



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

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

(11)



1-0026986

(51)⁷ C11D 1/37; C11D 3/386; C11D 1/83

(13) B

(21) 1-2017-04449

(22) 01/03/2016

(86) PCT/EP2016/054286 01/03/2016

(87) WO2016/180552 A1 17/11/2016

(30) 15166884.5 08/05/2015 EP

(45) 25/01/2021 394

(43) 26/03/2018 360A

(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) CHẾ PHẨM TẨY GIẶT VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐỒ VẢI DỆT SỬ DỤNG
CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế này đề xuất chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat chứa enzym và chất phân tán sử dụng trong trong tẩy giặt ở quy mô gia đình, chế phẩm này chứa axit alkyl ete carboxylic, proteaza, chất hoạt động bề mặt anion và tùy ý chất hoạt động bề mặt không ion. Sáng chế còn đề cập đến phương pháp xử lý đồ vải dệt ở quy mô gia đình sử dụng chế phẩm tẩy giặt này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất chế phẩm chứa enzym và chất phân tán để sử dụng trong tẩy giặt ở quy mô gia đình.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm tẩy giặt trong thành phần có chứa chất hoạt động bề mặt anion cao hơn so với chất hoạt động bề mặt không ion là rất phổ biến.

Enzym proteaza được sử dụng trong các chế phẩm tẩy giặt để loại bỏ protein có trong vết bẩn của vải.

Công bố sáng chế quốc tế số WO2013/087286 (Unilever) bộc lộ các chế phẩm dạng lỏng chứa axit alkyl ete carboxylic, betain, chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt không ion để có được tác dụng làm mềm.

Công bố sáng chế Đức số DE 3320340 bộc lộ chế phẩm tẩy giặt chứa alkyl ete carboxylat có 4,5 đơn vị etoxylat và enzym proteaza. Trong Ví dụ A của Công bố sáng chế Đức số DE 3320340, cho thấy rằng các chế phẩm như vậy không làm ổn định enzym proteaza trong quá trình bảo quản. Trong ví dụ B, D và E của Công bố sáng chế Đức số DE 3320340, các chế phẩm có chứa alkyl ete carboxylat với 3,8 đơn vị etoxylat và enzym proteaza được ổn định với một số proteaza.

Hiện có nhu cầu tăng khả năng loại bỏ vết bẩn của chế phẩm tẩy giặt trong thành phần có chứa chất hoạt động bề mặt anion cao hơn so với chất hoạt động bề mặt không ion.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

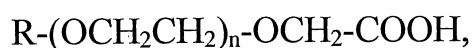
Đáng ngạc nhiên là sự kết hợp giữa enzym proteaza với axit alkyl ete carboxylic cụ thể, cải thiện khả năng loại bỏ vết bẩn.

Theo một khía cạnh, mục đích của sáng chế này là đề xuất chế phẩm tẩy giặt chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt được lựa chọn từ chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion với lượng từ 5 đến 50% trọng lượng, tốt hơn là từ 6 đến 30% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 8 đến 20% trọng lượng;

trong đó phần trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3, tốt hơn là 0 đến 0,15, tốt nhất là 0,05 đến 0,12;

(ii) chất phân tán axit alkyl ete carboxylic với lượng từ 0,5 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 1,5 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là từ 2,5 đến 5% trọng lượng, có cấu trúc sau:



trong đó:

R được lựa chọn từ chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 10 đến 26 nguyên tử cacbon bão hòa và không bão hòa đơn, tốt hơn là chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 12 đến 24 nguyên tử cacbon, tốt nhất là chuỗi alkyl mạch thẳng có 16 đến 20 nguyên tử cacbon;

n được chọn từ 5 đến 20, tốt hơn là từ 7 đến 13, tốt hơn nữa là từ 8 đến 12, tốt nhất là từ 9,5 đến 10,5; và,

(iii) enzym proteaza với lượng từ 0,0005 đến 0,2% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,002 đến 0,02% trọng lượng.

Tốt hơn là, enzym proteaza này là serin proteaza, tốt hơn là subtilaza, tốt nhất là subtilisin.

Phần trăm trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion được tính như muối natri. Phần trăm trọng lượng của chất phân tán axit alkyl ete carboxylic được tính ở dạng COOH. Theo như nêu trên, chất phân tán axit alkyl ete carboxylic ở trên không bao gồm trong chất hoạt động bề mặt anion.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý đồ vải dệt ở quy mô gia đình, phương pháp này bao gồm các bước sau:

- (i) xử lý đồ vải dệt với từ 1g/L dung dịch nước của chế phẩm tẩy giặt được xác định nêu trên; và,
- (ii) giữ cho dung dịch tẩy giặt nước này tiếp xúc với đồ vải dệt trong từ 10 phút đến 2 ngày sau đó rửa xả và làm khô đồ vải dệt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa chất tẩy giặt

Tốt hơn là chế phẩm tẩy giặt là chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat, ví dụ như là chứa phosphat với lượng ít hơn 1% trọng lượng. Tốt hơn là, các chế phẩm tẩy giặt dạng bột chủ yếu chứa cacbonat. Bột tẩy giặt tốt hơn là nên có độ pH khi sử dụng là từ 9,5 đến 11.

