



(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)



1-0034613

(51)⁷ C11D 1/37; C11D 3/10; C11D 3/386;
C11D 1/83

(13) B

(21) 1-2018-01386

(22) 26/09/2016

(86) PCT/EP2016/072816 26/09/2016

(87) WO 2017/055205 06/04/2017

(30) 15187966.5 01/10/2015 EP

(45) 25/01/2023 418

(43) 25/06/2018 363A

(73) UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

Port Sunlight, Wirral, Merseyside, CH62 4ZD, United Kingdom

(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 DẠNG BỘT KHÔNG PHOSPHAT ĐIỀU CHẾ TỪ
CACBONAT VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ VẢI DỆT TRONG HỘ GIA ĐÌNH SỬ
DỤNG CHẾ PHẨM NÀY

(57) Sáng chế đề xuất chế phẩm tẩy giặt dạng bột không phosphat điều chế từ cacbonat sử dụng trong giặt tẩy trong hộ gia đình chứa chất hoạt động bề mặt anion, axit alkyl ete carboxylic, subtilisin proteaza, natri cacbonat và chất hoạt động bề mặt không ion tùy chọn. Sáng chế cũng đề xuất phương pháp xử lý vải dệt trong hộ gia đình bao gồm bước xử lý vải dệt với dung dịch nước chứa chế phẩm tẩy giặt này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất chế phẩm tẩy giặt dạng bột không phosphat điều chế từ cacbonat sử dụng trong giặt tẩy trong hộ gia đình chứa chất hoạt động bề mặt anion, axit alkyl ete carboxylic, subtilisin proteaza, natri cacbonat và chất hoạt động bề mặt không ion tùy chọn để sử dụng trong tẩy giặt trong nhà. Sáng chế cũng đề xuất phương pháp xử lý vải dệt trong hộ gia đình bao gồm bước xử lý vải dệt với dung dịch nước chứa chế phẩm tẩy giặt này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm giặt dạng bột điều chế từ cacbonat chứa một phần lớn chất hoạt động bề mặt anion so với chất hoạt động bề mặt không ion là phổ biến.

Enzym proteaza được sử dụng trong chế phẩm giặt dạng bột điều chế từ cacbonat để loại bỏ vết bẩn chứa protein khỏi vải.

WO2013/087286 (Unilever) bộc lộ các công thức dạng lỏng chứa axit alkyl ete carboxylic, betain, chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt không ion để cung cấp các tác dụng làm mềm.

US5269960 (Clorox) bộc lộ chất tẩy giặt enzym dạng lỏng nước chứa enzym, chất hoạt động bề mặt không ion, axit béo và axit alkyl ete carboxylic mà đã cải thiện tính ổn định enzym và tính chất vật lý.

EP0154380 bộc lộ chất tẩy rửa chứa hoạt chất tẩy giặt, chất phụ gia, sự kết hợp giữa polyphosphat với zeolit như tác nhân chelat hóa và, nếu cần, các chất phụ gia thông thường khác, trong đó tác dụng chelat hóa của hợp chất polyphosphat-zeolit được cải thiện bởi axit ete carboxylic theo công thức $RO-(C_2H_4O)_x-CH_2COOM$ hoặc $R-CO-NH-(C_2H_4O)_x-CH_2COOM$, trong đó R là phần dư của hydrocacbon béo hoặc alkyl thơm có ít nhất 8 nguyên tử cacbon, x là số có giá trị trung bình từ 0,5 đến 20 và M là hydro hoặc cation được đưa vào trong chất tẩy rửa, axit polyete carboxylic nói trên có mặt ở lượng từ 0,3 đến 10 phần trăm, tốt hơn là 0,3 đến 5 phần trăm, tính trên toàn bộ chế phẩm.

