічно модифікований, краще гідроколоїд.

18. Спосіб за одним з пп. 14-17, який **відрізняється** тим, що одержані на стадії в) частинки відокре-

млюють, при необхідності промивають і сушать, найкраще у контактній сушарці або в сушарці з псевдозрідженим шаром.

19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що сушіння проводять у контактній сушарці або в сушарці з псевдозрідженим шаром.

20. Застосування твердої редиспергованої емульсії за одним з пп. 1-7 у засобах для прання білизни або догляду за білизною.

21. Застосування за п. 20, яке **відрізняється** тим, що засіб для прання білизни або догляду за білизною містить компонент, що зв'язує іони металів.

22. Застосування за п. 21, яке **відрізняється** тим, що зв'язуючий іони металів компонент вибраний із групи, що включає цеоліти, етилендіамінтетраоцтову кислоту та її солі, поліфосфати, пірофосфати, карбоксиметилноксисукцинати, поліакрилати, цитрати і нітрилотриацетати.

23. Застосування за п. 20 або 21, яке **відрізняється** тим, що засіб для прання білизни або догляду за білизною є порошкоподібним миючим засобом.

Дійсний винахід відноситься до твердої редиспергуємої емульсії.

Тверді редиспергуємі емульсії через відсутність у них розчинників, володіють явними перевагами перед рідкими складами насамперед з погляду їхнього збереження, відповідно транспортування. Крім цього, для твердих складів, що є альтернативою рідким складам, характерно і відсутність звичайних для решти, яскраво виражених проблем зі стабільністю, що часто притаманні рідким складам.

З рівня техніки відомий цілий ряд різних методів перетворення рідин у порошкоподібну форму. Найбільш відомим з таких методів є розпилювальне висушування, яке здійснюється за допомогою відповідних матеріалів-носіїв. Однак можлива також адсорбція на твердій речовині-носії або вміщення в оболонку з придатного для цієї мети матеріалу (інкапсулювання).

Однак розпилювальне висушування, так само як і адсорбція не здатні вирішити всіх проблем, оскільки насамперед у випадку емульсій удається досягти лише малого ступеня насичення матеріалу-носія емульсією, а сама емульсія, крім того, у присутності матеріалу-носія часто не має необхідної стабільності. Крім цього з одержаних шляхом розпилювального висушування емульсій або шляхом їх адсорбції порошоків навіть при докладанні до них помірних зусиль, впливу яких вони піддаються, наприклад, при переробці або при збереженні, часто знову починає виділятися масляний компонент.

Добре відомі також методи інкапсулювання гідрофобних рідин або обернених емульсій (емульсій типу "вода в олії"). Так, наприклад, з GB 911483 відомо інкапсулювання емульсій гідрофільних рідин в олії шляхом коацервації у водних розчинах. Однак подібні способи не придатні для інкапсулю-

вання гідрофільних рідин або прямих емульсій (емульсій типу "олія у воді"), оскільки при цьому відбувалося би змішування гідрофільної фази з водним інкапсулюючим розчином.

З рівня техніки відомі далі методи інкапсулювання, за допомогою яких інкапсульовані компоненти цілеспрямовано вивільняють за рахунок зміни оточуючого їх середовища. У більшості випадків характеристики вивільнення інкапсульованих компонентів регулюють шляхом зміни температури або значення рН. З публікації WO 03/091379 A1 відомий склад з гідрофобних наночастинок у волого чутливій матриці. Такі наночастинки може містити, наприклад, пом'ягшувач білизни, що при контакті з водою вивільняється з зовнішньої матриці. Однак подібний спосіб не придатний для інкапсулювання прямих емульсій гідрофобної рідини, оскільки водорозчинна матриця не сумісна з водною фазою подібних емульсій.

У заявці US 2004/0029760 A1 описаний допоміжний миючий засіб у вигляді композиції, що забезпечує повільне і контрольоване вивільнення її компонентів, таких, наприклад, як ароматизатор. З цієї метою активний компонент адсорбують на пористому матеріалі-носії, який потім покривають інкапсулюючим матеріалом. Цей метод також не придатний для інкапсулювання прямих емульсій, оскільки вони адсорбуються без коалесценції пористими матеріалами, а водорозчинний інкапсулюючий матеріал, який необхідний для вивільнення активного компонента в миючому лужному розчині, крім цього не придатний для інкапсулювання систем на водній основі.

Композиції з контрольованим вивільненням активного компоненту, які складаються з наночастинок активного компоненту, що у свою чергу вміщені в рН-чутливу або чутливу до солей мікрокапсулу, описані в заявці US 2003/0195133 A1. Цей

метод, як і вже описані вище, придатний винятково для інкапсулювання гідрофобних речовин, що не змішуються з водою, але не для водної емульсії.