Tốt nhất là, chế phẩm tẩy giặt là chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng chứa nước, tốt hơn có độ pH từ 7 đến 9.

Proteaza

Enzym proteaza thủy phân các liên kết trong peptit và protein, trong lĩnh vực tẩy giặt điều này dẫn đến tăng cường khả năng loại bỏ các protein hoặc peptit trong vết bẩn. Ví dụ về các proteaza thích hợp bao gồm aspartic proteaza; xystein proteaza; glutamic proteaza; aspirin peptit lyaza; serin proteaza và threonin proteaza. Các họ proteaza như vậy được mô tả trong cơ sở dữ liệu peptidaza MEROPS (<http://merops.sanger.ac.uk/>). Serin proteaza là được ưu tiên. Serin proteaza loại subtiliza được ưu tiên hơn nữa. Thuật ngữ "subtiliza" dùng để chỉ phân nhóm serin proteaza theo Siezen et al., Protein Engng. 4

(1991) 719-737 và Siezen et al. Protein Science 6 (1997) 501 -523. Serin proteaza là một phân nhóm của proteaza với đặc điểm là có một serin tại vị trí hoạt tính, tạo thành một chất liên kết cộng hoá trị với chất nền. Các subtiliza có thể được chia thành 6 nhóm nhỏ, ví dụ như họ subtilisin, họ thermitaza, họ proteinaza K, họ lantibiotic peptidaza, họ Kexin và họ pyrolysin.

Ví dụ về subtiliza thu được từ *Bacillus* như *Bacillus lentus*, *Bacillus alkalophilus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefacien*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* được mô tả trong công bố patent Mỹ số US7262042 và Công bố sáng chế quốc tế số WO09/021867 và subtilisin *lentus*, subtilisin Novo, subtilisin Carlsberg, *Bacillus licheniformis*, subtilisin BPN', subtilisin 309, subtilisin 147 và subtilisin 168 mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO89/06279 và proteaza PD138 được mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO93/18140. Các proteaza hữu ích khác có thể là các chất được mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO92/175177, WO01/016285, WO02/026024 và WO02/016547. Các ví dụ về proteaza giống trypsin (ví dụ có nguồn gốc từ lợn hoặc bò) và proteaza *Fusarium* được mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO89/06270, WO94/25583 và WO05/040372 và proteaza chymotrypsin thu được từ *Cellulomonas* được mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO05/052161 và WO05/052146.

Các ví dụ khác về proteaza hữu ích là các biến thể được mô tả trong: Công bố sáng chế quốc tế số WO92/19729, WO96/034946, WO98/201 15, WO98/201 16, WO99/ 01 1768, WO01/44452, WO03/006602, WO04/03186, WO04/041979, WO07/006305, WO11/036263, WO11/036264, đặc biệt là các biến thể có các nhóm thế tại một hoặc nhiều vị trí sau: 3, 4, 9, 15, 27, 36, 57, 68, 76, 87, 95, 96, 101, 102, 103, 104, 106, 1, 18, 120, 123, 128, 129, 130, 160, 167, 170, 194, 195, 199, 205, 206, 217, 218, 222, 224, 232, 235, 236, 245, 248, 252 và 274 sử dụng cách đánh số BPN'. Các biến thể subtiliza khác được ưu tiên có thể chứa các đột biến: S3T, V4I, S9R, A15T, K27R, 36D, V68A, N76D, N87S, R, 97E, A98S, S99G, D, A, S99AD, S101 G, M, R S103A, V104I, Y, N,

S106A, G1 18V, R, H120D, N, N123S, S128L, P129Q, S130A, G160D, Y167A, R170S, A194P, G195E, V199M, V205I, L217D, N218D, M222S, A232V, K235L, Q236H, Q245R, N252K, T274A (sử dụng cách đánh số BPN').

Tốt nhất là, enzym proteaza là subtilisin (EC 3.4.21.62).

Các ví dụ về subtiliza là các chất thu được từ *Bacillus* như *Bacillus lentus*, *Bacillus alkalophilus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* được mô tả trong công bố patent Mỹ số US7262042 và Công bố sáng chế quốc tế số WO09 / 021867 và subtilisin *lentus*, subtilisin Novo, subtilisin Carlsberg, *Bacillus licheniformis*, subtilisin BPN', subtilisin 309, subtilisin 147 và subtilisin 168 mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO89 06279 và proteaza PD138 được mô tả trong Công bố sáng chế quốc tế số WO93/18140. Tốt hơn là, subtilisin thu được từ *Bacillus*, tốt hơn là *Bacillus lentus*, *Bacillus alkalophilus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* như được mô tả trong công bố patent Mỹ số US 6,312,936 B1, US 5,679,630, US 4,760,025, US7,262,042 và Công bố sáng chế quốc tế số WO09 / 021867. Tốt nhất là, subtilisin thu được từ *Bacillus gibsonii* hoặc *Bacillus Lentus*.

