



(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)



1-0026230

(51)⁷ C11D 3/40; C09B 19/00; C11D 11/00

(13) B

(21) 1-2017-02632

(22) 15/12/2015

(86) PCT/EP2015/079706 15/12/2015

(87) WO2016/110378 A1 14/07/2016

(30) 15150558.3 09/01/2015 EP

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/10/2017 355A

(73) UNILEVER N.V. (NL)

Weena 455, 3013 AL Rotterdam, the Netherlands

(72) BATCHELOR Stephen Norman (GB); BURNHAM Neil Stephen (GB).

(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) CHẾ PHẨM XỬ LÝ ĐỒ GIẶT CHỨA THUỐC NHUỘM VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐỒ GIẶT BẰNG CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm có tác dụng làm trắng và làm sáng đồ giặt chứa chất hoạt động bề mặt và thuốc nhuộm phenoxazin màu xanh hoặc màu tím, và phương pháp xử lý đồ giặt trong gia đình bằng chế phẩm này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý đồ giặt có tác dụng làm sáng và làm trắng và phương pháp xử lý đồ giặt trong gia đình bằng chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thuốc nhuộm tạo bóng là các thuốc nhuộm màu xanh hoặc màu tím, mà đọng lại trên vải từ việc giặt rửa, tạo ra màu là màu xanh hoặc màu tím, do đó làm tăng độ trắng vải. Thuốc nhuộm tạo bóng được bộc lộ trong WO 2012/172038 (Unilever).

WO2005/003277 (Unilever) bộc lộ các thuốc nhuộm xanten có tác dụng tẩy sáng và tẩy trắng khi giặt hiệu quả. Các hợp chất có màu đỏ và để thu được màu xanh màu tím, hợp chất phải được trộn với thuốc nhuộm màu xanh lá cây. Thuốc nhuộm xanten chứa một vòng thơm của 3 vòng ngưng tụ của vòng 6, và như vậy là đơn giản hơn nhiều so với việc tẩy màu và làm sáng khi giặt bằng phtaloxyanin được phủ kim loại màu xanh đã thảo luận trong WO2005/014769 (Ciba).

Loas và các đồng tác giả trong Inorganic Chemistry 53, 6491-6493, bộc lộ các thuốc nhuộm phenoxazin như chất thử nghiệm.

WO 2005/042504 bộc lộ một số hợp chất phenoxazin.

US 2006/230547 bộc lộ một số hợp chất phenoxazin.

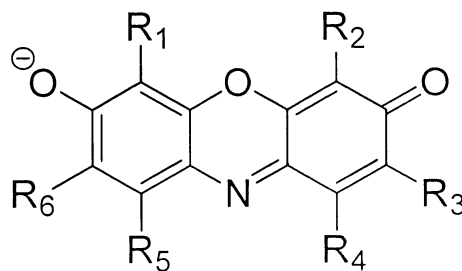
CA 1257 253 bộc lộ một số hợp chất phenoxazin.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Có nhu cầu về thuốc nhuộm có tác dụng làm sáng và làm trắng màu xanh màu tím hiệu quả để sử dụng trong các chế phẩm tẩy giặt dựa trên cấu trúc 3 vòng ngưng tụ đơn giản được đề cập đến trong tài liệu này.

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm xử lý đồ giặt chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 70% trọng lượng và thuốc

nhuộm phenoxazin màu xanh hoặc màu tím theo công thức sau và N-oxit của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng:



trong đó R_1 đến R_6 được chọn độc lập từ các nhóm thế không tích điện, mỗi nhóm thế không tích điện R_1 đến R_6 tương ứng có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1 đến 150.

Trong một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý đồ giặt trong gia đình, trong đó phương pháp này bao gồm bước: xử lý vải với nước giặt chứa chế phẩm tẩy giặt như được xác định ở đây với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 g/L, tốt hơn nữa là từ 1 đến 10g/L.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thuốc nhuộm được sử dụng trong sáng chế này là màu xanh hoặc màu tím. Về vấn đề này, thuốc nhuộm cho màu xanh hoặc màu tím với miếng vải trắng với góc màu từ 240 đến 330, tốt hơn nữa là từ 260 đến 320, tốt nhất là từ 270 đến 300. Vải trắng được sử dụng là tấm vải bông dệt không được ngâm kiềm đã được tẩy trắng.

Sự phản ứng của thuốc nhuộm phenoxazin màu xanh hoặc màu tím có thể là kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ hoặc amin bậc bốn - tốt nhất là chất đối kháng là muối natri.