US3741911 bộc lộ chế phẩm tẩy giặt, tốt hơn là không có phosphat, được điều chế bằng các chất phụ gia thông thường, có thể chứa tác nhân chelat hóa hữu cơ, và chứa như hệ thống hoạt chất, hệ thống giọt tụ chứa axit carboxylic polyoxyalkylen alkyl-aryl hoặc

alkyl và chất tẩy giặt không ion. Hệ thống giọt tụ thích hợp cho việc giặt vải dệt và để sử dụng trong thiết bị rửa bát đĩa tự động.

US2011034367 bộc lộ sự kết hợp của chất ức chế proteaza serine như RASI, BASI, WASI (chất ức chế alpha-amylaza/subtilisin hai nhóm chức của gạo, lúa mạch và lúa mì) vào trong chất tẩy giặt dạng lỏng có chứa serine proteaza có thể làm ổn định proteaza serine và/hoặc enzym thứ hai.

Có nhu cầu gia tăng khả năng làm sạch vết bẩn trong chế phẩm giặt dạng bột điều chế từ cacbonat chứa lượng lớn chất hoạt động bề mặt anion so với chất hoạt động bề mặt không ion.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

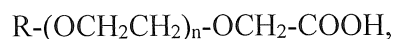
Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm tẩy giặt dạng bột không phosphat điều chế từ cacbonat sử dụng trong giặt tẩy trong hộ gia đình chứa chất hoạt động bề mặt anion, axit alkyl ete carboxylic, subtilisin proteaza, natri cacbonat và chất hoạt động bề mặt không ion tùy chọn để sử dụng trong tẩy giặt trong nhà. Sáng chế cũng đề xuất phương pháp xử lý vải dệt trong hộ gia đình bao gồm bước xử lý vải dệt với dung dịch nước chứa chế phẩm tẩy giặt này.

Đáng ngạc nhiên là, sự kết hợp giữa proteaza với axit alkyl ete carboxylic cụ thể đem lại khả năng loại bỏ vết bẩn được cải thiện trong chế phẩm giặt dạng bột điều chế từ cacbonat.

Để đạt được mục đích trên đây, theo một khía cạnh, sáng chế này đề xuất chế phẩm giặt dạng bột không phosphat điều chế từ cacbonat chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt với lượng từ 10 đến 40% trọng lượng được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion và không ion, tốt hơn là từ 12 đến 25% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 14 đến 21% trọng lượng, tốt hơn là trong đó tỷ lệ trọng lượng chất hoạt động bề mặt không ion/anion là từ 0 đến 0,3, tốt hơn là từ 0 đến 0,15, tốt nhất là từ 0 đến 0,12;

(ii) chất phân tán axit alkyl ete carboxylic với lượng từ 0,5 đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 2 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là từ 3 đến 8% trọng lượng, thậm chí tốt nhất là từ 3 đến 6% trọng lượng, có cấu trúc sau:



trong đó

R được chọn từ chuỗi alkyl no mạch thẳng từ C8 đến C18, tốt hơn là chuỗi alkyl mạch thẳng C12 đến C18, tốt hơn nữa là chuỗi alkyl mạch thẳng C12 hoặc C18, tốt nhất là chuỗi alkyl mạch thẳng C12;

n là trị số etoxyl hóa trung bình và n được chọn từ 5 đến 20, tốt hơn nữa là từ 7 đến 14, tốt hơn nữa là từ 8 đến 12, tốt nhất là từ 9 đến 11;

(iii) tốt hơn là từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng enzym subtilisin proteaza, tốt hơn là từ 0,005 đến 0,05% trọng lượng; và,

(iv) từ 5 đến 40%, tốt hơn là từ 10 đến 25% trọng lượng natri cacbonat.

Các subtilisin là thành phần của nhóm subtilaza của proteaza serine.