Các enzym proteaza thích hợp có sẵn trên thị trường bao gồm các chất bán dưới tên nhãn hiệu Alcalase®, Blaze®; Duralase®, Durazym™, Relase®, Relase® Ultra, Savinase®, Savinase® Ultra, Primase®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Liquanase® Ultra, Ovozyme®, Coronase®, Coronase® Ultra, Neutrase®, Everlase® và Esperase®, tất cả có thể được bán dưới tên nhãn hiệu Ultra® hoặc Evity® (Novozymes A/S).

Những sản phẩm bán dưới tên nhãn hiệu Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase® và Purafect OXP® của Genencor International.

Các sản phẩm được bán dưới tên nhãn hiệu Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Purafect®, Purafect Prime®, Preferenz™, Purafect MA®,

Purafect Ox®, Purafect OxP®, Puramax®, Properase®, Effectenz™, FN2®, FN3®, FN4®, Excellase®, Opticlean® và Optimase® (Danisco / DuPont), Axapem™ (Gist-Brocades NV),

Các sản phẩm có sẵn từ Henkel/Kemira, như là BLAP (trình tự thể hiện trong hình 29 của công bố patent Mỹ số US 5,352,604 với các đột biến sau: S99D + S101R + S103A + V104I + G159S, dưới đây được gọi là BLAP), BLAP R (BLAP với S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP với S3T + V4I + V205I) và BLAP F49 (BLAP với S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) - tất cả từ Henkel / Kemira; và KAP (Bacillus alkalophilus subtilisin với các đột biến A230V + S256G + S259N) từ Kao.

Axit alkyl ete carboxylic

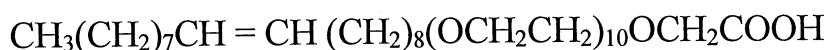
Trong bối cảnh của sáng chế này, các chất phân tán axit alkyl ete carboxylic không bao gồm trong chất hoạt động bề mặt anion. Trọng lượng của axit alkyl ete carboxylic được tính ở dạng proton, $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOH$. Chúng có thể được sử dụng ở dạng muối ví dụ muối natri, hoặc muối amin.

Chuỗi alkyl có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn là mạch thẳng.

Chuỗi alkyl có thể là béo hoặc chứa một liên kết đôi dạng cis.

Chuỗi alkyl là tốt nhất là $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_8-$

Axit alkyl ete carboxylic là tốt nhất có cấu trúc:



Axit alkyl ete carboxylic có sẵn từ Kao (Akypo®), Huntsman (Empicol®) và Clariant (Emulsogen®)

Chất hoạt động bề mặt

Chế phẩm tẩy giặt chứa chất hoạt động bề mặt tích điện anion (bao gồm cả hỗn hợp của chất này).

Các hợp chất tẩy giặt anion thích hợp có thể được sử dụng thường là các muối kim loại kiềm tan trong nước của sulphat hữu cơ và các sulphonat có các gốc alkyl chứa từ khoảng 8 đến khoảng 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ alkyl được sử dụng bao gồm cả phần alkyl của các gốc alkyl cao hơn.

Ví dụ về các hợp chất tẩy giặt anion tổng hợp thích hợp là natri và kali alkyl sulphat, đặc biệt là các chất thu được từ việc sulphat hóa rượu bậc cao có từ 9 đến 18 nguyên tử cacbon, được sản xuất từ, ví dụ như, mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali alkyl có 9 đến 20 nguyên tử cacbon benzen sulphonat, cụ thể là natri alkyl có 10 đến 15 nguyên tử cacbon benzen sulphonat bậc 2 mạch thẳng; và natri alkyl glyxeryl ete sulphat, đặc biệt là những ete của rượu bậc cao có nguồn gốc từ mỡ động vật hoặc dầu dừa và rượu tổng hợp thu được từ dầu mỏ.

Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt anion được lựa chọn từ: alkyl benzen sulphonat mạch thẳng; alkyl sulphat; alkyl ete sulphat; xà phòng; alkyl (tốt hơn là metyl) este sulphonat, và các hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên nhất được lựa chọn từ: alkyl benzen sulphonat mạch thẳng; alkyl sulphat; alkyl ete sulphat và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, alkyl ete sulphat là một C₁₂-C₁₄ n-alkyl ete sulphat với trung bình từ 1 đến 3EO đơn vị (etoxylat). Natri lauryl ete sulphat đặc biệt được ưu tiên (SLES). Tốt hơn là, alkyl benzen sulphonat mạch thẳng là natri C₁₁ đến C₁₅ alkyl benzen sulphonat. Tốt hơn là, alkyl sulphat là natri C₁₂ đến C₁₈ alkyl sulphat mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Natri dodexyl sulphat được đặc biệt ưu tiên, (SDS, còn được biết đến là alkyl sulphat bậc một).

Lượng chất hoạt động bề mặt anion trong chế phẩm tẩy giặt là tốt hơn là từ (i) 5 đến 50% trọng lượng chất hoạt động bề mặt tích điện âm, tốt hơn là

lượng chất hoạt động bề mặt tích điện âm là từ 6 đến 30% trọng lượng, tốt nhất là từ 8 đến 20% trọng lượng.