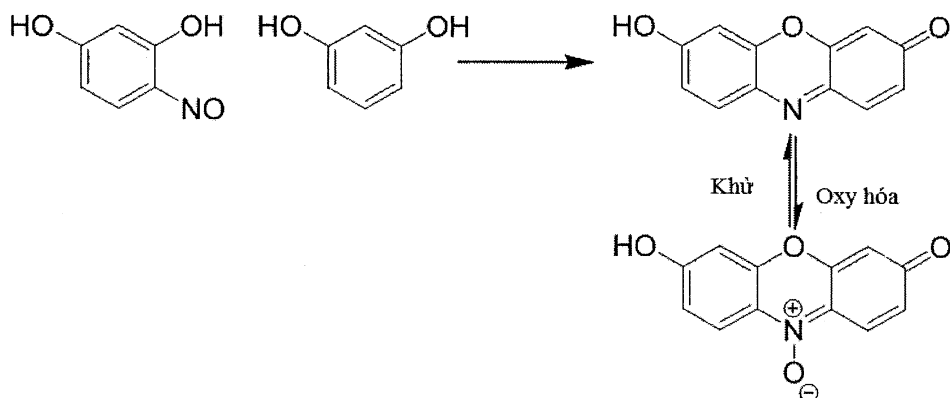
Tốt hơn là R_1 đến R_6 được chọn độc lập từ: hydro; metyl; etyl; metoxy; etoxy; flo; clo; brom; và, iot.

Tốt hơn là một trong số các R_1 đến R_6 được chọn độc lập từ: flo; clo; brom; iot và phần còn lại của R_1 đến R_6 là hydro.

Tốt hơn là hai trong số các R_1 đến R_6 được chọn độc lập từ: flo; clo; brom; iot và phần còn lại là hydro.

Tốt hơn là halogen được chọn từ: clo; và, iot. Halogen được ưu tiên là clo.

Thuốc nhuộm phenoxazin có thể được tổng hợp đơn giản thông qua ngưng tụ axit xúc tác giữa resorcinol và 4-nitrosoresorcinol:



Thuốc nhuộm có thể được oxy hoá dễ dàng đến dạng N-oxit, trong phản ứng có thể đảo ngược.

Thuốc nhuộm thường hiển thị giá trị pKa xấp xỉ 6 và trở nên tích điện âm ở trên. Tốt hơn là độ pH của dung dịch trong dung dịch rửa ở 2g/L (nước cất) lớn hơn giá trị pKa, tốt hơn là lớn hơn 7, tốt hơn là lớn hơn 10.

Chất hoạt động bề mặt

Chế phẩm giặt chứa từ 2 đến 70% trọng lượng chất hoạt động bề mặt, tốt nhất là từ 10 đến 30% trọng lượng. Nói chung, các chất hoạt động bề mặt không ion và anion của hệ chất hoạt động bề mặt có thể được chọn từ các chất hoạt động bề mặt được mô tả trong "Surface Active Agents" tập 1, của Schwartz & Perry, Interscience 1949, tập 2 của Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, trong phiên bản hiện tại của "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" do Manufacturing Confectioners Company xuất bản hoặc trong "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn. , Carl Hauser Verlag, 1981. Tốt hơn là chất hoạt động bề mặt được sử dụng đã bão hòa.

Các hợp chất tẩy rửa không ion thích hợp có thể được sử dụng bao gồm, đặc biệt là các sản phẩm phản ứng của các hợp chất có nhóm không kỵ nước và nguyên tử hydro phản ứng, ví dụ, rượu aliphat, axit, amit với các alkylen oxit, đặc biệt là etylen oxit hoặc một mình hoặc với propylen oxit. Các hợp chất tẩy rửa không ion cụ thể là các sản phẩm ngưng tụ của rượu aliphat mạch thẳng hoặc phân nhánh bậc một hoặc bậc hai có 8 đến 18 nguyên tử cacbon với etylen oxit, thường từ 5 đến 40 EO, tốt hơn là từ 7EO đến 9EO.

Các hợp chất tẩy rửa anion thích hợp có thể được sử dụng thường là các muối kiềm kim loại tan trong nước của sulphat hữu cơ và các sulphonat có gốc alkyl chứa khoảng 8 đến 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ alkyl được sử dụng để bao gồm phần alkyl của các gốc axyl cao hơn. Ví dụ về các hợp chất tẩy anion tổng hợp thích hợp là natri alkyl sulphat và kali alkyl sulphat, đặc biệt thu được bởi sulphat rượu bậc cao có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon, được sản xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, benzen sulphonat natri alkyl và kali alkyl có từ 9 đến 20 nguyên tử cacbon, cụ thể benzen sulphonat natri alkyl bậc hai mạch thẳng có từ 10 đến 15 nguyên tử cacbon; và natri alkyl glyxeryl ete sulphat, đặc biệt những ete của rượu bậc cao có nguồn gốc từ mỡ động vật hoặc dầu dừa và rượu tổng hợp có nguồn gốc từ dầu mỏ. Các chất tẩy anion được ưu tiên là các benzen sulphonat natri alkyl có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon và natri alkyl sulphat có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Cũng có thể áp dụng là các chất hoạt động bề mặt như được mô tả trong EP-A-328 177 (Unilever), thể hiện tính chống sự tách muối, các chất hoạt động bề mặt alkyl polyglycosit được mô tả trong EP-A-070 074 và alkyl monoglycosit.

