



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0026985

(51)^{2016.01} C09B 31/043; C11D 3/40; C09B 69/00; (13) B
C09B 31/047; C09B 33/02

(21) 1-2015-04229

(22) 11/04/2014

(86) PCT/EP2014/057420 11/04/2014

(87) WO2014/177369 A1 06/11/2014

(30) 13166374.2 03/05/2013 EP

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/03/2016 336A

(73) UNILEVER N.V. (NL)

Weena 455, 3013 AL Rotterdam, The Netherlands.

(72) BATCHELOR Stephen Norman (GB); BIRD Jayne Michelle (GB).

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

(54) THUỐC NHUỘM BISAZO ĐÃ ĐƯỢC ALKOXYLAT HÓA, CHẾ PHẨM GIẶT
CHỨA THUỐC NHUỘM NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ VẢI

(57) Sáng chế đề cập đến thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylat hóa, chế phẩm giặt chứa thuốc nhuộm này và phương pháp xử lý vải.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này đề cập đến việc sử dụng thuốc nhuộm trong chế phẩm giặt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

WO2006/045375 (Unilever), WO2008/087497 (P&G), WO2012/166768 (P&G) và WO2011/011799 (P&G) bộc lộ mono-azo alkoxylat để làm bóng vải từ các sản phẩm giặt tẩy dân dụng. Các thuốc nhuộm này không có nhóm sulphonat liên kết trực tiếp với vòng thơm của thuốc nhuộm.

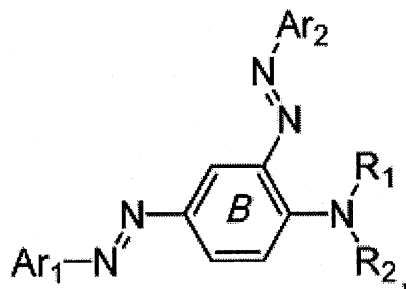
WO2011/098356 (Unilever) và WO2012/054835 (P&G) bộc lộ các thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylat hóa chứa nhóm sulphonat liên kết trực tiếp với vòng thơm của thuốc nhuộm.

Sợi polyeste hiện được sử dụng phổ biến để sản xuất quần áo.

Có nhu cầu cần thuốc nhuộm tạo bóng chứa azo đã được alkoxylat hóa với độ lắng đọng trên polyeste tương đối cao so với trên vải bông, nhờ đó cho phép định hướng ứng dụng vào sợi polyeste.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm giặt chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylat hóa với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 1,0% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,2% trọng lượng, và chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 70% trọng lượng, trong đó thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylat hóa có công thức:



trong đó:

chỉ R_1 và R_2 có thể là nhóm trần mang điện tích (bare charged group);

Ar_1 và Ar_2 là nhóm thơm được chọn từ phenyl và chất thơm khác loại;

R_1 và R_2 độc lập được chọn từ H; alkyl; alkyl-aryl và aryl; mạch polyoxyalkylen có 2 đến 20 đơn vị lặp lại, tốt hơn là có 2 đến 10 đơn vị lặp lại, trong đó mạch polyoxyalkylen được liên kết cộng hóa trị với ít nhất một nhóm được chọn từ SO_3^- ; CO_2^- ; amoni bậc bốn; OH; $-OC_1-C_{20}$ -alkyl; $-OC_1-C_{20}$ -anken; axit amit và este, trong đó ít nhất một trong số R_1 và R_2 là mạch polyoxyalkylen.

Khi nhóm điện tích được liên kết cộng hóa trị với R_1 và/hoặc R_2 , tốt hơn là nhóm này được chọn từ SO_3^- và CO_2^- .

Theo một phương án khác, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý vải dân dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) xử lý vải bằng dung dịch nước chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa, dung dịch nước này chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa với lượng nằm trong khoảng từ 1 ppb đến 5000 ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 ppb đến 10 ppm, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 100 ppb đến 5 ppm, và chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,0g/l đến 3g/l, tốt hơn là từ 0,3g/l đến 2g/l; và

(ii) tùy ý, giữ và làm khô vải đã được xử lý.

Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nhóm không mang điện tích là nhóm mà không có điện tích trong dung dịch nước có độ pH nằm trong khoảng từ 7 đến 11. Trong các thuốc nhuộm alkoxylat theo sáng chế này chỉ có R_1 và R_2 có thể là nhóm mang điện tích. Nhóm mang điện tích, ví dụ như nhóm carboxylat, sulphonat và amoni bậc bốn. Nhóm nitro nằm trong bối cảnh của sáng chế này không được xem là nhóm mang điện tích. Nhóm hydroxy trong bối cảnh của sáng chế này không được xem là nhóm mang điện tích.

Khi chỉ định aryl, trong mọi trường hợp, aryl được ưu tiên sẽ là phenyl. Alkyl aryl được ưu tiên là $-\text{CH}_2\text{-phenyl}$.

Khi chỉ định alkyl đối với R_1 và R_2 , tốt hơn là $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-n-alkyl}$, tốt nhất là Me hay Et.

Khi chỉ định chất chứa amoni bậc bốn đối với R_1 và R_2 , tốt hơn là $-\text{N}^+(\text{Me})_3$ hoặc $-\text{N}^+(\text{Et})_3$.

Khi chỉ định $\text{OC}_1\text{-C}_{20}\text{-alkyl}$ đối với R_1 và R_2 , tốt hơn sẽ là $\text{OC}_1\text{-C}_{10}\text{-n-alkyl}$, tốt nhất là OME.

Khi chỉ định $-\text{OC}_1\text{-C}_{20}\text{-alken}$ đối với R_1 và R_2 , tốt hơn sẽ là $\text{OC}_1\text{-C}_{10}\text{-n-alken}$.

Khi chỉ định este đối với R_1 và R_2 , tốt hơn sẽ là $-\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHR}_5$, trong đó R_5 là nhóm alkyl, tốt hơn là R_5 là alkyl mạch thẳng có 3 đến 10 nguyên tử cacbon.

Khi chỉ định axit amit đối với R_1 và R_2 , tốt hơn sẽ là $-\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHR}_5$, trong đó R_5 là nhóm alkyl, tốt hơn là R_5 là alkyl mạch thẳng có 3 đến 10 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn, nếu một hoặc nhiều Ar_1 và Ar_2 được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: amin, axit amit, alkyl, halogenua, NO_2 , CN, alkylsulfonyl, -Oalkyl và este. Tốt hơn nữa là, một hoặc nhiều Ar_1 và Ar_2 được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: CN; F; Cl; Br; NO_2 ; CH_3 ; C_2H_5 ; OCH_3 ; OC_2H_5 ; NHCOCH_3 ; COOCH_3 ; COOC_2H_5 ; OCOCH_3 ; OCOC_2H_5 và CH_3SO_2 .