Tốt hơn là, hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt anion có mặt, tốt hơn là alkyl benzen sulphonat mạch thẳng cùng với một alkyl ete sulphat.

Chất hoạt động bề mặt không ion có thể có mặt trong hỗn hợp chất hoạt động bề mặt.

Các hợp chất tẩy giặt không ion thích hợp có thể được sử dụng bao gồm, cụ thể là, các sản phẩm phản ứng của các hợp chất có nhóm béo kỵ nước và nguyên tử hydro phản ứng, ví dụ, rượu béo, axit hoặc amit, đặc biệt là etylen oxit đơn lẻ hoặc với propylen oxit. Các hợp chất tẩy giặt không ion được ưu tiên là các sản phẩm ngưng tụ của rượu béo C_8 đến C_{18} mạch thẳng hoặc mạch nhánh bậc một hoặc bậc hai với etylen oxit.

Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt không ion được alkyl etoxy hóa là rượu bậc 1 C_8 đến C_{18} với lượng etoxy hóa trung bình từ 7EO đến 9EO đơn vị.

Chất làm mềm nước hoặc chất tạo phức

Chất làm mềm nước có thể được chọn từ 1) các chất 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 chelat hóa canxi bao gồm polyphosphat của kim loại kiềm, như natri tripolyphosphat và tác nhân chelat hóa hữu cơ, ví dụ như axit etylen diamin tetra-axetic.

Ví dụ về các chất làm mềm nước tạo kết tủa bao gồm natri orthophosphat và natri cacbonat.

Ví dụ về các chất làm mềm nước 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 được biết đến là

zeolit P), zeolit C, zeolit X, zeolit Y và zeolit loại P như được mô tả trong công bố sáng chế châu Âu số EP-A-0,384,070.

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

Zeolit và cacbonat (cacbonat (bao gồm cả bicacbonat và sesquicacbonat) là các chất làm mềm nước được ưu tiên cho chế phẩm tẩy giặt dạng bột.

Chế phẩm này có thể chứa chất làm mềm nước như nhôm silicat dạng tinh thể, tốt hơn là nhôm silicat kim loại kiềm, tốt hơn nữa là natri nhôm silicat. Chất này thường có mặt ở lượng 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 chất này chứa một ít nước liên kết và cần phải có khả năng trao đổi ion canxi của ít nhất 50 mg CaO/g. Natri nhôm silicat được ưu tiên chứa từ 1,5 đến 3,5 đơn vị SiO_2 trong công thức trên. Các chất 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 giữa chất hoạt động bề mặt và nhôm silicat (khi có mặt) tốt hơn là lớn hơn 5:2, tốt hơn nữa là lớn hơn 3:1.

Thay thế hoặc ngoài các chất làm mềm nước nhôm silicat, các chất làm mềm nước phosphat cũng có thể được sử dụng. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, thuật ngữ 'phosphat' bao gồm các phân tử diphosphat, triphosphat và các nhóm phosphonat. Các dạng chất làm mềm nước khác bao gồm silicat, như silicat hoà tan, metasilicat, silicat tách lớp (ví dụ: SKS-6 của Hoechst).

Tốt hơn là, chế phẩm tẩy giặt là chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat, nghĩa là chứa phosphat với lượng ít hơn 1% trọng lượng. Tốt hơn là, chế phẩm tẩy giặt dạng bột là từ cacbonat.

Chất huỳnh quang

Tốt hơn là, chế phẩm 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 bán trên thị trường. Thông thường, các chất huỳnh quang này được cung cấp và sử dụng dưới dạng muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ muối natri. Tổng lượng của một hoặc các chất huỳnh quang 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 (Nhãn hiệu) CBS-X, các hợp chất axit di-amin stinben di-sulphonic, ví dụ như Tinopal DMS pure Xtra và Blankophor (Nhãn hiệu) HRH, và các hợp chất pyrazolin, ví dụ Blankophor SN. Các chất 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 metyl-N- 2 hydroxyetyl) amino 1,3,5-triazin-2-yl)]amin}stilben-2-2' disulphonat, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino} stilben-2-2'disuphonat, và dinatri 4,4'-bis (2-sulphostyryl)biphenyl.

Tốt hơn là, dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này có mặt chất huỳnh quang. Khi chất huỳnh quang có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này, tốt hơn 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. Các ví dụ về hương liệu thích hợp được cung cấp trong CTFA (Hiệp hội Mỹ phẩm, Dụng cụ vệ sinh cá nhân và Nước hoa) 1992 International Buyers Guide, xuất

bản bởi CFTA và OPD 1993 Chemicals Buyers Directory ấn bản lần thứ 80, do Schnell Publishing Co. xuất bản.

Thông thường, nhiều các thành phần hương liệu có mặt trong chế phẩm. Các chế phẩm theo sáng chế này, dự kiến sẽ có từ bốn trở lên, tốt hơn là từ năm trở lên, tốt hơn nữa là từ sáu trở lên hoặc thậm chí là từ bảy trở lên thành phần hương liệu khác nhau.