Hệ chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là các hỗn hợp của anion với chất hoạt tính tẩy không ion, đặc biệt là các nhóm và các ví dụ về các chất hoạt động bề mặt anion và không ion được chỉ ra trong EP-A-346 995 (Unilever). Đặc biệt được ưu tiên là hệ chất hoạt động bề mặt là hỗn hợp của muối kim loại kiềm của hỗn hợp rượu sulphat bậc một có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon và rượu bậc một có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon etoxylat 3 đến 7 EO.

Tốt hơn là chất tẩy không ion có mặt với lượng là nhỏ hơn 50% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 20% trọng lượng của chất hoạt động bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt anion có thể có mặt ví dụ với lượng trong khoảng từ 50% đến 100% trọng lượng của hệ chất hoạt động bề mặt.

Trong một khía cạnh khác cũng được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt có thể là cation mà công thức là chất dưỡng vải.

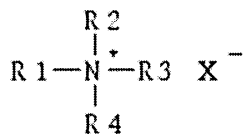
Hợp chất cation

Khi sáng chế được sử dụng như chất dưỡng vải nó cần phải chứa hợp chất cation.

Được ưu tiên nhất là các hợp chất amoni bậc bốn.

Thuận lợi nếu hợp chất amoni bậc bốn là hợp chất ammon bậc bốn có ít nhất một chuỗi alkyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon.

Nó được ưu tiên hơn là nếu hợp chất amoni bậc bốn có công thức sau:



trong đó R¹ là chuỗi alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon; R², R³ và R⁴ được chọn độc lập từ chuỗi alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và X⁻ là anion thích hợp. Hợp chất được ưu tiên của loại này là hợp chất amoni bậc bốn xetyl trimetyl amoni bậc bốn bromua.

Nhóm chất thứ hai để sử dụng với sáng chế này là amoni bậc bốn của cấu trúc trên, trong đó R¹ và R² được chọn độc lập từ chuỗi alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon; R³ và R⁴ được chọn độc lập từ chuỗi alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và X⁻ là anion thích hợp.

Chế phẩm tẩy giặt theo điểm 1, trong đó tỷ lệ của nguyên liệu cation (ii) với chất hoạt động bề mặt anion (iv) ít nhất là 2:1.

Các hợp chất amoni bậc bốn thích hợp khác được bộc lộ trong EP 0 239 910 (Procter and Gamble).

Nó được ưu tiên hơn nếu tỷ lệ cation với chất hoạt động bề mặt không ion là từ 1:100 đến 50:50, tốt hơn nữa là từ 1:50 đến 20:50.

Hợp chất cation có thể có mặt từ 1,5% đến 50% trọng lượng của tổng trọng lượng chế phẩm. Tốt hơn là hợp chất cation có thể có mặt từ 2% trọng lượng đến 25% trọng lượng, phạm vi thành phần được ưu tiên hơn là từ 5% trọng lượng đến 20% trọng lượng.

Chất làm mềm tốt hơn là có mặt với lượng từ 2 đến 60% tính theo trọng lượng của tổng chế phẩm, tốt hơn nữa là từ 2 đến 40%, tốt nhất là từ 3 đến 30% trọng lượng.

Chế phẩm chứa silicon tùy ý

Chất phụ gia hoặc chất tạo phức

Chất phụ gia có thể được chọn từ 1) các tác nhân chelat hóa canxi, 2) các chất tạo kết tủa, 3) các chất trao đổi ion canxi và 4) hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về các chất phụ gia tác nhân chelat hóa canxi bao gồm polyphosphat kim loại kiềm, như tripolyphosphat natri và tác nhân chelat hóa hữu cơ, chẳng hạn như axit etylen diamin tetra-axetic.

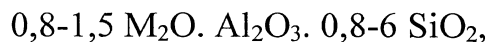
Ví dụ về các chất phụ gia tạo kết tủa bao gồm natri orthophosphat và natri cacbonat.