До цього часу з рівня техніки не відома система, що дозволяла б переводити у тверду форму пряму емульсію гідрофобної рідини, прикладом такої емульсії служать пом'ягшувачі білизни, по-перше, з одержанням у результаті механічно міцних частинок, а по-друге, із забезпеченням їхнього розчинення в контрольованих умовах з повним відновленням емульсії.

Подібну систему найкраще було б застосовувати до засобів для прання білизни або догляду за білизною, що переважно складаються з не розчинних у воді речовин і які з цієї причини на сьогоднішній день часто доводиться застосовувати у вигляді рідких емульсій. Найбільш яскравими прикладами подібних емульсій є емульсії пом'ягшувачів білизни, що випускаються на даний час винятково в рідкому вигляді. Істотний недолік рідких пом'ягшувачів білизни полягає в необхідності додавати до подібних дозованих форм значної кількості не активних компонентів, таких як вода, спирти, диспергатори або стабілізатори. Крім цього користування рідкими пом'ягшувачами білизни кардинально відрізняється від користування класичними пральними порошками, що в цілому значно ускладнює їх дозування і користування ними.

Безпосередньо використовувати відомі з рівня техніки способи переведення рідин у порошкоподібну форму при застосуванні до допоміжних миючих засобів і насамперед пом'ягшувачів білизни досить складно, оскільки утворюючий оболонку матеріал (інкапсулюючий матеріал), з одного боку, повинен бути розчинний у водних системах, до яких звичайно відносяться миючі лужні розчини, з метою забезпечити таким шляхом вивільнення активних компонентів твердої порошкоподібної форми в процесі прання у фактично необхідній кількості. З іншого боку, утворюючий оболонку матеріал не повинен розчинятися в безперервній (суцільній) водній фазі прямої емульсії, що інкапсулюється.

Виходячи з розглянутих вище недоліків, власних рівню техніки, в основу дійсного винаходу була покладена задача запропонувати тверду емульсію, що редиспергується, яка складається з емульсійного компонента, який являє собою пряму емульсію, і яка дозволяла б випускати засоби для прання білизни або догляду за білизною і звичайні пом'ягшувачі білизни в готовій до застосування формі, яка, по-перше, не містить надлишкових, не активних компонентів, таких як вода, диспергатори і стабілізатори, а по-друге, спрощує користування подібними емульсіями, оскільки їх, як і, наприклад, інші миючі добавки, також можна дозувати у виді порошку, і яка, крім того, містить активну речовину в максимально можливій кількості.

Зазначене завдання вирішується за допомогою твердої емульсії, що редиспергується, яка складається з емульсійного компоненту, яка являє собою пряму емульсію та інкапсульований в стабілізовану іонами багатовалентних металів оболонку, яка не розчинна у воді, але за рахунок віддачі іонів металів стає розчинною у воді.

При створенні винаходу несподівано було встановлено, що не тільки удалось вирішити покладене в його основу завдання завдяки одержанню механічно стабільних, не розчинних у воді часток, але й одержати готову до застосування форму, оболонка якої розчиняється насамперед у звичайних миючих середовищах у таких умовах, при яких емульсія масляного компонента незважаючи на вкрай низький вміст води у твердих частках цілком відновлюється. Крім цього, при створенні винаходу було встановлено, що вдається досягти винятково високого ступеня насичення продукту (до більше 75%) відповідними активними речовинами, що особливо переважно не тільки з екологічної, але й з економічної точки зору. Так само до позитивних з екологічної точки зору факторів варто віднести і виявлену при створенні винаходу можливість використання утворюючих оболонку матеріалів на основі речовин природного походження, які розкладаються біологічно, що дозволяє додатково зменшити забруднення навколишнього середовища, наприклад, відпрацьованими миючими лужними розчинами.

З врахуванням існуючого на сьогоднішній день рівня техніки з його притаманними насамперед засобами для прання білизни або догляду за білизною істотними недоліками сумарний ефект від усіх переваг запропонованого у винаході рішення перевершив усі очікування.

У якості найкращої зарекомендувала себе насамперед запропонована у винаході тверда емульсія, емульсійний компонент якої являє собою компонент для прання білизни або догляду за білизною, найкраще пом'ягшувач білизни.

Разом з тим таким компонентом може також служити добавка для захисту волокон, ароматизатор, засіб для фарбування волосся, кондиціонер для волосся, засіб для знебарвлення волосся або засіб для укладки волосся.