Tốt hơn là, trong hỗn hợp hương liệu có từ 15 đến 25% trọng lượng hương đầu. Các hương đầu được định nghĩa bởi Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Hương đầu được ưu tiên 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 chỉ tác dụng làm trắng của sáng chế.

Tốt hơn là, chế phẩm tẩy giặt không chứa chất tẩy trắng 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), polycarboxylat như polyacrylat, copolyme axit maleic/acrylic và copolyme lauryl metacrylat/axit acrylic.

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

Các enzym khác

Một hoặc nhiều enzym khác được ưu tiên có trong chế phẩm tẩy giặt theo 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.

Tốt hơn là, các enzym khác được chọn từ: amylaza, lipaza và, xenlulaza.

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 như được mô tả trong, ví dụ Công bố sáng chế quốc tế WO 92/19709 và WO 92/19708.

Thuốc nhuộm bóng

Tốt hơn là, thuốc nhuộm bóng có mặt trong chế phẩm với lượng từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng.

Các thuốc nhuộm được mô tả trong "Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", (H Zollinger, Wiley VCH, Zürich, 2003) và "Industrial Dyes Chemistry, Properties Applications".(K Hunger (ed), Wiley-VCH Weinheim 2003).

Tốt hơn là, thuốc nhuộm bóng sử dụng trong chất tẩy giặt có hệ số tắt ở mức hấp thụ tối đa trong khoảng nhìn thấy (400 đến 700nm) lớn hơn 5000 L mol⁻¹ cm⁻¹, tốt hơn là trên 10000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Thuốc nhuộm có màu xanh hoặc tím.

Chất màu nhuộm màu bóng ưu tiên là azo, azin, antraquinon, và triphenylmetan.

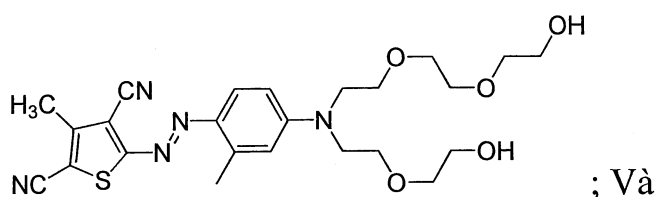
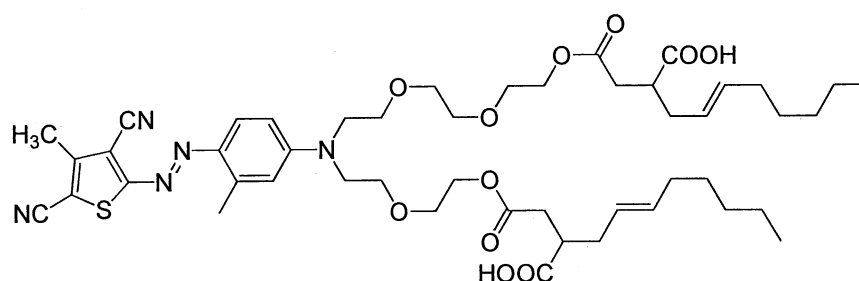
Tốt nhất là, thuốc nhuộm azo, antraquinon, phthaloxyanin và triphenylmetan chứa một lưới tích anion hoặc không tích điện. Tốt hơn là, thuốc nhuộm azin tốt nhất chứa một lưới tích anion hoặc cation.

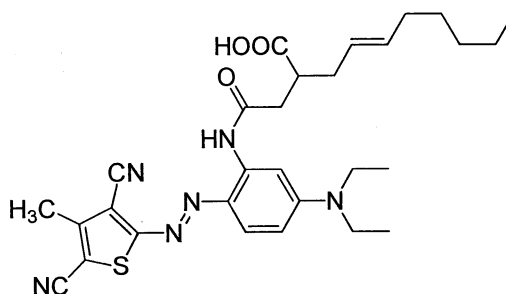
Thuốc nhuộm bóng màu xanh hoặc tím lắng vào đồ vải dệt trong bước giặt hoặc xả của quá trình tẩy giặt tạo ra màu sắc có thể nhìn thấy được trên đồ

vải dệt. Về điều này, thuốc nhuộm đem lại màu xanh hoặc tím vải dệt trắng với góc màu từ 240 đến 330, tốt hơn là từ 260 đến 320, tốt nhất là từ 270 đến 300. Vải màu trắng được sử dụng trong thử nghiệm này là tấm vải cotton dệt đã được tẩy trắng chưa làm bóng.

Các thuốc nhuộm bóng đã được thảo luận trong Công bố sáng chế quốc tế số WO2005/003274, WO2006/032327 (Unilever), WO 2006/032397 (Unilever), WO2006/045275 (Unilever), WO06/027086 (Unilever), WO 2008/017570 (Unilever), WO 2008/141880 (Unilever), WO2009/132870 (Unilever), WO 2009/141173 (Unilever), WO 2010/099997 (Unilever), WO 2010/102861 (Unilever), WO 2010/148624 (Unilever), WO2008/087497 (P&G), WO2011/011799 (P&G), WO2012/054820 (P&G), WO2013/142495 (P&G) và WO2013/151970 (P&G).