Ví dụ về các chất phụ gia trao đổi ion canxi bao gồm các loại tinh thể không hòa tan trong nước hoặc nhôm silicat vô định hình, trong đó zeolit được biết đến nhiều nhất, ví dụ như zeolit A, zeolit B (còn gọi là zeolit P), zeolit C, zeolit X, Zeolit Y và zeolit loại P như được mô tả trong EP-A-0.384.070.

Chế phẩm này cũng có thể chứa từ 0 đến 65% chất phụ gia hoặc chất tạo phức như axit etylendiamintetraaxetic, axit diethylentriamin-pentaaxetic, axit alkyl- hoặc alkenylsuccinic, axit nitrilotriaxetic hoặc các chất phụ gia khác được đề cập dưới đây. Nhiều chất phụ gia cũng là chất làm ổn định chất tẩy nhờ khả năng của chúng đối với phức hợp các ion kim loại.

Zeolit và cacbonat (cacbonat (bao gồm cả bicarbonat và sesquicarbonat) là những chất phụ gia được ưu tiên.

Chế phẩm này có thể chứa như chất phụ gia nhôm silicat tinh thể, tốt hơn là nhôm silicat kim loại kiềm, tốt hơn nữa là nhôm silicat natri. Chất này thường có mặt ở mức nhỏ hơn 15% trọng lượng. Các chất nhôm silicat là các chất có công thức chung:



trong đó M là cation hóa trị một, tốt hơn là natri. Các nguyên liệu này chứa một số nước liên kết và cần phải có khả năng trao đổi ion canxi ít nhất 50 mg CaO/g. Natri nhôm silicat được ưu tiên chứa từ 1,5 đến 3,5 đơn vị SiO_2 theo công thức trên. Chúng có thể được điều chế dễ dàng bằng phản ứng giữa natri silicat và natri aluminat, như mô tả đầy đủ trong tài liệu. Tỷ lệ các chất hoạt động bề mặt với nhôm silicat (khi có mặt) tốt hơn là lớn hơn 5:2, tốt hơn nữa là lớn hơn 3:1.

Ngoài ra, hoặc thêm vào các chất phụ gia nhôm silicat, các chất phụ gia phosphat có thể được sử dụng. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, thuật ngữ 'phosphat' bao gồm các phân tử diphosphat, triphosphat và phosphonat. Các dạng chất phụ gia khác bao gồm silicat, như silicat hoà tan, metasilicat, silicat tách lớp (ví dụ: SKS-6 của Hoechst).

Tốt hơn là công thức tẩy giặt là công thức tẩy giặt không phosphat, nghĩa là chứa ít hơn 1% trọng lượng của phosphat. Tốt hơn là công thức tẩy giặt là cacbonat được chế tạo.

Chất huỳnh quang

Chế phẩm có thể chứa chất huỳnh quang (chất làm trắng quang học). Các chất huỳnh quang đã được biết đến và nhiều chất huỳnh quang như vậy có sẵn trong thương mại. Thông thường, những chất huỳnh quang này được cung cấp và sử dụng dưới dạng muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ muối natri. Tổng lượng chất huỳnh quang hoặc các tác nhân được sử dụng trong chế phẩm nói chung là từ 0,005 đến 2% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,01 đến 0,1% trọng lượng. Các loại chất huỳnh quang được ưu tiên là các hợp chất Di-styryl biphenyl, ví dụ như Tinopal (Trade Mark) CBS-X, các hợp chất Di-amin xtinben di-sulphonic axit, ví dụ: Tinopal DMS pure Xtra và Blankophor (Trade Mark)) HRH, và các hợp chất Pyrazoline, ví dụ Blankophor SN. Các chất huỳnh quang

được ưu tiên là: natri 2 (4-styryl-3-sulfophenyl) -2H-naphthol [1,2-d] triazole, dinatri 4,4'-bis {[[(4-anilino-6- (N metyl-N- 2 hydroxyetyl) amino 1,3,5-triazin-2-YL)] amino} xtinben-2-2 'disulfonat, dinatri 4,4'-bis {[[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)] amino} xtinben-2-2 'disulfonat, và dinatri 4,4'-bis (2-sulfostyryl) biphenyl.

Tốt hơn là dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này có chất huỳnh quang. Khi chất huỳnh quang có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp, tốt nhất là trong khoảng từ 0,0001 g/l đến 0,1 g/l, tốt hơn là từ 0,001 đến 0,02 g/l.

Hương liệu

Tốt hơn là chế phẩm chứa hương liệu. Tốt hơn là hương liệu nằm trong khoảng từ 0,001 đến 3% trọng lượng, tốt nhất là từ 0,1 đến 1% trọng lượng. Nhiều ví dụ phù hợp về hương liệu được cung cấp trong CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, do CFTA Publications xuất bản và OPD 1993 Chemicals Buyers Directory tái bản lần thứ 80, do Schnell Publishing Co. xuất bản.