Tốt hơn, mạch polyoxyalkylen được chọn từ: oxit etylen; oxit propylen; oxit glyxidol; oxit butylen và hỗn hợp của chúng. Tốt nhất là, mạch polyoxyalkylen là oxit etylen.

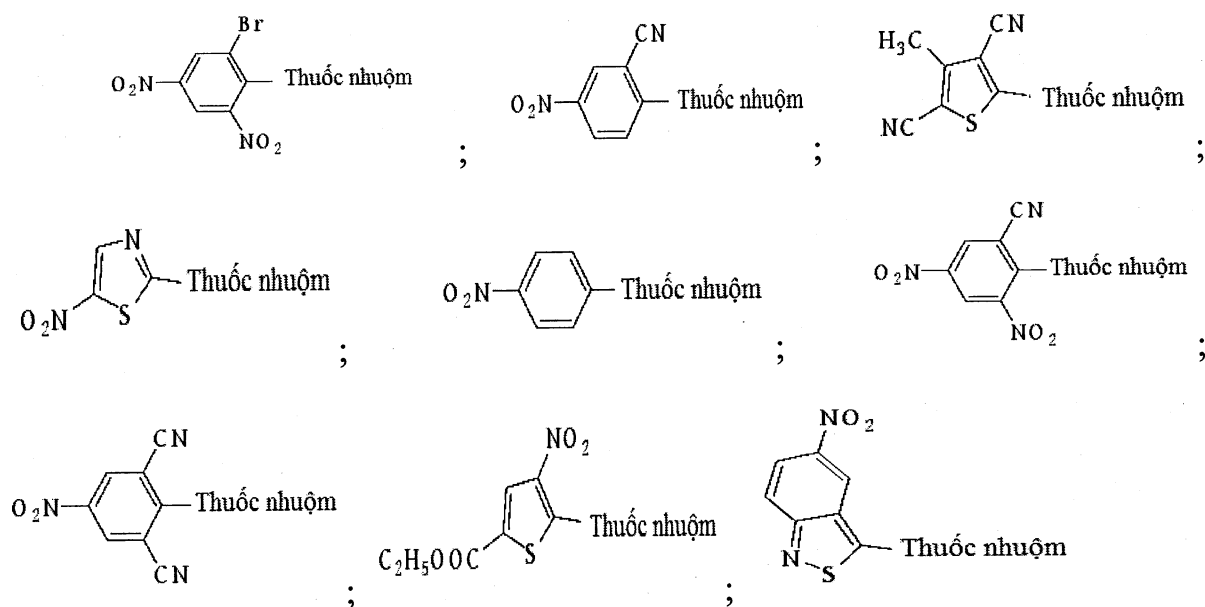
Hơn nữa, vòng B có thể được thế. Tốt hơn là, vòng B được thế bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: axit amit; Oalkyl và alkyl. Tốt hơn nữa là, vòng B được thế bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ: NHCOCH_3 ; CH_3 và C_2H_5 .

Tốt hơn là, ít nhất một trong số Ar_1 và Ar_2 là chất thơm khác loại.

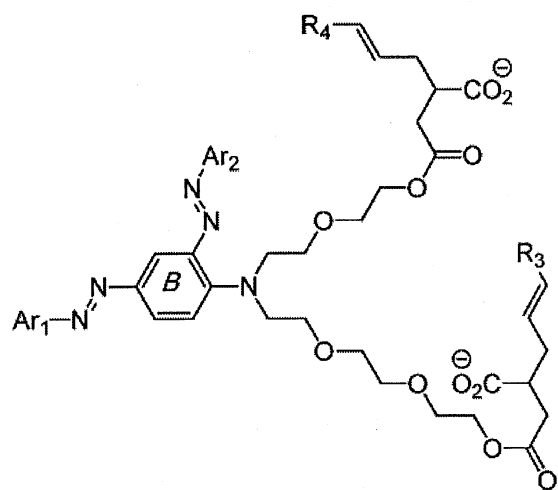
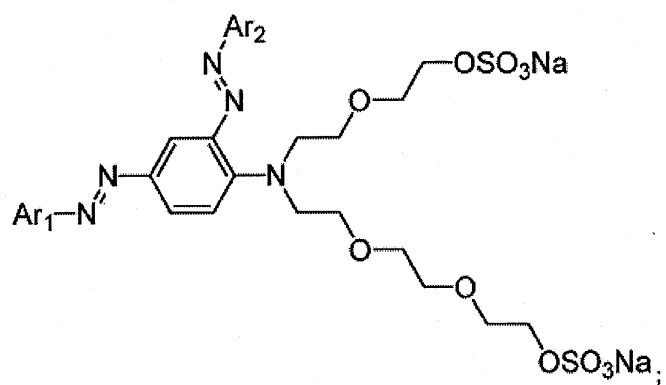
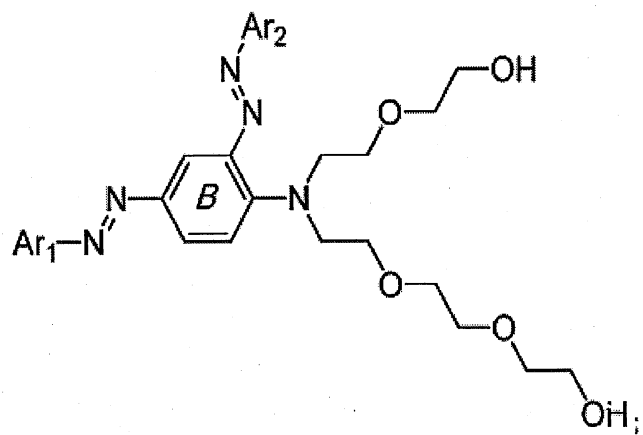
Tốt hơn là, Ar_1 và Ar_2 là giống nhau.

Các nguyên tử khác loại của chất thơm khác loại tốt hơn là N, O và S, tốt nhất là N và S. Tốt hơn, các nguyên tử khác loại của các chất thơm khác loại là một phần của vòng 5 hoặc 6 cạnh. Tốt hơn là, chất thơm khác loại là chất thơm khác loại đơn vòng có sáu hoặc năm cạnh. Tốt hơn là, chất thơm khác loại được chọn từ thiofen, thiazol, isothiazol, thiadiazol và pyridinyl. Tốt nhất là, chất thơm khác loại là thiofen.