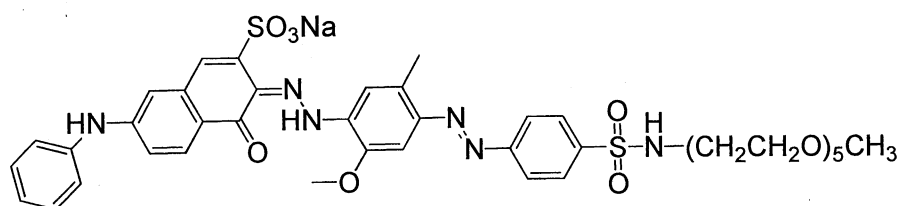
Tốt hơn là, thuốc nhuộm mono-azo chứa một dị vòng và tốt nhất là thuốc nhuộm thiophen. Tốt hơn là, thuốc nhuộm mono-azo được alkoxy hóa và không tích điện hoặc tích anion ở pH = 7. Thuốc nhuộm thiophen được alkoxy hóa được thảo luận trong công bố sáng chế quốc tế số WO2013/142495 và WO2008/087497. Các ví dụ được ưu tiên của thuốc nhuộm thiophen được mô tả dưới đây:



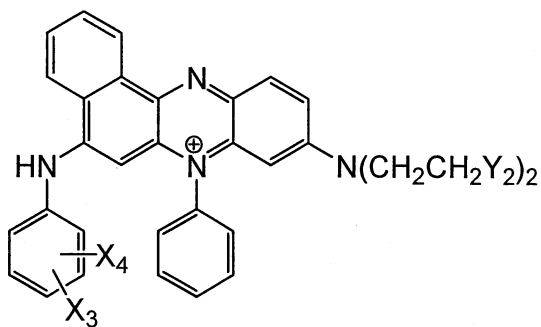


Tốt hơn là, thuốc nhuộm bis-azo là thuốc nhuộm bis-azo được sulphonat hóa. Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất bis-azo được sulphonat hóa là thuốc nhuộm tím trực tiếp 7, tím trực tiếp 9, tím trực tiếp 11, tím trực tiếp 26, tím trực tiếp 31, tím trực tiếp 35, tím trực tiếp 40, tím trực tiếp 41, tím trực tiếp 51, tím trực tiếp 66, tím trực tiếp 99 và các dạng hỗn hợp được alkoxy hóa của chúng. Thuốc nhuộm bis-azo được alkoxy hóa được thảo luận trong công bố sáng chế quốc tế số WO2012/054058 và WO2010/151906.

Một ví dụ của thuốc nhuộm bis-azo được alkoxy hóa là:



Tốt hơn là, thuốc nhuộm azin được chọn từ các thuốc nhuộm phenazin sulfua và các thuốc nhuộm cation phenazin. Các ví dụ được ưu tiên là thuốc nhuộm xanh axit 98, thuốc nhuộm tím axit 50, nhuộm với CAS-72749-80-5, thuốc nhuộm xanh axit 59 và thuốc nhuộm phenazin được lựa chọn từ:



;

,

trong đó:

X_3 được chọn từ: -H; -F; -CH₃; -C₂H₅; -OCH₃; và, -OC₂H₅;

X_4 được chọn từ: -H; -CH₃; -C₂H₅; -OCH₃; và, -OC₂H₅;

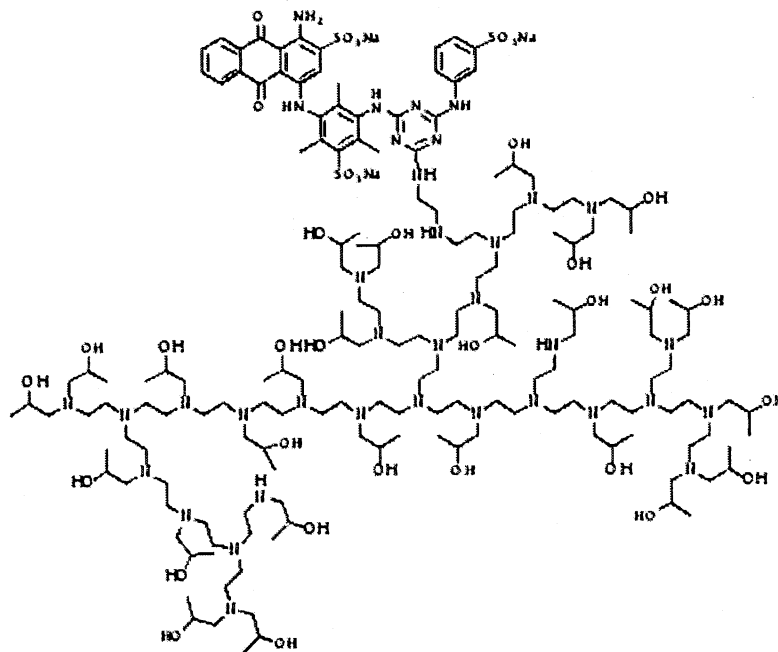
Y_2 được chọn từ: -OH; -OCH₂CH₂OH; -CH(OH)CH₂OH; -OC(O)CH₃; và, C(O)OCH₃.