Nó là phổ biến cho một số lượng lớn các thành phần hương liệu có mặt trong công thức. Trong các chế phẩm của sáng chế, hương liệu được dự kiến sẽ có bốn hoặc nhiều hơn, tốt hơn là năm hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí bảy hoặc nhiều hơn các thành phần hương liệu khác nhau.

Trong hỗn hợp hương liệu tốt hơn là từ 15 đến 25% trọng lượng là các hương đầu. Các hương đầu được xác định bởi Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Hương đầu được ưu tiên được chọn từ dầu cam, linalola, linalyl axetat, hoa oải hương, dihydromyrcenol, oxit hoa hồng và cis-3-hexanol.

Hương liệu và hương đầu có thể được sử dụng để ám chỉ lợi ích làm trắng của sáng chế.

Tốt hơn là chế phẩm xử lý đồ giặt không chứa chất tẩy peroxygen, ví dụ như natri percacbonat, natri perborat và peraxit.

Polyme

Chế phẩm có thể chứa một hoặc nhiều polyme khác. Ví dụ như cacboxymetylxenluloza, poly (etylen glycol), poly (rượu vinyl), polycacboxylat như polyacrylat, copolyme axit maleic/acrylic và copolyme axit lauryl metacrylat/acrylic.

Các polyme có mặt để ngăn ngừa lắng đọng thuốc nhuộm, ví dụ poly (vinylpyrrolidon), poly (vinylpyridin-N-oxit), và poly(vinylimidazol), tốt nhất là không có trong công thức.

Enzym

Một hoặc nhiều enzym được ưu tiên có trong chế phẩm giặt của sáng chế và khi thực hiện phương pháp của sáng chế.

Tốt hơn là hàm lượng của mỗi enzym trong chế phẩm giặt của sáng chế là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng protein.

Đặc biệt các enzym dự tính bao gồm proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxidaza, pectat lyaza và mananaza, hoặc hỗn hợp của chúng.

Các lipaza thích hợp bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Thay đổi về mặt hoá học hoặc biến đổi protein. Ví dụ về lipaza hữu ích bao gồm lipaza từ *Humicola* (từ đồng nghĩa *Thermomyces*), ví dụ: từ *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) như mô tả trong EP 258 068 và EP 305 216 hoặc từ *H. insolens* như mô tả trong WO 96/13580, lipaza *Pseudomonas*, ví dụ: từ *P. alcaligenes* hoặc *P. pseudoalcaligenes* (EP 218 272), *P. cepacia* (EP 331 376), *P. stutzeri* (GB 1,372,034), *P. fluorescens*, chủng *Pseudomonas* sp. SD 705 (WO 95/06720 và WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), lipaza *Bacillus*, ví dụ từ *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) hoặc *B. pumilus* (WO 91/16422).

Các ví dụ khác là các biến thể lipaza như những mô tả trong WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 và WO 97/07202, WO 00/60063.

Các enzym lipaza được ưu tiên có sẵn trong thương mại bao gồm Lipolase™ và Lipolase Ultra™, Lipex™ và Lipoclean™ (Novozymes A / S).

Phương pháp của sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của phospholipaza được phân loại như EC 3.1.1.4 và / hoặc EC 3.1.1.32. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ phospholipaza là enzym có hoạt tính đối với phospholipit.

Phospholipit, chẳng hạn như lecithin hoặc phosphatidylcholin, bao gồm glycerol được este hóa với hai axit béo ở vị trí bên ngoài (sn-1) và vị trí ở giữa (sn-2) và được este hóa với axit phosphoric ở vị trí thứ ba; axit phosphoric, lần lượt, có thể được este hóa với amino-alcohol. Phospholipaza là các enzym tham gia quá trình thủy phân phospholipit. Có thể phân biệt một số loại phospholipaza hoạt tính, bao gồm phospholipaza A1 và A2 làm thủy phân một nhóm axyl béo (ở vị trí sn-1 và sn-2, tương ứng) để tạo thành lysophospholipit; và lysophospholipaza (hoặc phospholipaza B) có thể làm thủy phân nhóm axyl béo còn lại trong lysophospholipit. Phospholipaza C và phospholipaza D (phosphodiesterase) giải phóng diacyl glycerol hoặc axit phosphatidic tương ứng.

Enzym và tẩy màu bằng ánh sáng có thể cho thấy một số tương tác và nên được lựa chọn sao cho tương tác này không phải là tiêu cực. Một số tương tác tiêu cực có thể tránh được bằng cách đóng gói một hoặc nhiều enzym hoặc tẩy màu bằng ánh sáng và/hoặc sự phân tách khác trong sản phẩm.