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 như dạng COOH. % trọng lượng của enzym proteaza là hoạt chất enzym tinh khiết.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý vải trong hộ gia đình, phương pháp này bao gồm bước: xử lý vải với dung dịch chứa nước của từ 1,5 đến 20g/L chế phẩm tẩy giặt như được định nghĩa trong tài liệu này

Tốt hơn là, dung dịch tẩy giặt chứa nước duy trì tiếp xúc với vải dệt từ 10 phút đến 2 ngày trước khi làm sạch và làm khô vải.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định dạng chất tẩy giặt

Chế phẩm tẩy giặt là chế phẩm tẩy giặt không phosphat, tức là chứa ít hơn 1% trọng lượng phosphat. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, thuật ngữ 'phosphat' bao gồm các phân tử diphosphat, triphosphat và phosphonat. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột chủ yếu điều chế từ cacbonat, tức là tỷ lệ % trọng lượng natri cacbonat lớn hơn tổng % trọng lượng của các chất phụ gia có mặt khác, tốt hơn là mức % trọng lượng của chất phụ gia khác là ít hơn 30%, tốt hơn nữa là ít hơn 15% của mức % trọng lượng natri cacbonat. Bột tốt hơn là cho độ pH từ 9,5 đến 11 khi sử dụng.

Chế phẩm tẩy giặt có thể có mặt trong bao rượu polyvinyl để dễ dàng cấp phát.

Proteaza

Các enzym subtilisin proteaza thủy phân (EC 3.4.21.62) liên kết trong các peptit và protein, trong hoàn cảnh giặt, điều này dẫn đến việc loại bỏ các protein hoặc peptit được cải thiện mà có chứa chất bẩn. Các enzym subtilisin proteaza là thành phần của nhóm subtilaza của proteaza serine.

Các nhóm proteaza như vậy được mô tả trong cơ sở dữ liệu peptidaza MEROPS (<http://merops.sanger.ac.uk/>). Thuật ngữ "các subtilaza" dùng để chỉ một nhóm proteaza serine phụ theo Siezen et al., Protein Engng. 4 (1991) 719-737 và Siezen et al. Protein Science 6 (1997) 501 -523. Serine proteaza là một nhóm phụ của proteaza với đặc điểm là

có một serine tại vị trí hoạt tính, tạo thành một chất liên kết cộng hoá trị với chất nền. Subtilaza có thể được chia thành 6 loại nhỏ, trong đó nhóm Subtilisin là một trong số đó.

Các ví dụ về các subtilaza thu được từ *Bacillus* như *Bacillus lentus*, *Bacillus alkalophilus*, trực khuẩn cỏ khô, trực khuẩn amyloliquefacien, trực khuẩn pumilus và trực khuẩn gibsonii được mô tả trong; US7262042 và WO09/021867 và subtilisin lentus, subtilisin Novo, subtilisin Carlsberg, trực khuẩn licheniformis, subtilisin BPN', subtilisin 309, subtilisin 147 và subtilisin 168 mô tả trong WO89/06279 và proteaza PD138 được mô tả trong (WO93/18140). Các proteaza khác được mô tả trong: W092/19729, WO96/034946, WO98/201 15, WO98/201 16, WO99/01 1768, WO01/44452, WO03/006602, WO04/03186, WO04/041979, WO07/006305, WO1 1/036263, WO1 1/036264, đặc biệt là các biến thể có sự thế ở một hoặc nhiều vị trí sau: 3, 4, 9, 15, 27, 36, 57, 68, 76, 87, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 106, 118, 120, 123, 128, 129, 130, 160, 167, 170, 194, 195, 199, 205, 206, 217, 218, 222, 224, 232, 235, 236, 245, 248, 252 and 274 sử dụng số BPN'. Các biến thể subtilaza khác được ưu tiên hơn 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 số BPN').

Tốt nhất là, enzyme subtilisin proteaza thu được từ trực khuẩn gibsonii hoặc trực khuẩn Lentus.