Thuốc nhuộm bóng có mặt trong chế phẩm với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,001 đến 0,1% trọng lượng. Tùy thuộc vào bản chất của thuốc nhuộm bóng, các khoảng ưu tiên phụ thuộc vào mức độ hiệu quả của thuốc nhuộm bóng, phụ thuộc vào lớp và mức độ hiệu quả trong số bất kỳ lớp cụ thể nào. Như đã nêu ở trên, thuốc nhuộm bóng là thuốc nhuộm bóng xanh hoặc tím.

Hỗn hợp thuốc nhuộm bóng có thể được sử dụng.

Tốt nhất là, thuốc nhuộm bóng là thuốc nhuộm anthraquinon xanh hoạt tính liên kết cộng hóa trị với polyetylenimin được alkoxy hóa. Tốt hơn là, các chất được alkoxy hóa được chọn từ các chất etoxy hóa và propoxy hóa, tốt nhất là propoxy hóa. Tốt hơn là, 80 đến 95% mol các nhóm N-H trong polyetylenimin được thay thế bằng các nhóm rượu iso-propyl bằng cách propoxy hóa. Tốt hơn là, polyetylenimin trước khi phản ứng với thuốc nhuộm và propoxy hóa có trọng lượng phân tử từ 600 đến 1800.

Một ví dụ về cấu trúc của anthraquinon hoạt tính được ưu tiên liên kết cộng hóa trị với polyetylen imin được propoxyl hóa là:



(Cấu trúc I).

Thuốc nhuộm anthraquinon hoạt tính được ưu tiên là: thuốc nhuộm xanh hoạt tính 1; xanh hoạt tính 2; xanh hoạt tính 4; xanh hoạt tính 5; xanh hoạt tính 6; xanh hoạt tính 12; xanh hoạt tính 16; xanh hoạt tính 19; xanh hoạt tính 24; xanh hoạt tính 27; xanh hoạt tính 29; xanh hoạt tính 36; xanh hoạt tính 44; xanh hoạt tính 46; xanh hoạt tính 47; xanh hoạt tính 49; xanh hoạt tính 50; xanh hoạt tính 53; xanh hoạt tính 55; xanh hoạt tính 61; xanh hoạt tính 66; xanh hoạt tính 68; xanh hoạt tính 69; xanh hoạt tính 74; xanh hoạt tính 86; xanh hoạt tính 93; xanh hoạt tính 94; xanh hoạt tính 101; xanh hoạt tính 103; xanh hoạt tính 114; xanh hoạt tính 117; xanh hoạt tính 125; xanh hoạt tính 141; xanh hoạt tính 142; xanh hoạt tính 145; xanh hoạt tính 149; xanh hoạt tính 155; xanh hoạt tính 164; xanh hoạt tính 166; xanh hoạt tính 177; xanh hoạt tính 181; xanh hoạt tính 185; xanh hoạt tính 188; xanh hoạt tính 189; xanh hoạt tính 206; xanh hoạt tính 208; xanh hoạt tính 246; xanh hoạt tính 247; xanh hoạt tính 258; xanh hoạt tính 261; xanh hoạt tính 262; xanh hoạt tính 263; và xanh hoạt tính 172.

Thuốc nhuộm được liệt kê theo Colour Index (Hội thợ nhuộm và thợ màu/Hiệp hội các nhà hóa học dệt may và các Nhà phối màu).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Chất tẩy giặt dạng lỏng chứa nước được điều chế theo công thức sau:

Thành phần	% trọng lượng
Mono propylen glycol	2
Trietylamin	1,5
Rượu C12-C15 etoxylat có 7 mol etylen oxit	2,1
Alkyl benzen sulfonat mạch thẳng	8,4
Natri laureth ete sulphat với 3 mol etylen oxit	10,5
Axit xitric	0,5
Hương liệu	0,3
Natri hydroxit	Đến độ pH = 8,4
Nước	Cân bằng

Chế phẩm đã được sử dụng để giặt 8 mẫu dính bẩn EMPA 117 5x5cm (vết máu/sữa/mực in trên vải polycoton) bằng máy giặt thí nghiệm ở mức 200 vòng / phút. Thí nghiệm tẩy giặt trong 20 phút đã được tiến hành với 800ml nước có độ cứng Pháp là 26° ở 35°C, với 2,3g/L chế phẩm. Để mô phỏng vết bẩn nhờn (12,5 g) một hỗn hợp chất bẩn SBL2004 (ví dụ như Warwick Equest) đã được thêm vào nước giặt.

Ngay khi việc giặt hoàn thành, mẫu cotton được xả một lần bằng 400 ml nước sạch, làm khô và màu được đo bằng phản xạ kế và được thể hiện bằng giá trị CIE $L^*a^*b^*$.