Nhóm thơm được ưu tiên được chọn từ:

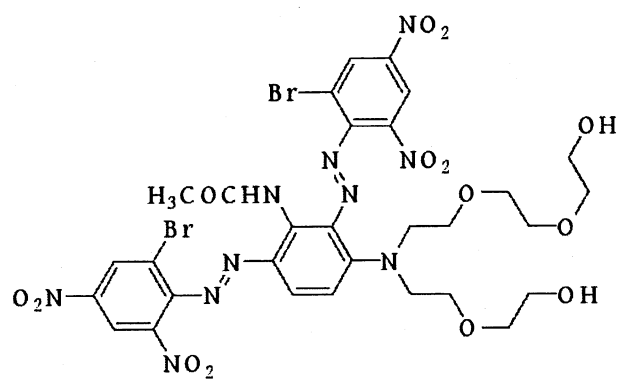
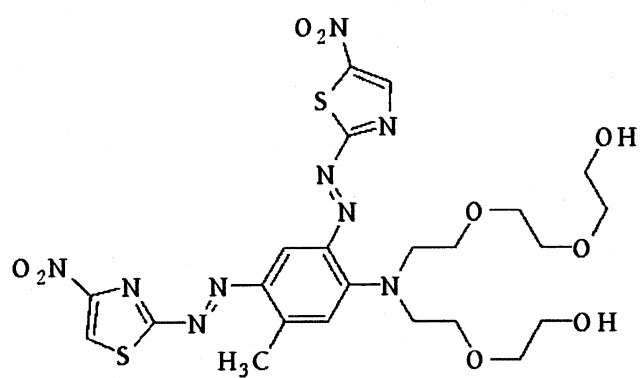
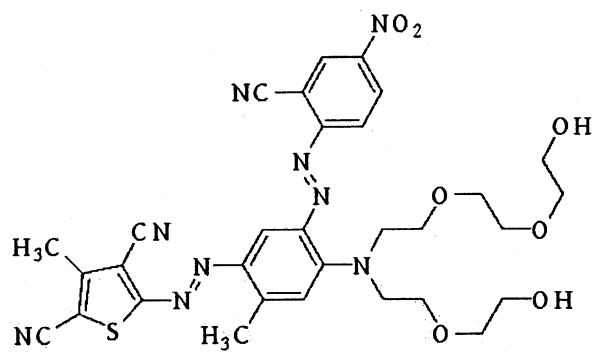


Công thức được ưu tiên là:

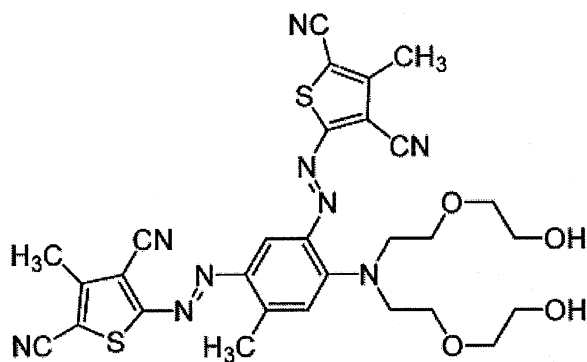


trong đó R_3 và R_4 là nhóm alkyl, tốt hơn là alkyl mạch thẳng có 3 đến 10 nguyên tử cacbon.

Ví dụ khác về thuốc nhuộm có công thức:



Tốt nhất là:



Tốt hơn là, các thuốc nhuộm có màu xanh hoặc tím. Tốt nhất là, các thuốc nhuộm tạo ra bóng xanh hoặc tím đối với polyeste và vải bông pha polyeste 65/35. Tốt nhất là, chúng có góc màu nằm trong khoảng từ 240 đến 340, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 260 đến 320 vải dệt bông pha polyeste màu trắng.

Thuốc nhuộm khác

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, các chất màu tạo bóng khác có thể có mặt. Chúng được chọn từ các thuốc nhuộm kỵ nước, tốt hơn là dung môi và thuốc nhuộm phân tán như thuốc nhuộm dung môi màu tím 13, thuốc nhuộm phân tán màu tím 27, thuốc nhuộm phân tán màu tím 28 và thuốc nhuộm thiofen alkoxylat.

Thuốc nhuộm kỵ nước là không mang điện tích có pH = 8.

Được ưu tiên hơn là sự có mặt của thuốc nhuộm axit azin như được mô tả trong WO2008/017570, lượng của các thuốc nhuộm axit azin nên nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 0,1% trọng lượng. Các thuốc nhuộm axit azin là có lợi đối với đa số các sản phẩm may mặc từ vải bông nguyên chất và các thuốc nhuộm phenazin cation đối với sản phẩm may mặc từ vải bông pha polyeste. Thuốc nhuộm axit azin được ưu tiên là thuốc nhuộm axit màu tím 50, thuốc nhuộm axit màu xanh 59 và thuốc nhuộm axit màu xanh 98. Thuốc nhuộm phenazin cation màu xanh và màu tím cũng có thể có mặt như đã được đề cập trong WO2009/141172 và WO2009/141173.

Các chất tẩy trắng quang như Zn/Al phthaloxyanin được sulfonat hoá có thể có mặt.

Chất hoạt động bề mặt

Chế phẩm giặt chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 70% trọng lượng, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10% đến 30% trọng lượng. Nhìn chung, 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 ấn phẩm "Surface Active Agents" Vol. 1 của Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, trong ấn phẩm của "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents", được xuất bản bởi Manufacturing Confectioners Company hoặc trong "Tenside-Taschenbunch", H. Stache, Vol. 2, Carl Hauser Verlag. , 1981. Tốt hơn, nếu các chất hoạt động bề mặt được sử dụng là bão hòa.

Các hợp chất giặt tẩy không ion thích hợp có thể được sử dụng bao gồm, cụ thể là, các sản phẩm phản ứng của hợp chất có nhóm kỵ nước và nguyên tử hydro phản ứng, ví dụ, rượu béo, axit, amit hoặc alkyl phenol với alkylen oxit, đặc biệt là riêng oxit etylen hoặc với propylen oxit. Cụ thể, các hợp chất giặt tẩy không ion là alkyl phenol-etylen oxit ngưng tụ có 6 đến 22 nguyên tử cacbon, nói chung là có 5 đến 25 EO, tức là có 5 đến 25 đơn vị etylen oxit trong mỗi phân tử, và các sản phẩm ngưng tụ của rượu béo bậc một hoặc bậc hai mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 8 đến 18 nguyên tử cacbon với etylen oxit, cụ thể là có 5 đến 40 EO.