Các proteaza thích hợp bao gồm các nguồn gốc từ động vật, thực vật hoặc vi sinh vật. Nguồn gốc vi khuẩn được ưu tiên. Thay đổi về mặt hoá học hoặc biến đổi protein. Proteaza có thể là một proteaza serin hoặc proteaza metallo, tốt hơn là proteaza vi khuẩn kiềm hoặc proteaza tương tự trypsin. Các enzym proteaza được ưu tiên có sẵn trong thương mại bao gồm Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, và Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ và FN3™ (Genencor International Inc.).

Phương pháp của sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của cutinaza được phân loại trong EC 3.1.1.74. Cutinaza được sử dụng theo sáng chế có thể có nguồn gốc bất kỳ. Tốt hơn là cutinaza có nguồn gốc từ vi khuẩn, đặc biệt là vi khuẩn, nấm hoặc có nguồn gốc từ men.

Amylaza thích hợp (alpha và/hoặc beta) bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Thay đổi về mặt hoá học hoặc biến đổi protein. Amylaza bao gồm, ví dụ, alpha-amylaza thu được từ *Bacillus*, ví dụ như chủng đặc biệt của *B. licheniformis*, mô tả chi tiết hơn ở GB 1. 296. 839, hoặc các chủng *Bacillus* sp. được tiết lộ trong WO 95/026397 hoặc WO 00/060060. Amylaza có sẵn trong thương mại là Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ và BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ và Purastar™ (từ Genencor International Inc.).

Các xenlulaza thích hợp bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Thay đổi về mặt hoá học hoặc biến đổi protein. Các xenlulaza thích hợp bao gồm xenlulaza từ các loại *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, ví dụ: các xenlulaza nấm tạo ra từ *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, và *Fusarium oxysporum* được tiết lộ trong US 4. 435. 307, US 5. 648. 263, US 5. 691. 178, US 5. 776. 757, WO 89/09259, WO 96/029397 và WO 98/012307. Các xenlulaza có sẵn trong thương mại bao gồm Celluzyme™, Carezyme™, Celluclean™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ và Puradax HA™ (Genencor International Inc.) và KAC-500 (B)™ (Kao Corporation) .

Các peroxidaza/oxidaza thích hợp bao gồm nguồn gốc từ thực vật, vi khuẩn hoặc nấm. Thay đổi về mặt hoá học hoặc biến đổi protein. Ví dụ về peroxidaza hữu ích bao gồm peroxidaza từ *Coprinus*, ví dụ: từ *C. cinereus*, và các biến thể của chúng như được mô tả trong WO 93/24618, WO 95/10602, và WO 98/15257. Peroxidaza có sẵn trong thương mại bao gồm Guardzyme™ và Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Các enzym khác phù hợp để sử dụng được thảo luận trong WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 và WO2009/148983.

Chất ổn định enzym

Enzym bất kỳ có mặt trong chế phẩm có thể được ổn định bằng các chất ổn định thông thường, ví dụ polyol như propylen glycol hoặc glyxerol, đường hoặc rượu đường, axit lactic, axit boric, hoặc dẫn xuất axit boric, ví dụ, este borat thơm, hoặc dẫn xuất axit phenyl boronic như axit 4-formylphenyl boronic, và chế phẩm có thể được tạo thành công thức như được mô tả trong ví dụ WO 92/19709 và WO 92/19708.

Trường hợp các nhóm alkyl đủ dài để tạo thành các mạch nhánh hoặc mạch vòng, các nhóm alkyl bao gồm các mạch alkyl nhánh, mạch vòng và mạch thẳng. Tốt hơn là các nhóm alkyl là mạch thẳng hoặc phân nhánh, tốt nhất là mạch thẳng.

Mạo từ xác định "a" hoặc "an" và mạo từ không xác định của nó "the" được sử dụng ở đây có nghĩa là ít nhất một hoặc một hoặc nhiều hơn, trừ khi có quy định khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Thử nghiệm

Axit đỏ 51 và Resorufin (muối Na) được lấy từ Aldrich và được sử dụng như đã cung cấp.

(i) Tổng hợp

Clo resorufin từ việc clo hóa resorufin

Nguyên liệu	khối lượng mol	khối lượng đã sử dụng	m mol	Nguồn
Resorufin (muối Na)	235	1 g	4,26	Aldrich
Oxit Mangan (IV)	86	5 g	58	Aldrich

Nước		70mL		
Muối nước Na_2CO_3		21mL		

Khí clo, được tạo ra từ axit clohidric (12N) và mangan dioxit, được nổi bọt thông qua việc khuấy, chuẩn bị mới, dung dịch resorufin trong nước và natri cacbonat bão hòa. Sau khi ngừng thêm clo, hỗn hợp đã được khuấy trong thời gian 18 giờ tại nhiệt độ 20°C . Tlc chỉ ra rằng tất cả resorufin đã được tiêu thụ. Kết quả chất rắn được thu thập, rửa sạch với dung dịch axit clohydric (1N, 25ml) và sấy khô. Tạo ra 0,87g

Khối phổ cho thấy sản phẩm Clo resorufin chủ yếu là thuốc nhuộm diclo, với lượng nhỏ của thuốc nhuộm mono, tri và tetra clo.