Як утворюючі оболонку матеріали як найбільш кращі зарекомендували себе полісахариди і насамперед такі, які містять кислотні групи у вільному виді або у формі солі. Кращі при цьому в першу чергу альгірати або пектини, а найкращі альгінова кислота, альгінат натрію, калію або амонію, пектин з низьким ступенем етерифікації або амідований пектин, каррагінани або суміші таких речовин між собою. У принципі, однак, можуть використовуватися всі ті водорозчинні полімери, що вступають в оборотну реакцію з іонами багатовалентних металів, утворюючи гель.

Як указувалося вище, пропонується у винаході тверда редиспергуєма емульсія виявляє свої переваги насамперед у тих випадках, коли як утворюючий оболонку матеріал використовують полісахариди, які біологічно розкладаються, що також враховується дійсним винаходом.

Одна з важливих відмінних рис дійсного винаходу полягає в тому, що оболонка емульсійного компоненту стабілізована іонами багатовалентних металів, і тому у воді не розчинна не тільки оболонка, але і вся емульсія в цілому. Що стосується іонів багатовалентних металів, то для застосування в передбачених винаходом цілях придатний щонайменше один іон металу з групи, яка включає

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ . Спочатку такі іони металів стабільно присутні в оболонці і лише у водному середовищі й у присутності відповідних сполук, здатних зв'язувати іони багатовалентних металів, починають видалятися з оболонки. У миючих лужних розчинах подібне видалення іонів металів з оболонки може відбуватися в результаті їхнього зв'язування компонентами, присутніми у миючому засобі. Звичайно подібними компонентами можуть служити пом'ягшувачі води, такі як цеоліти, етилендіамінтетраоцтова кислота та її солі, поліфосфати, пірофосфати, карбоксиметилноксисукціонати, поліакрилати, цитрати або нітрилотриацетати.

В одному з варіантів здійснення даного винаходу на частку масляного компоненту у твердій емульсії, що редиспергується повинно приходиться щонайменше 30 мас. %, краще 50 мас. %, найкраще 75 мас. %, у кожному випадку в перерахунку на загальну масу емульсії.

У дійсному винаході поряд із твердою емульсією, що редиспергується як такий пропонується також спосіб її одержання. Такий спосіб полягає в тому, що на стадії а) масляний компонент спочатку емульгують у воді, при необхідності в присутності придатного для цієї мети емульгатора. Потім на стадії б) одержану на стадії а) емульсію змішують з водним розчином утворюючого оболонку матеріалу. Далі на стадії в) одержану на стадії б) суміш додають у розчин, що містить іони багатовалентних металів.

В іншому варіанті можна також на стадії а) готувати водний розчин утворюючого оболонку матеріалу, потім на стадії б) емульгувати у приготовленому на стадії а) розчині масляний компонент, при необхідності з додаванням придатного для цієї мети емульгатора, і в завершення на стадії в) додавати одержану на стадії б) емульсію в утримуючий іони багатовалентних металів розчин для осадження.

У ще одному можливому варіанті на стадії а) одержують емульсію масляного компоненту у воді, при необхідності з використанням придатного для цієї мети емульгатора, далі на стадії б) утворюючий оболонку матеріал розчиняють в одержаній на стадії а) емульсії й у завершення на стадії в) одержаний на стадії б) розчин також додають в утримуючий іони багатовалентних металів розчин для осадження.

Таким шляхом емульсію інкапсулюють у не розчинний у воді утворюючий оболонку матеріал, стабілізований включенням у нього іонів багатовалентних металів.

На стадії в) як розчини для осадження краще використовувати розчини солей двох- або тривалентних металів у воді або в сумішах спирту з водою. Найбільш придатні для зазначеної мети розчини солей лужноземельних металів у сумішах води з ізопропанолом.

При необхідності проведення стадії а) у присутності емульгатора в його якості відповідно до винаходу можна використовувати полісахариди, що при необхідності можуть бути хімічно модифіковані. Найбільш придатні в цьому випадку гідрокооліди.

Ще одна перевага пропонованого у винаході способу складається в можливості варіювати в порівняно широких межах розмір одержуваних часток за рахунок вибору відповідного методу, використовуваного для краплинної подачі емульсії в розчин для осадження. Варіюванням розміру одержуваних часток додатково можна також регулювати швидкість їхнього розчинення. Технологія формування краплин емульсії не обмежена яким-небудь визначеним методом, і тому для формування крапель емульсії можна в залежності від їхньої придатності для застосування в цих цілях використовувати відповідні, відомі з рівня техніки методи, засновані на розпиленні рідини повітряним потоком (пневматичне розпилення), на дробленні струменя рідини під дією вібрації або з використанням так званого розбризкування струменя рідини.