Các hợp chất giặt tẩy anion thích hợp, mà có thể được sử dụng thường là các muối kim loại kiềm hòa tan trong nước của sulfat hữu cơ và sulphonat có các gốc alkyl có 8 đến 22 nguyên tử cacbon, các alkyl tự do được sử dụng bao gồm các phần alkyl của các gốc axyl cao hơn. Ví dụ về các hợp chất giặt tẩy anion tổng hợp thích hợp là natri và kali alkyl sulfat, đặc biệt là những chất thu được bởi sulfua hóa cao hơn rượu có 8 đến 18 nguyên tử cacbon, ví dụ được tạo ra từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali alkyl benzen sulfonat có 9 đến 20

nguyên tử cacbon, đặc biệt là natri alkyl benzen sulphonat mạch thẳng bậc hai có 10 đến 15 nguyên tử cacbon; và sulfat natri alkyl glyxeryl ete, đặc biệt là những ete của rượu bậc cao được chiết xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa và rượu tổng hợp được chiết xuất từ dầu mỏ. Các hợp chất giặt tẩy anion được ưu tiên là natri alkyl benzen sulphonat có 11 đến 15 nguyên tử cacbon và natri alkyl sulfat có 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Hệ chất hoạt động bề mặt như được mô tả trong EP-A-328177 (Unilever) cũng có thể được sử dụng, nó cho thấy khả năng chống lại sự kết tủa bằng muối, chất hoạt động bề mặt alkyl polyglycosit như được mô tả trong EP-A-070074, và alkyl monoglycosit.

Hệ chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là hỗn hợp của hoạt chất giặt tẩy anion với hoạt chất giặt tẩy không ion, đặc biệt là các nhóm và các ví dụ chất hoạt động bề mặt không phân ly và chất hoạt động bề mặt anion đã được chỉ ra trong EP-A-346995 (Unilever). Đặc biệt được ưu tiên là hệ chất hoạt động bề mặt là hỗn hợp của muối kim loại kiềm của sulfat rượu bậc một có 16 đến 18 nguyên tử cacbon cùng với rượu bậc một có 12 đến 15 nguyên tử cacbon có 3 đến 7 EO được etoxyl hóa.

Các chất giặt tẩy không ion là tốt nhất hiện nay với số lượng ít hơn 50% trọng lượng, tốt nhất là nhỏ hơn 20% trọng lượng hệ thống hoạt động bề mặt. Chất hoạt động bề mặt anion có thể có mặt, ví dụ, với lượng nằm trong khoảng từ 5% đến 100% trọng lượng của hệ chất hoạt động bề mặt.

Theo một phương án được ưu tiên khác, các chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là cation để sử dụng trong chế phẩm dưỡng vải.

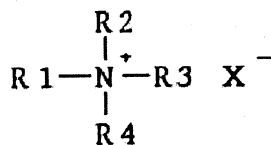
Hợp chất cation

Nếu chế phẩm theo sáng chế được sử dụng làm chế phẩm dưỡng vải thì nó cần chứa hợp chất cation.

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

Tốt hơn, nếu các hợp chất amoni bậc bốn là hợp chất amoni bậc bốn có ít nhất một mạch alkyl có 12 đến 22 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn, nếu các hợp chất amoni bậc bốn có công thức sau:



trong đó R_1 là mạch alkyl hoặc alkenyl $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$, R_2 , R_3 và R_4 được chọn độc lập từ mạch alkyl có 1 đến 4 nguyên tử cacbon và X^- là anion tương hợp. Hợp chất được ưu tiên loại này là các hợp chất amoni bậc bốn xetyl trimetyl amoni bromua.

Nhóm thứ hai của nhóm chất được sử dụng trong sáng chế là hợp chất amoni bậc bốn có công thức cấu trúc nêu trên, trong đó R_1 và R_2 độc lập được chọn từ mạch $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ alkyl hoặc alkenyl, R_3 và R_4 độc lập được chọn từ mạch $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl và X^- là anion tương hợp.

Chế phẩm giặt theo điểm 1 yêu cầu bảo hộ, trong đó chế phẩm giặt này có tỷ lệ chất cation (ii) và chất hoạt động bề mặt anion (iv) ít nhất là 2:01.

Hợp chất amoni bậc bốn phù hợp khác được bộc lộ trong EP 0239910 (Proctor and Gamble).

Tốt hơn, nếu tỷ lệ của chất hoạt động bề mặt cation và chất hoạt động bề mặt không ion nằm trong khoảng từ 1:100 đến 50:50, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1:50 đến 20:50.

Hợp chất cation có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,5% đến 50% tổng trọng lượng của chế phẩm này. Tốt hơn, nếu các hợp chất cation có thể có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 25% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5% đến 20% trọng lượng.

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

Chế phẩm này tùy ý chứa silicon.

Hợp phần hoặc chất tạo phức

Hợp phần có thể được chọn từ 1) ba chất cang hóa canxi, 2) các chất tạo kết tủa, 3) các chất trao đổi ion canxi và 4) các hỗn hợp của chúng.

Các ví dụ về hợp phần là chất cang hóa canxi bao gồm các polyphosphat kim loại kiềm, như natri tripolyphosphat và các chất cang hóa hữu cơ, như axit etylen diamin tetra-axetic.

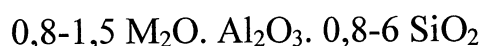
Các ví dụ về hợp phần là chất tạo chất kết tủa bao gồm natri orthophosphat và natri cacbonat.

Ví dụ về hợp phần là các chất trao đổi ion canxi bao gồm các chất không hòa tan trong nước như nhôm silicat dạng tinh thể hoặc vô định hình, trong đó zeolit là đại diện tốt nhất đã biết, ví dụ, zeolite A, zeolite B (còn được gọi là zeolite P), zeolite C, zeolite X, zeolite Y và cũng zeolite P như được mô tả trong EP-A-0384070.

Chế phẩm này cũng có thể chứa lượng từ 0 đến 65% hợp phần hoặc chất tạo phức như axit etylendiamin-tetraaxetic, axit diethylentriamin-pentaaxetic, axit alkyl- hoặc alkenyl-suxinic, axit nitrilotriaxetic hoặc các hợp phần khác nêu dưới đây. Nhiều hợp phần cũng là các chất làm ổn định tẩy trắng nhờ khả năng hoạt động của nó đối với các ion kim loại

Zeolit và cacbonat (cacbonat bao gồm bicarbonat và sesquicarbonat) là các hợp phần được ưu tiên.