Brom resorufin từ brom hóa resorufin

Nguyên liệu	khối lượng Mol	khối lượng đã sử dụng	m Mol	Nguồn
Resorufin (muối Na)	235	1g	4,26	Aldrich
Brom	160	3,06g	19,0	
Nước		70mL		
Muối nước Na_2CO_3		21mL		

Brom được thêm vào ở nhiệt độ phòng, ngưng giọt qua 5 phút, đến dung dịch đã khuấy resorufin trong nước và natri cacbonat bão hòa. Phản ứng tỏa nhiệt thấp đã được quan sát thấy ($20 \rightarrow 25^\circ\text{C}$). Hỗn hợp được khuấy trong 18 giờ nữa ở nhiệt độ môi trường sau đó tất cả resorufin đã được tiêu thụ, như đánh giá của tlc. Axit clohydric (12N) được thêm cẩn thận để độ pH là 7 và kết quả chất rắn được thu thập và làm khô. Tạo ra 1,37g.

Khối phổ cho thấy sản phẩm Brom resorufin là thuốc nhuộm tetra brom chủ yếu với sự đóng góp nhỏ từ thuốc nhuộm mono, di và tri brom.

Iot resorufin từ iot hóa resorufin

Nguyên liệu	khối lượng Mol	khối lượng đã sử dụng	m Mol	Nguồn
Resorufin (muối Na)	235	1g	4,26	Aldrich
Iot	254	4,84g	19,07	

Muối natri resorufin được hòa tan trong hỗn hợp nước (70ml) và dung dịch natri cacbonat bão hòa bão hòa (21mL) ở nhiệt độ trong phòng. Iot được thêm vào từ từ để khuấy dung dịch ở nhiệt độ môi trường (25°C) trong thời gian 10 phút. Không quan sát được phản ứng tỏa nhiệt. Chất rắn bắt đầu kết tủa sau 45 phút, hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ môi trường qua đêm (18 giờ), axit hóa đến pH 2 bằng axit clohidric (12N) và chất rắn đã được thu thập, kéo khô trên bộ lọc rồi trộn với ete dietyl, rửa sạch bằng ete và sấy khô. Tạo ra 2,5g. Phương pháp được mô tả trong DE 3411574.

Khối phổ cho thấy sản phẩm Iot resorufin là hỗn hợp thuốc nhuộm mono và di-iot.

(ii) Sự lắng đọng khi giặt và màu

Miếng vải trắng xốp 10 cm xốp đã được khuấy trong dung dịch nước (độ cứng 24°F, dung dịch: vải 30: 1) 6g/L chất tẩy bazơ (alkyl benzen sulfonat mạch thẳng 10,3% trọng lượng, natri cacbonat 15,6% trọng lượng, natri sulphat 27,9% trọng lượng, dolomit 1,2% trọng lượng, canxit 6,5% trọng lượng, thành phần nhỏ còn lại và độ ẩm) trong 30 phút ở nhiệt độ trong phòng. Vải đã được rửa sạch và làm khô. Màu của vải được đo bằng phản xạ kế và thể hiện bằng các giá trị CIE L*a*b*. Thử nghiệm được lặp lại với việc bổ sung 0,5ppm thuốc nhuộm vào dung dịch rửa.

Tổng màu được thêm vào vải được tính như giá trị ΔE , như sau:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0,5},$$

trong đó $\Delta L = L$ (đối chứng) - L (nhuộm); $\Delta a = a$ (đối chứng) - a (nhuộm); $\Delta b = b$ (đối chứng) - b (nhuộm)

Màu thực tế của vải được tính như là góc màu mà trong phạm vi màu hiện tại được đưa ra bởi:

$$\text{Góc màu} = 270 + 180/\pi \times \text{atan}(-\Delta a / \Delta b)$$

Góc màu 360 độ là màu đỏ, 270 là màu xanh và 180 là màu xanh lá cây.

Các kết quả được tóm tắt cho tấm vải bông dệt không được ngâm kiềm đã được tẩy trắng. Giới hạn sai số ($\pm$ giá trị) là giới hạn độ tin cậy 95% dựa trên 3 lần lặp lại độc lập của thử nghiệm.