Đối với dạng bột, việc chứa enzyme proteaza tốt hơn là được nghiền và trộn lẫn sau va bột. Tốt hơn là, hạt enzyme có kích thước hạt nhỏ hơn 2mm, như được xác định sử dụng phân tích qua sàng. Tốt nhất là, hạt enzyme có kích thước hạt từ 0,2 đến 1,5mm như được xác định sử dụng phân tích sàng.

Subtilisin có sẵn trên thị trường, ví dụ, từ Novozymes™ và Genencor™.

Axit alkyl ete carboxylic

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

Chuỗi alkyl là thơm và mạch thẳng và có thể được chọn từ: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}^-$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}^-$; và, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}^-$.

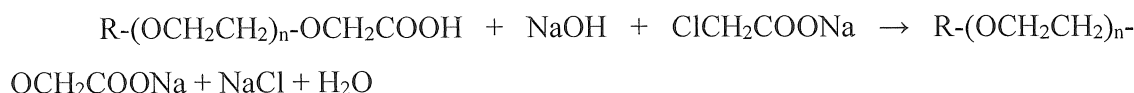
Tốt hơn là, chuỗi alkyl được chọn từ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}^-$ và $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}^-$.

Axit alkyl ete carboxylic là tốt nhất với cấu trúc:



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

Axit alkyl ete carboxylic có thể được điều chế bằng sự tổng hợp Williamson được biến đổi:



Một cách thay thế là thông qua phản ứng oxy hóa với một chất xúc tác Pt hoặc Pd như được mô tả trong DE3135946; DE2816127 và EP0304763.

Tốt hơn là, chất phân tán axit alkyl ete carboxylic được thêm vào hỗn hợp bột trước việc nghiền của bột tẩy giặt. Ngoài ra, nó cũng có thể được nghiền riêng và đưa vào sau hoặc phun lên bột đã hoàn thiện.

Chất hoạt động bề mặt

Chế phẩm tẩy giặt chứa chất hoạt động bề mặt anion (trong đó có một 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 có thể tan trong nước hoặc muối amin của axit béo (xà phòng), sulphat hữu cơ và sulphat có gốc alkyl chứa khoảng từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ alkyl được sử dụng để bao gồm phần alkyl của gốc alkyl bậc cao.

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 sulphat hóa C_8 đến C_{18} rượu bậc cao, được sản xuất từ, ví dụ như, mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali C_9 đến C_{20} benzen sulfonat, cụ thể là natri bậc hai mạch thẳng C_{10} đến C_{15} benzen sulfonat; và natri alkyl glyxeryl ete sulphat, đặc biệt là các 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 chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat; xà phòng; alkyl (tốt hơn là metyl) este sulfonat, và các hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên nhất được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulphat; xà phòng; alkyl ete sulphat và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, alkyl ete sulphat là một n-alkyl ete sulphat C_{12} - C_{14} với trung bình từ 1 đến 3 đơn vị EO (etoxyl). Natri lauryl ete sulfat được đặc biệt ưu tiên (SLES). Tốt hơn là, alkyl benzen sulphonat mạch thẳng là natri C_{11} đến C_{15} alkyl benzen sulfonat. Tốt hơn là, alkyl sulphat là natri mạch thẳng hoặc mạch nhánh natri C_{12} đến C_{18} alkyl sulphat. Natri dodexyl sulphat được đặc biệt ưu tiên, (SDS, còn được biết đến là alkyl sulphat bậc một). Tốt hơn là, xà phòng là axit béo bão hòa C_{12} đến C_{18} , tốt hơn là chúng có mặt ở mức độ nhỏ hơn 3% trọng lượng chế phẩm.

Mức độ chất hoạt động bề mặt anion trong chế phẩm tẩy giặt là từ (i) 10 đến 40% trọng lượng. Tốt hơn là, trong chế phẩm, LAS là chất hoạt động bề mặt anion chủ yếu.

Trong chất tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat, tốt hơn là > 90% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion có mặt là LAS.