Các chế phẩm tương đương, nhưng với việc bổ sung 8,7% trọng lượng axit alkyl ete carboxylic, trong đó nhóm alkyl là cis-9-octadecen, cũng đã được thử nghiệm. Số lượng trung bình các nhóm etoxy dao động từ 2 đến 10.

Các thử nghiệm được lặp lại mà bổ sung và không bổ sung serin proteaza subtilisin ((EC 232-752-2) vào dung dịch giặt (Evity® 16L ex Novozymes). Enzym này được thêm vào để cung cấp 0,009% trọng lượng protein hoạt tính tinh khiết cho chế phẩm.

Giới hạn tin cậy 95% được tính từ độ lệch chuẩn về phép đo từ 8 mẫu đánh bản.

	Không có proteaza		Có proteaza		Kỳ vọng L^* 95%	
	L^*	95%	L^*	95%		
Đối chứng	49,15	0,36	50,58	0,47	-	-
Tham khảo 2EO	50,77	0,42	53,03	0,21	52,20	0,62
5EO	54,65	0,48	58,04	0,46	56,08	0,75
8EO	54,33	0,37	58,54	0,62	55,76	0,86
10EO	55,84	0,49	60,90	0,24	57,28	0,64

Việc bổ sung proteaza và axit alkyl ete carboxylic vào chế phẩm làm tăng khả năng loại bỏ vết bẩn thấy được dựa trên các giá trị L^* cao hơn. Mức độ tăng là lớn hơn đối với 5EO, 8EO và lớn nhất đối với 10EO. Sự kết hợp của proteaza

và axit alkyl ete carboxylic với 5EO, 8EO và 10EO đem lại mức độ tăng lớn hơn về khả năng loại bỏ vết bẩn so với kỳ vọng từ việc kết hợp hiệu quả của từng thành phần đơn lẻ. Đối với 5EO/proteaza, giá trị L^* được kỳ vọng là 56,08 và thu được là 58,04. Đối với 8EO/proteaza, giá trị L^* được kỳ vọng là 55,76 và thu được là 58,54. Mức độ gia tăng là lớn nhất đối với 10EO/proteaza, với giá trị kỳ vọng là 57,28 và thu được là 60,90.

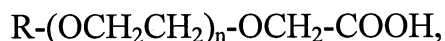
Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt với lượng từ 5 đến 50% trọng lượng, được chọn từ chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion;

trong đó phần trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3;

(ii) chất phân tán axit alkyl ete carboxylic với lượng từ 0,5 đến 20% trọng lượng có cấu trúc như sau:



trong đó:

R được chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 10 đến 26 nguyên tử cacbon bão hòa và không bão hòa đơn, và trong đó n được chọn từ 5 đến 20; và,

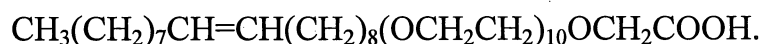
(iii) enzym proteaza với lượng từ 0,0005 đến 0,2% trọng lượng.

2. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulphonat mạch thẳng, alkyl sulphat, alkyl ete sulphat và hỗn hợp của chúng, và chất hoạt động bề mặt không ion được chọn từ: alkyl ete có 7 đến 9 nhóm etoxy.

3. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm 1 hoặc 2, trong đó enzym proteaza này là serin proteaza.

4. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm 3, trong đó enzym proteaza này là serin proteaza loại subtilaza và hai hoặc nhiều hơn chất hoạt động bề mặt anion có mặt và hai trong số các chất hoạt động bề mặt anion là alkyl benzen sulphonat mạch thẳng và alkyl ete sulphat.

5. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ từ 1 đến 4, trong đó n được chọn từ 7 đến 13.
6. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ điểm trên đây, trong đó chế phẩm là chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng chứa nước.
7. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ trên đây, trong đó n được chọn từ 9,5 đến 10,5.
8. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ trên đây, trong đó R được chọn từ chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 10 đến 26 nguyên tử cacbon bão hòa và không bão hòa đơn.
9. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ trên đây, trong đó chất phân tán axit alkyl ete carboxylic là:



10. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ ở trên, trong đó chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 8 đến 20% trọng lượng.
11. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó phần trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là từ 0,05 đến 0,12.
12. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó chất phân tán axit alkyl ete carboxylic có mặt với lượng nằm trong khoảng từ 1,5 đến 10% trọng lượng.
13. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó chế phẩm tẩy giặt là chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng chứa nước có độ pH từ 7 đến 9.
14. Chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat theo điểm bất kỳ từ 1 đến 5 và từ 7 đến 12, trong đó chế phẩm tẩy giặt này là chế phẩm tẩy giặt cacbonat dạng bột.

15. Phương pháp xử lý đồ vải dệt ở quy mô gia đình, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

(i) xử lý đồ vải dệt với từ 1 g/L dung dịch nước của chế phẩm tẩy giặt không chứa phosphat như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên; và,

(ii) giữ cho dung dịch tẩy giặt dạng lỏng chứa nước này duy trì tiếp xúc với đồ vải dệt trong 10 phút đến 2 ngày, sau đó xả và làm khô đồ vải dệt.