Axit đỏ 51 (thực phẩm đỏ 14) được bao gồm như thuốc nhuộm xanthen so sánh.

Thuốc nhuộm	ΔE	Góc màu
Axit Red 51 (so sánh)	$7,3 \pm 0,5$	$335 \pm 3,2$
Resorufin	$7,7 \pm 0,6$	$326 \pm 1,0$
Iot-resorufin	$10,9 \pm 0,8$	$252 \pm 0,9$
Brom-resorufin	$3,2 \pm 1,9$	$257 \pm 3,5$
Clo-resorufin	$11,3 \pm 0,2$	$284 \pm 0,5$

Tất cả các thuốc nhuộm lắng xuống vải bông thể hiện bằng giá trị ΔE . Các thuốc nhuộm phenoxazin ít đỏ/nhiều xanh hơn axit đỏ 51 như được chỉ ra bởi các góc màu thấp hơn. Thuốc nhuộm phenoxazin có halogen hóa có màu thích hợp nhất cho tạo bóng.

(iii) Tác dụng làm sáng và làm trắng khi giặt

Vải bông dệt nhuộm màu rượu vang đỏ thu được từ 'Centre for Test materials BV, Stoomloggerweg, 11, 3133 KT, Vlaardingen, NL' với vải số E114. Các vết bẩn được rửa theo cách tương tự như thử nghiệm lắng đọng (bột 6g/L) nhưng với 5ppm thuốc nhuộm (0,083% trọng lượng thuốc nhuộm trên chế phẩm) và sau khi rửa, trong khi vẫn ướt, đặt trong máy khí tượng trong 2 giờ (thiết lập ở $0,35 \text{ W/m}^2 @ 340\text{nm}$) để mô phỏng trạng thái khô trong ánh sáng mặt trời tự nhiên. Mức độ tẩy màu bằng ánh sáng được đo bằng cách sử dụng hệ số phản xạ ở 740nm, R740, vùng nơi mà vết bẩn hấp thụ ánh sáng nhưng không phải là thuốc nhuộm. Tẩy màu bằng ánh sáng sau đó được biểu diễn bằng giá trị $\Delta R740$ sao cho

$$\Delta R740 = R740(\text{tẩy màu bằng ánh sáng}) - R740(\text{đối chứng})$$

Thử nghiệm được lặp lại 3 lần và giới hạn sai số ($\pm$ giá trị) là giới hạn độ tin cậy 95% dựa trên 3 lặp lại độc lập này của thử nghiệm.

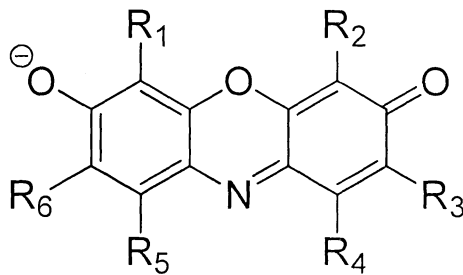
Các kết quả được hiển thị dưới đây:

Thuốc nhuộm	ΔR_{740}
Axit đỏ 51 (so sánh)	$4,3 \pm 0,3$
Resorufin	$1,3 \pm 0,1$
Iot-resorufin	$3,2 \pm 0,3$
Brom-resorufin	$3,1 \pm 0,3$
Clo-resorufin	$3,5 \pm 0,2$

Tất cả các hợp chất có tác dụng làm sáng và làm trắng đối với vết bẩn.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm xử lý đồ giặt chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 70% trọng lượng và thuốc nhuộm phenoxazin màu xanh hoặc màu tím theo công thức sau và N-oxit của chúng với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng:



trong đó R₁ đến R₆ được chọn độc lập từ các nhóm thế không tích điện, mỗi nhóm thế không tích điện R₁ đến R₆ tương ứng có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 1 đến 150.

2. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm 1, trong đó R₁ đến R₆ được chọn độc lập từ: hydro; metyl; etyl; metoxy; etoxy; flo; clo; brom và iot.

3. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm 1 hoặc 2, trong đó một trong số R₁ đến R₆ được chọn độc lập từ: flo; clo; brom; iot và nhóm còn lại R₁ đến R₆ là hydro.

4. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hai trong số R₁ đến R₆ được chọn độc lập từ: flo; clo; brom; iot và nhóm còn lại là hydro.

5. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó halogen được chọn từ: clo và iot.

6. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm 5, trong đó halogen là clo.

7. Chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm ở dạng hạt.

8. Phương pháp xử lý đồ giặt trong gia đình, trong đó phương pháp này bao gồm bước: xử lý vải dệt với nước giặt chứa chế phẩm xử lý đồ giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 g/l.