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

Các hợp chất tẩy rửa 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 kỵ nước béo và nguyên tử hydro phản ứng, ví dụ, rượu béo, axit hoặc amit, đặc biệt là etylen oxit đơn 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 2 với etylen oxit.

Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt không ion là chất hoạt động bề mặt không ion được etoxyl alkyl hóa và là rượu bậc một C_8 đến C_{18} , tốt nhất là rượu bậc một C_{12} đến C_{16} , với sự etoxyl hóa trung bình của 7EO đến 9EO đơn vị.

Chất làm mềm nước hoặc chất tạo phức

Chất làm mềm nước 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 làm mềm nước 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-acetic.

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

nhieu 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 EP-A-0,384,070.

Chế phẩm này cũng có thể chứa chất làm mềm nước hoặc chất tạo phức với lượng từ 0 đến 65% như axit etylenđiamintetraaxetic, axit dietylenetriamin-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 phức hợp các ion kim loại.

Zeolit và cacbonat (bao gồm bicacbonat và sesquicacbonat) là các chất làm mềm nước được ưu tiên cho các chất 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 ít hơn 5% trọng lượng. Các chất nhôm silicat là các chất theo công thức chung:



trong đó M là cation hóa trị một, tốt hơn là natri. Các chất 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 này.

Ngoài ra hoặc thêm vào các chất làm mềm nước nhôm silicat, các dạng khác của chất làm mềm nước bao gồm silicat, như silicat hòa tan, metasilicat, silicat tách lớp (ví dụ như SKS-6 từ Hoechst) có thể có mặt.

Việc phun khô bột tẩy giặt được ưu tiên.

Chất huỳnh quang

Tốt hơn là, 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 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 Di-amin xtinben di-sulphonic axit, ví dụ như Tinopal DMS pure Xtra và Blankophor (Nhãn hiệu) HRH, và các hợp chất Pyrazoline, ví dụ Blankophor SN. Các chất huỳnh quang được ưu

tiên là: natri 2 (4-styryl-3-sulphophenyl) -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 'disulphonat, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)] amino} xtinben-2-2 'disulphonat, 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, 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, một lượng lớn các thành phần hương liệu sẽ có mặt trong chế phẩm. Trong các chế phẩm của sáng chế này, các thành phần hương liệu khác nhau 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.

Tốt hơn là, trong hỗn hợp hương liệu có từ 15 đến 25% trọng lượng 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 chọn từ dầu cam, linalol, linalyl axetat, hoa oải hương, dihydromyrcenol, oxit hoa hồng và cis-3-hexanol.

Hương liệu và hương đầu có thể được sử dụng để thể hiện tác dụng làm sạch và làm trắng của sáng chế.

Polyme

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

Các enzym khác

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

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

Tốt hơn là, enzym khác được chọn từ: amylaza, mannanaza, lipaza; và, xenlulaza, tốt nhất là amylaza và lipaza. Lipaza thích hợp bao gồm những chất được bán dưới tên thương mại lipex®, Lipoclean® và Lipolex® của Novozymes, Bagsvaerd Denmark.

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 WO 92/19709 và WO 92/19708.

Thuốc nhuộm tạo bóng

Tốt hơn là, thuốc nhuộm tạo bóng có mặt trong công thức ở lượng từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng.

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 tạo 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 $5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, tốt hơn là trên $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Thuốc nhuộm có màu xanh hoặc tím.

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

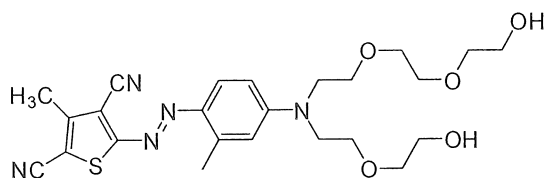
Tốt hơn là, thuốc nhuộm azo, anthraquinon, phthalocyanin và triphenylmetan chứa một lưới tích anion hoặc không tích điện. Tốt hơn là, chất nhuộm azin chứa một lưới tích anion hoặc cation.