Одержані описаним вище способом на його стадії в) частки можна відокремлювати від розчину для їхнього осадження відомими методами поділу твердої і рідкої фаз. Як приклад таких методів можна назвати фільтрацію, яку при необхідності можна проводити при підвищеному чи зниженому тиску, а також седиментацію або центрифугування. Виділену тверду речовину перед її просушуванням при необхідності можна промивати, для чого зазвичай використовують воду, спирти або їхній відповідні суміші. До промивного розчину можна також додавати речовини, що запобігають злипанню (агломерування) часток. В якості таких речовин можуть використовуватися, наприклад, поверхнево-активні речовини, такі як фосфороліпіди, полісорбати або аналогічні речовини, а також нерозчинні антиадгезиви, такі як кремнієві кислоти. Для сушіння продукту можна використовувати звичайні методи і пристрої, краще використовувати контактні сушарки або сушарки з псевдозрідженим шаром, оскільки в будь-якому випадку варто враховувати невисоку механічну стабільність одержаних часток, коли вони ще знаходяться у вологому стані.

Ще одним об'єктом дійсного винаходу є також застосування твердої редиспергуємої емульсії в засобах для прання білизни або догляду за білизною. У цьому випадку може виявитися доцільним комбінувати подібні засоби для прання білизни або догляду за білизною з компонентами, здатними в рідкому, середовищі зв'язувати іони металів. Як приклад таких компонентів насамперед варто назвати комплексоутворювачі, такі як поліфосфати, цеоліти та інші пом'ягшувачі води, які у якості так званих "активних" або "модифікуючих" добавок у більшості випадків є звичайними компонентами пральних порошків. Таким чином можна сприяти вивільненню стабілізованих в утворюючому оболонку матеріалі іонів багатовалентних металів у водному середовищі. Щодо миючих лужних розчинів сказане означає, що зазначені компоненти звичайного, наявного в продажі прального порошку, змішаного, наприклад, із запропонованою у винаході твердою емульсією, що редиспергується, сприяють вивільненню включених у її оболонку іонів багатовалентних металів, завдяки чому оболонка сама стає водорозчинною і тим самим у

залежності від часу і середовища забезпечує вивільнення інкапсульованого в неї емульсійного компонента у водне середовище. Якщо емульсійним компонентом є пом'ягшувач білизни, то у водному середовищі він може проявляти свою необхідну дію на текстильні волокна.

Підсумовуючи вищевикладене, можна констатувати, що завдяки пропонованому в дійсному винаході рішенню з'явилася можливість випускати у твердій порошкоподібній формі насамперед емульсії пом'ягшувачів білизни, що дотепер випускалися тільки у вигляді рідких композицій. Порошкові пом'ягшувачі білизни зручніше зберігати, дозувати і при необхідності комбінувати з порошкоподібними миючими засобами при їх виробництві. Крім цього до складу запропонованої у винаході твердої редиспергуємої емульсії не потрібно включати в іншому звичайно необхідні не активні компоненти, що дозволяє істотно поліпшити екологічний баланс.

Нижче переваги дійсного винаходу більш докладно пояснюються на прикладах.

#### Приклади

##### Приклад 1

10 г амінофункціонального полідиметилсилоксану емульгували в 90 мл 2%-ного розчину гуарової камеді. Емульсію, що утворилася, змішували з таким же об'ємом 1%-ного водного розчину альгі-

нату натрію. Потім одержану суміш краплинами додавали в 0,1-молярний розчин  $\text{CaCl}_2$  у 50%-ному ізопропанолі, затверділі гелеві кульки відокремлювали фільтрацією і після цього їх сушили в сушильні з псевдозрідженим шаром при  $100^\circ\text{C}$  до залишкового вмісту води, рівного 2 мас. %. Одержаний грубодисперсний порошок при його перебуванні в дистильованій воді протягом декількох годин не виявляв ніяких змін, однак швидко розчинявся в 0,1-молярному розчині етилендіамінтетраоцтової кислоти з повним відновленням емульсії.

##### Приклад 2

10 г апельсинової олії емульгували в 90 мл 2%-ного розчину гумміарабіка. Емульсію, що утворилася, змішували з таким же обсягом 1%-ного водного розчину альгілату натрію. Потім одержану суміш краплинами додавали в 0,1 молярний розчин  $\text{CaCl}_2$ , затверділі гелеві кульки відокремлювали фільтрацією і після цього сушили їх у сушильні з псевдозрідженим шаром при  $60^\circ\text{C}$  до залишкового вмісту води, рівного 2 мас. %. Одержаний грубодисперсний порошок не розчинний у воді, але швидко розчиняється в 0,1-молярному розчині етилендіамінтетраоцтової кислоти з утворенням при цьому мутної емульсії.