Chế phẩm này có thể chứa hợp phần, nhôm silicat dạng tinh thể, tốt hơn là nhôm silicat kim loại kiềm, tốt hơn nữa là natri nhôm silicat. Nhôm silicat dạng tinh thể này thường có mặt với lượng nhỏ hơn 15% trọng lượng. Các nhôm silicat là các hợp chất có công thức chung:



trong đó M là cation hóa trị một, tốt hơn là natri. Các chất này chứa nước liên kết nào đó và là cần đến cách để có khả năng trao đổi ion canxi ít nhất là 50mg CaO/g. Các nhôm silicat natri được ưu tiên chứa SiO_2 với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,5 đơn vị trong công thức nêu trên. Chúng có thể được

tạo ra một cách dễ dàng bằng phản ứng giữa natri silicat và natri aluminat, như được bộc lộ đầy đủ trong các tài liệu chuyên ngành. Tỷ lệ của các chất hoạt động bề mặt với nhôm silicat (nếu có mặt) tốt hơn là lớn hơn 5:2, tốt hơn nữa là lớn hơn 3:1.

Ngoài nhôm silicat, các hợp phần phosphat có thể được sử dụng. Trong lĩnh vực này, thuật ngữ "phosphat" bao gồm diphosphat, triphosphat, và các loại phosphonat. Các dạng khác của hợp phần bao gồm các silicat, như các silicat hòa tan, các silicat kim loại, các silicat dạng lớp (như SKS-6 từ Hoechst).

Tốt hơn, nếu chế phẩm giặt là chế phẩm giặt không chứa phosphat, ví dụ, chứa phosphat với lượng nhỏ hơn 1% trọng lượng. Tốt hơn, nếu chế phẩm giặt chứa cacbonat.

Các chất phát huỳnh quang

Tốt hơn là, chế phẩm này chứa chất phát huỳnh quang (chất làm sáng tùy ý). Các chất phát huỳnh quang là đã biết và nhiều chất phát huỳnh quang như vậy có bán trên thị trường. Thông thường, các chất phát huỳnh quang này được cung cấp và sử dụng ở dạng các muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ, các muối natri. Tổng lượng chất hoặc các chất phát huỳnh quang dùng trong chế phẩm nói chung là nằm trong khoảng từ 0,005 đến 2% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,1% trọng lượng. Các nhóm được ưu tiên của chất phát huỳnh quang là: hợp chất di-styryl biphenyl, ví dụ như Tinopal (nhãn hiệu) CBS-X, hợp chất axit di-amin xtilben di-sulphonic, ví dụ, như Tinopal DMS pure Xtra và Blankophor (Nhãn hiệu) HRH, và các hợp chất pyrazolin, ví dụ, như Blankophor SN. Chất phát huỳnh quang được ưu tiên là: natri 2 (4-styryl-3-sulfophenyl)-2H-naphthol[1,2-d]triazol, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N methyl-N-2 hydroxyetyl)amino 1,3,5-triazin-2-yl)]amino}xtilben-2-2' disulfonat, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino} xtilben-2-2' disulfonat, và dinatri 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl.

Tốt hơn là, các dung dịch nước dùng trong phương pháp này chứa chất phát huỳnh quang. Nếu chất phát huỳnh quang có mặt trong dung dịch nước

được sử dụng trong phương pháp này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0001g/L đến 0,1g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,02g/L.

Hương liệu

Tốt hơn nếu chế phẩm này chứa hương liệu. Tốt hơn nếu hương liệu có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 3% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1% đến 1% trọng lượng. Nhiều ví dụ thích hợp về các hương liệu được giới thiệu trong CTFA (Cosmetic, Toiletry và Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, được xuất bản bởi CFTA Publications và OPD 1993 Chemicals Buyers Directory, ấn bản thường niên lần thứ 80, được xuất bản bởi Schnell Publishing Co.

Thông thường, phần lớn các thành phần hương liệu là có mặt trong chế phẩm này. Trong các chế phẩm theo sáng chế, định rằng sẽ có bốn hoặc nhiều, tốt hơn là năm hoặc nhiều, tốt hơn nữa là sáu hoặc nhiều hoặc thậm chí bảy hoặc nhiều thành phần hương liệu khác nhau.

Trong các hỗn hợp hương liệu tốt hơn là lượng các chất tạo mùi thơm ban đầu nằm trong khoảng từ 15 đến 25% trọng lượng. Các chất tạo mùi thơm ban đầu được định nghĩa bởi Poucher (Journal of Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Các chất tạo mùi thơm ban đầu được ưu tiên được chọn từ các dầu cam quýt, linalol, linalyl axetat, oải hương, dihydromyrcenol, có hương hoa hồng và cis-3-hexanol.

Hương liệu và chất tạo mùi thơm ban đầu có thể được sử dụng để xử lý sự làm trắng của chế phẩm.

Tốt hơn là, chế phẩm giặt không chứa chất tẩy trắng peroxy, ví dụ, natri percarbonat, natri perborat và peraxit.

Polyme

Chế phẩm này có thể chứa một hoặc nhiều polyme. Các ví dụ như carboxymetylcellulose, poly(etylen glycol), rượu polyvinyl (polyvinyl alcohol -PVA), polycarboxylat như polyacrylat, copolyme của axit maleic/acrylic và copolyme của axit metacrylat/acrylic lauryl.

Polyme này có mặt để ngăn chặn sự lắng đọng của thuốc nhuộm, ví dụ, poly(vinylpyrrolidon), poly(vinylpyridin-N-oxit), và poly(vinylimidazol), tốt hơn là không có mặt trong chế phẩm.

Enzym

Một hoặc nhiều enzym là được ưu tiên có mặt trong chế phẩm này và khi thực hiện phương pháp theo sáng chế.

Tốt hơn là, lượng enzym nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 0,1% trọng lượng protein.

Các enzym được dự định một cách đặc biệt bao gồm proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxidaza, pectaza, lyaza, và mananaza, hoặc hỗn hợp của chúng.

Các lipaza phù hợp bao gồm lipaza có nguồn gốc từ vi khuẩn hay nấm. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Ví dụ về các lipaza hữu ích bao gồm lipaza từ *Humicola* (cách dùng khác *Thermomyces*), ví dụ, từ *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) như được mô tả trong EP 258 068 và EP 305216 hoặc từ *H. insolens* như mô tả trong WO 96/13580, lipaza *Pseudomonas*, ví dụ, từ *P. Alcaligenes* hoặc *P. pseudoalcaligenes* (EP 218272), *P. cepacia* (EP 331376), *P. stutzeri* (GB 1372034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. strain SD 705 (WO 95/06720 và WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), lipaza *Bacillus*, ví dụ đến *B. subtilis* (Dartois và các đồng tác giả. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) hoặc *B. pumilus* (WO 91/16422).