Thuốc nhuộm tạo bóng màu xanh hoặc tím lắng vào vải dệt trong bước giặt hoặc rửa của quá trình tẩy rửa tạo ra màu sắc có thể nhìn thấy được cho vải dệt. Về điều này, thuốc nhuộm đem lại màu xanh hoặc tím vải dệt trắng với góc màu từ 240 đến 345, tốt hơn nữa là từ 250 đến 320, tốt nhất là từ 250 đến 280. Vải màu trắng được sử dụng trong thử nghiệm này là tấm cotton dệt đã được tẩy trắng chưa làm bóng.

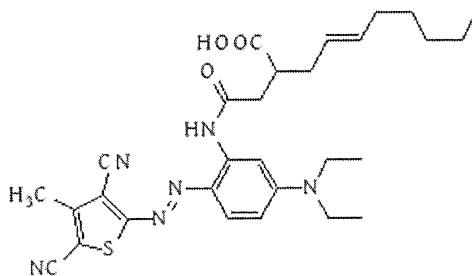
Các thuốc nhuộm tạo bóng đã được thảo luận trong WO2005/003274, WO2006/032327 (Unilever), WO 2006/032397 (Unilever), WO2006/045275 (Unilever), WO06/027086 (Unilever), WO 2008/017570 (Unilever), WO 2008/141880 (Unilever), WO2009/132870 (Unilever), WO 2009/141173 (Unilever), WO 2010/099997 (Unilever),

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 vòng dị vòng và tốt nhất là thuốc nhuộm thiophen. Thuốc nhuộm mono-azo được ưu tiên alkoxy hóa và tốt hơn là không tích điện hoặc tích anion với độ pH = 7. Thuốc nhuộm thiophen được alkoxy hóa được thảo luận trong WO/2013/142495 và WO/2008/087497. Các ví dụ được ưu tiên của thuốc nhuộm thiophen được mô tả dưới đây:

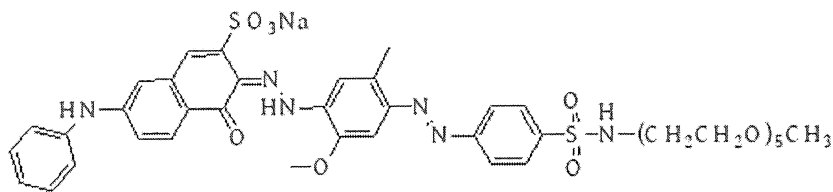


và

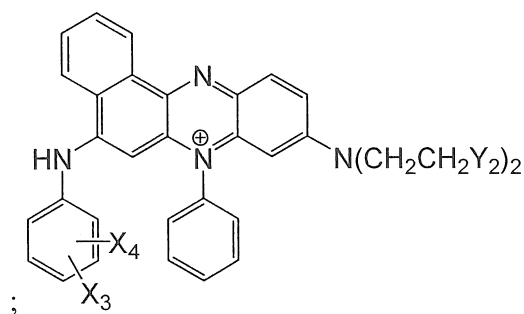


Tốt hơn là, thuốc nhuộm bis-azo là thuốc nhuộm bis-azo được sulphonat hóa. Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất bis-azo được sulphonat hóa là thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 7, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 9, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 11, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 26, thuốc nhuộm trực tiếp màu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

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



Tốt hơn là, thuốc nhuộm azin chọn từ các thuốc nhuộm phenazin sulfua và các thuốc nhuộm cation phenazin. Các ví dụ được ưu tiên là thuốc nhuộm axit màu xanh 98, thuốc nhuộm axit màu xanh 50, nhuộm với CAS-72749-80-5, thuốc nhuộm axit màu xanh 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 tạo bóng có mặt trong chế phẩm 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 tạo bóng, các khoảng ưu tiên phụ thuộc vào mức độ hiệu quả của thuốc nhuộm tạo bóng, phụ thuộc vào loại và mức độ hiệu quả trong bất kỳ loại cụ thể nào. Như đã nêu ở trên, thuốc nhuộm tạo bóng là thuốc nhuộm màu xanh hoặc màu tím.

Hỗn hợp chất tạo bóng có thể được sử dụng.

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).

Để dễ dàng sử dụng, được ưu tiên nếu chế phẩm có mặt trong gói từ 0,5kg đến 5kg.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Các ví dụ về chế phẩm dạng bột điều chế từ cacbonat

Thành phần	% Trọng lượng		
Alkyl benzen sulfonat mạch thẳng	11,5	15	25
SDS	0	0	2
NI (7EO)	0	0	4
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (EO) ₁₀ OCH ₂ COOH	3	6	2
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (EO) ₁₂ OCH ₂ COOH	0	0	2
Natri cacbonat	20,0	31	25
Natri sulphat	50,0	30	28
Natri silicat	6,0	6	1
zeolit	2,5	2	1
Đốm hạt muối (màu xanh và đỏ)	1,8	1	1
Hương liệu	0,3	0,4	0,5
Natri Cacboxymetyl Xenluloza	0,1	0,3	1
Sokalan CP5 (ex BASF)	0,1	0,3	0,5
subtilisin ((EC no. 232-752-2) % protein nguyên chất	0,005	0,01	0,008
Lipaza (lipex®) % protein nguyên chất	0,005	0,005	0,01
Thành phần phụ (bao gồm chất huỳnh quang với CAS-No 27344-41-8 bóng, thuốc nhuộm tạo bóng với CAS-No 72749-80-5 và CAS-No 81-42-5) và hơi ẩm	đến 100%		

NI (7EO) là rượu etoxyl C12-C15 với 9 mol của etylen oxit

Ví dụ 2: Điều chế từ phosphat so với điều chế từ cacbonat không phosphat

Chế phẩm tẩy giặt dạng bột cơ bản được điều chế để cho ra nồng độ thành phần trong dung dịch rửa khi đưa vào 2,0g/L:

Thành phần	Điều chế từ	Điều chế từ
------------	-------------	-------------

	cacbonat không phosphat	phosphat
Chất hoạt động bề mặt anion: Alkyl benzen sulphonat mạch thẳng	0,13	
Chất hoạt động bề mặt anion: Natri oleat	0,13	
Natri tripolyphosphat	0,0	0,6
Natri cacbonat	0,6	0,0

Chế phẩm đã được sử dụng để rửa mẫu dính bẩn để kiểm tra EMPA 117 5x5cm (vết máu/sữa/mực in trên vải polycotton) bằng máy giặt thí nghiệm ở mức 200 vòng/phút. Thí nghiệm tẩy giặt trong 60 phút đã được tiến hành với 800ml nước 26 độ theo hệ Pháp ở 35°C, với 0,86g/L của công thức. Để mô phỏng vết bẩn nhờn (7g) của một hỗn hợp chất bẩn SBL2004 (ví dụ mjuw Warwick Equest) đã được thêm vào nước rửa.

Một khi quá trình rửa đã được hoàn thành, tấm bông đã được làm sạch một lần trong nước sạch 400ml, sấy khô và hệ số phản xạ được đo trên phản xạ kế (không bao gồm UV) và trị số R^{TOT} được tính toán như sau:

$$R^{TOT} = R(460nm) + R(550nm) + R(650nm) + R(740nm)$$

Tại $R(460nm)$ là tỷ lệ % phản xạ tại 460nm. R^{TOT} là số đo làm bẩn trên vải, giá trị càng cao thể hiện vải càng sạch, ít bị bẩn. Vải sạch có giá trị R^{TOT} ở 344.