Các ví dụ khác là biến thể lipaza như các lipaza được mô tả trong WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407225, EP 260105, 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.

Enzym lipaza được ưu tiên có bán trên thị trường bao gồm Lipolaza™ và Lipolaza Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S).

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của phospholipaza được phân loại là 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 hướng tới phospholipit.

Phospholipit, như lecithin hoặc phosphatidylcholin, bao gồm glycerol este hóa với hai axit béo tại vị trí bên ngoài (sn-1) và giữa (sn-2) và este hóa với axit phosphoric ở vị trí thứ ba, axit phosphoric, về phần mình, có thể được este hóa để tạo ra rượu amin Phospholipaza là các enzym tham gia vào quá trình thủy phân phospholipit. Một vài loại hoạt tính của phospholipaza có thể được phân biệt, giải phóng cả phospholipaza A1 và A2 trong đó thủy phân một nhóm axyl béo (lần lượt ở vị trí sn-1 và sn-2, tương ứng) để tạo ra lysophospholipit và lysophospholipaza (hoặc phospholipaza B) có thể thủy phân nhóm axyl béo còn lại trong lysophospholipit. Phospholipaza C và phospholipaza D (phosphodiesteraza) lần lượt giải phóng diaxyl glycerol hoặc axit phosphatidic.

Các enzym và thuốc nhuộm tạo bóng có thể biểu hiện một số tương tác nào đó và nên được chọn nếu tương tác này không phải là tiêu cực. Một số tương tác tiêu cực có thể được tránh bằng cách đóng gói một hoặc các enzym hoặc để riêng thuốc nhuộm và/hoặc phân cách với các thành phần khác trong sản phẩm này.

Proteaza thích hợp bao gồm proteaza có nguồn gốc từ động vật, thực vật hoặc vi khuẩn. Nguồn gốc vi sinh vật là được ưu tiên. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Proteaza có thể là proteaza serin hoặc proteaza kim loại, tốt hơn là proteaza kiềm từ vi sinh vật hoặc proteaza như trypsin. Ưu tiên là các enzym proteaza có bán trên thị trường 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 theo sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của cutinaza mà phân loại trong EC 3. 1. 1. 74. Cutinaza dùng theo sáng chế có thể có nguồn gốc bất kỳ. Tốt hơn là, cutinaza có nguồn gốc từ vi khuẩn, đặc biệt là từ vi khuẩn, nấm hoặc nguồn gốc từ nấm men.

Amylaza phù hợp (alpha và/hoặc beta) bao gồm các amylaza có nguồn gốc từ vi khuẩn hay nấm. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Amylase bao gồm, ví dụ, alpha-amylaza thu được từ vi khuẩn *Bacillus*, ví dụ như chủng đặc biệt của *B. licheniformis*, được mô tả một cách chi tiết hơn trong GB 1296839, hoặc các dòng vi khuẩn *Bacillus* sp. được bộc lộ trong WO 95/026397 hoặc

WO 00/060060. Amylaza có bán trên thị trường có sẵn Duram YL™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ và BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ và Purastar™ (từ Genencor International Inc) .

Xenlulaza phù hợp bao gồm xenlulaza có nguồn gốc từ vi khuẩn hay nấm. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Xenlulaza thích hợp bao gồm xenlulaza từ *Bacillus* , *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, ví dụ như các nấm xenlulaza sản xuất từ *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, và *Fusarium oxysporum* bộc lộ ở bằng sáng chế Mỹ số 4435307, 5648263, 5691178, 5776757, WO 89/09259, WO 96/029397, và WO 98/012307. Xenlulaza có bán trên thị trường bao gồm Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ và Puradax HA™ (Genencor International Inc), và KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Các peroxidaza/oxidaza phù hợp bao gồm các peroxidaza/oxidaza có nguồn gốc từ thực vật, vi khuẩn hoặc nấm. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Các thể đột biến được cải biến hóa học hoặc xử lý bằng protein cũng nằm trong số đó. Ví dụ về các peroxidaza hữu dụng bao gồm các peroxidaza từ *Coprinus*, ví dụ, từ *C. cinereus*,

và các biến thể được mô tả trong WO 93/24618, WO 95/10602, và WO 98/15257. Các peroxidaza có bán trên thị trường bao gồm Guardzyme™ và Novozym™ 51004 (Novozym A/S).

Enzym thêm phù hợp cho việc 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 này có thể được làm ổn định bằng cách sử dụng các chất làm ổn định thông thường, ví dụ, polyol như propylen glycol hoặc glyxerol, đường hoặc rượu polyhydric (là hợp chất hữu cơ, màu trắng, tan nhiều trong nước, có vị ngọt nhẹ, được sử dụng trong công nghiệp thực phẩm), axit lactic, axit boric, hoặc dẫn xuất axit boric, ví dụ, este borat thơm, hoặc axit phenyl boronic như axit 4-formylphenyl boronic, và hợp chất như được mô tả, ví dụ, trong WO 92/19709 và WO 92/19708.

Nếu các nhóm alkyl có độ dài đủ để tạo ra mạch nhánh hoặc mạch ỳng, các nhóm alkyl bao quanh các alkyl mạch nhánh, mạch vòng và mạch thẳng. Tốt hơn là, các nhóm alkyl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt nhất là mạch thẳng.

Các mạo từ không xác định "a" hoặc "an" và tương ứng với mạo từ xác định của nó "the" được dùng ở đây có nghĩa là ít nhất một, hoặc một hay nhiều, trừ khi có quy định khác.

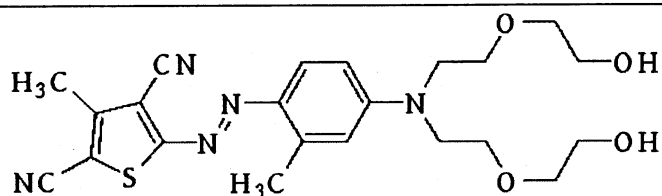
Trọng lượng thuốc nhuộm đề cập đến các muối natri clorua hoặc trừ khi có quy định khác.

Tốt hơn là, chế phẩm xử lý giặt là trong túi nhựa, hộp nhựa hoặc hộp các tông.

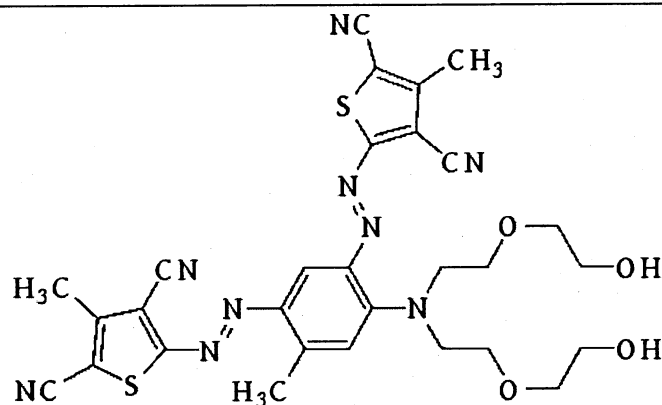
Để dễ dàng sử dụng được ưu tiên là chế phẩm xử lý giặt có mặt với trọng lượng từ 0,5 đến 5kg mỗi gói.

Thử nghiệm

Các thuốc nhuộm được sử dụng có công thức sau đây:



Thuốc nhuộm đối chiếu 1



BA1

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

0,01% trọng lượng của thuốc nhuộm được hòa tan trong chất giặt tẩy lỏng có công thức sau đây.

Thành phần	% trọng lượng
Mono propylen glycol	15
NaOH	đối với pH = 6,5
trietylamin	2
Rượu etoxylat (rượu bậc một có 12 đến 17 nguyên tử cacbon với 7 mol etoxylat (EO))	7,3
Natri lauryl ete sulfat (3EO)	2,4

axit alkyl benzen suflonic mạch thẳng	4,9
Chất béo chuyển hóa chưa bão hòa từ dầu hạt cọ	0,9
Carbobetain	0,9
Proxel (chất bảo quản)	0,02
Hương liệu	1,4
Nước demin	Còn lại

Chế phẩm được điều chế theo công thức đã được định lượng tại 4g/L vào 13°FH nước trong chậu tergotomet kế và mảnh vải bông dệt thoi, dệt kim cotton, 65/35 vải bông pha polyeste, sợi polyeste và nylon đàn hồi 80/20 có kích thước 10x10cm cho vào nước sao cho tỷ lệ dung dịch/vải là 100: 1. Các dung dịch rửa được khuấy ở 200 vòng/phút trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng, giặt vải trong nước 13°FH và sấy khô. Màu sắc của vải sau đó được đo bằng quang kế phản xạ và được thể hiện bằng chỉ số CIE L*a*b.

Sự thay đổi màu sắc liên quan đến chế phẩm rửa đối chiếu không có thuốc nhuộm được thể hiện qua trị số $\Delta b = b$ (Thuốc nhuộm đối chiếu) - b (thuốc nhuộm).

Sự lắng đọng tương đối so với các loại vải đã được tính toán tương đối so với vải bông pha polyeste. Các trị số cho vải dệt và vải bông dệt kim được tính trung bình để đưa ra một trị số duy nhất cho vải bông.

Các kết quả được đưa ra trong bảng sau

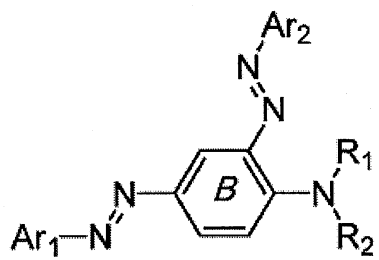
	Vải bông	Vải bông pha polyeste	Polyeste	Nylon đàn hồi
Thuốc nhuộm đối chiếu 1	98	100	63	264

Thuốc nhuộm theo sáng chế	12	100	86	160
------------------------------	----	-----	----	-----

BA1 có lắng đọng tương đối lớn đối với polyste và vải bông pha polyeste so với vải bông. Ưu điểm nữa là sự kết tủa tương đối thấp đối với nylon đàn hồi, do đó ngăn cản màu xanh đậm trên vải này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm giặt chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 1,0% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,0005% đến 0,2% trọng lượng, và chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 2% đến 70% trọng lượng, trong đó thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa có công thức dưới đây:



trong đó:

chỉ R_1 và R_2 là nhóm trần mang điện tích (bare charged group);

Ar_1 và Ar_2 là nhóm thơm được chọn từ phenyl và chất thơm khác loại;

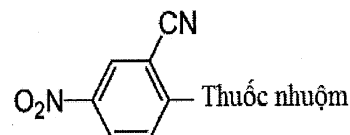
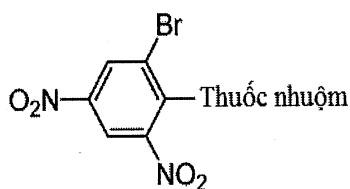
R_1 và R_2 là độc lập được chọn từ H, alkyl, alkyl-aryl và aryl, mạch polyoxyalkylen có 2 đến 20 đơn vị lặp lại, trong đó mạch polyoxyalkylen được liên kết cộng hóa trị với ít nhất một nhóm được chọn từ SO_3^- , CO_2^- , amoni bậc bốn, OH, $-OC_1-C_{20}$ -alkyl, $-OC_1-C_{20}$ -anken, axit amit và este, trong đó ít nhất một trong số R_1 và R_2 là mạch polyoxyalkylen.

2. Chế phẩm giặt theo điểm 1, trong đó một hoặc nhiều Ar_1 và Ar_2 được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ amin, axit amit, alkyl, halogenua, NO_2 , CN, alkylsulfonyl, -Oalkyl và este.

3. Chế phẩm giặt theo điểm 2, trong đó một hoặc nhiều Ar_1 và Ar_2 được thế bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ CN, F, Cl, Br, NO_2 , CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , $NHCOCH_3$, $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, $OCOCH_3$, $OCOC_2H_5$ và CH_3SO_2 .

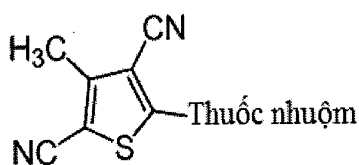
4. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mạch polyoxyalkylen được chọn từ oxit etylen, oxit propylen, oxit glycidol, oxit butylen và hỗn hợp của chúng.

5. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó vòng B được thế bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ axit amit, -Oalkyl và alkyl.
6. Chế phẩm giặt theo điểm 5, trong đó vòng B được thế bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ NHCOCH_3 , CH_3 và C_2H_5 .
7. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó (các) mạch polyoxyalkylen có 2 đến 10 đơn vị lặp lại.
8. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó ít nhất một trong số Ar_1 và Ar_2 là nhóm chất thơm khác loại.
9. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó Ar_1 và Ar_2 là giống nhau.
10. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất thơm khác loại được chọn từ thiofen, thiazol, isothiazol, thiadiazol và pyridinyl.
11. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhóm vòng thơm được chọn từ:

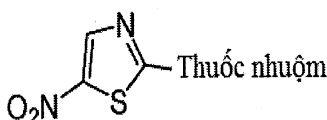


;

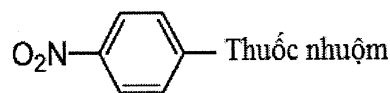
;



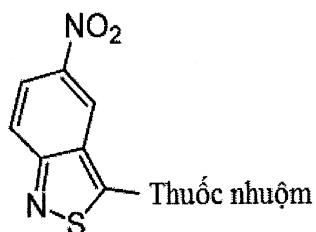
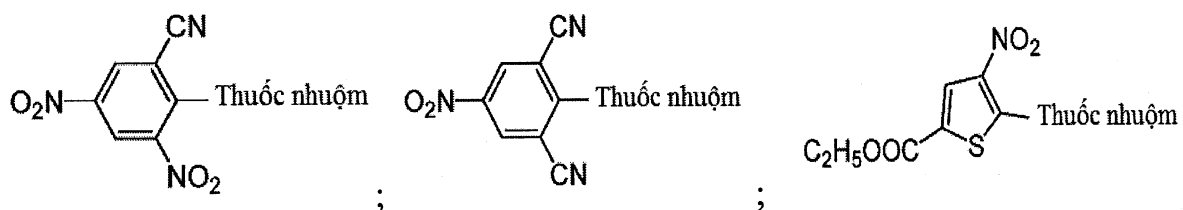
;



;

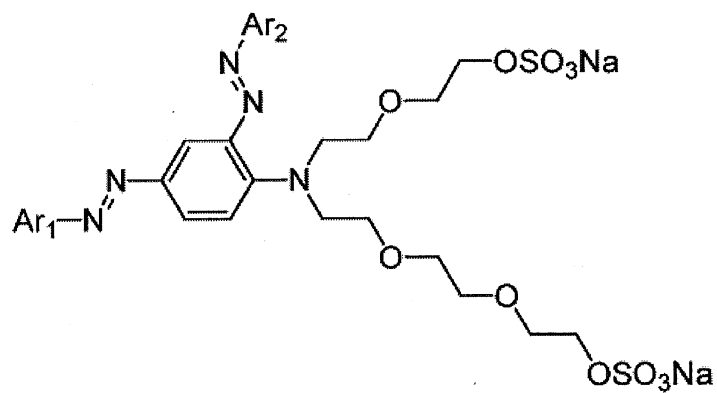
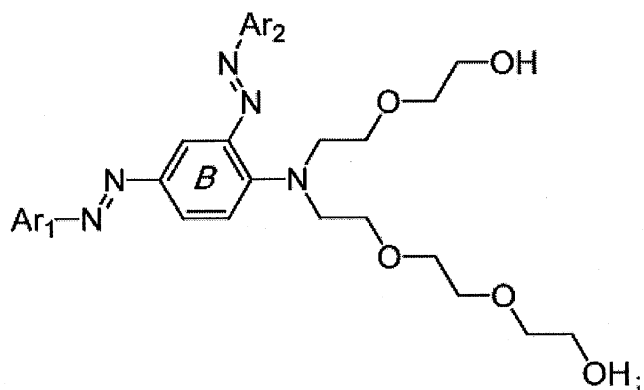


;

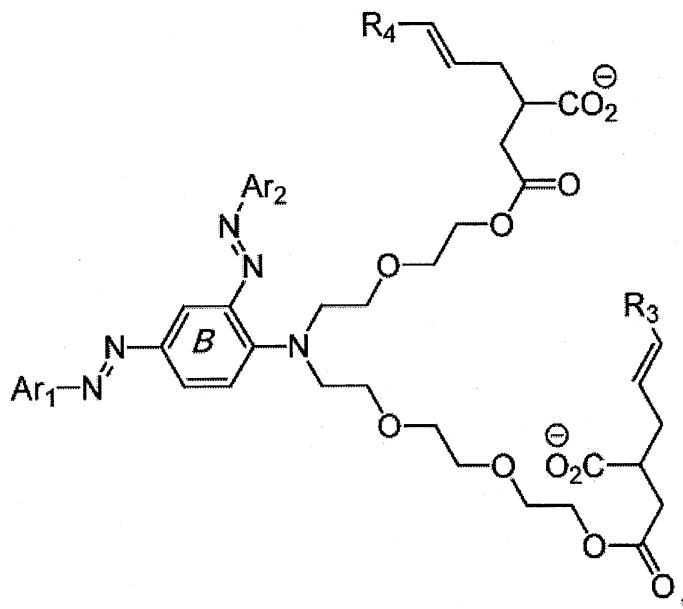


và

12. Chế phẩm giặt theo điểm bất kỳ một trong các điểm nêu trên, trong đó thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation hóa được chọn từ:



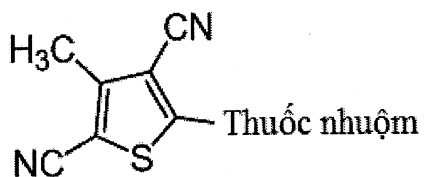
và



trong đó R_3 và R_4 là nhóm alkyl.

13. Chế phẩm giặt theo điểm 12, trong đó R_3 và R_4 là nhóm alkyl, tốt hơn là alkyl mạch thẳng có 3 đến 10 nguyên tử cacbon.

14. Chế phẩm giặt theo điểm 12 hoặc 13, trong đó Ar_1 và Ar_2 là



15. Thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.

16. Thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 14.

17. Phương pháp xử lý vải dân dụng bao gồm các bước:

(i) xử lý vải bằng dung dịch nước chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation như được xác định trong điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14, dung dịch nước này chứa thuốc nhuộm bisazo đã được alkoxylation với

lượng nằm trong khoảng từ 1ppb đến 5000ppm và chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,0g/l đến 3,0g/l; và

(ii) tùy ý, giữ và làm khô vải đã được xử lý.

18. Phương pháp xử lý vải dân dụng theo điểm 17, trong đó dung dịch nước chứa chất hoạt động bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ 0,2g/l đến 3,0g/l.

19. Phương pháp xử lý vải dân dụng theo điểm 17 hoặc 18, trong đó dung dịch nước chứa chất phát huỳnh quang với lượng trong khoảng từ 0,0001g/l đến 0,1g/l.