Chế phẩm tương tự đã được tạo ra nhưng thêm axit alkyl ete carboxylic để cho ra 0,14g/l alkyl ete carboxylat trong việc rửa. Trong alkyl carboxylat ete, nhóm alkyl là lauryl, và số mol trung bình của nhóm etoxy là 11.

Các thí nghiệm được lặp lại có và không chứa thêm một proteaza serine subtilisin ((EC no. 232-752-2) vào dung dịch rửa (Evity® 16L ví dụ như Novozymes). Enzym được thêm để tạo ra protein hoạt tính nguyên chất 0,0002g/L vào dung dịch rửa khi chế phẩm được đưa vào ở 0,86g/L.

95% độ tin cậy cũng được tính từ độ lệch chuẩn về phép đo từ 8 tấm vải.

	Không có proteaza		Có proteaza	
	R^{TOT}	95%	R^{TOT}	95%
Bazo phosphat	170,1	0,8	248,6	1,3
Bazo phosphat + axit alkyl ete carboxylic	191,9	1,3	254,6	0,8

Bazơ cacbonat không phosphat	103,6	1,3	155,3	1,0
Cacbonat không phosphat + axit alkyl ete carboxylic	114,4	1,9	168,8	1,0

Việc thêm enzym proteaza tạo ra sự gia tăng đáng kể của R^{TOT} (loại bỏ vết bẩn) là $248,6 - 170,1 = 78,5$. Với sự có mặt của alkyl ete carboxylat, lượng này giảm xuống còn $254,6 - 191,9 = 62,7$. Đối với bazơ cacbonat không phosphat, proteaza đã tạo ra sự gia tăng R^{TOT} là $155,3 - 103,6 = 51,7$ mà tăng lên $168,8 - 114,4 = 54,4$ khi có mặt axit alkyl ete carboxylic. Proteaza và axit alkyl ete carboxylic có tác dụng đồng vận trong bazơ cacbonat không phosphat, nhưng có tác dụng đối kháng trong bazơ phosphat.

Ví dụ 3: Tỷ trọng giữa chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion.

Thử nghiệm của Ví dụ 2 với chế phẩm chứa proteaza và axit alkyl ete carboxylic được lặp lại nhưng với tỷ trọng khác nhau của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion. Chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng là rượu etoxylat C12-C15 với 7 mol etylen oxit, chất hoạt động bề mặt anion là LAS và natri oleat trong tỷ trọng 1:1. Các kết quả được thể hiện trong bảng dưới đây.

Tỷ trọng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion	R^{TOT}	95%
1,17	160,0	1,5
0,3	167,7	1,1
0,0	168,8	1,0

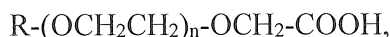
Chế phẩm với tỷ trọng chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là 0,0 và 0,3 tạo ra sự làm sạch tốt nhất, như thể hiện ở trị số R^{TOT} .

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột không phosphat điều chế từ cacbonat chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt với lượng từ 10 đến 40% trọng lượng được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion và không ion, tốt hơn là từ 12 đến 25% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 14 đến 21% trọng lượng, trong đó tỷ trọng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3, tốt hơn là từ 0 đến 0,15, tốt nhất là từ 0 đến 0,12;

(ii) từ 0,5 đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 2 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là từ 3 đến 8% trọng lượng, thậm chí tốt nhất là từ 3 đến 6% trọng lượng chất phân tán axit alkyl ete carboxylic có cấu trúc sau:



trong đó

R được chọn từ chuỗi alkyl no mạch thẳng từ C8 đến C18, tốt hơn là chuỗi alkyl mạch thẳng C12 đến C18, tốt hơn nữa là chuỗi alkyl mạch thẳng C12 hoặc C18, tốt nhất là chuỗi alkyl mạch thẳng C12;

n là trị số etoxyl hóa trung bình và n được chọn từ 5 đến 20, tốt hơn là từ 7 đến 14, tốt hơn nữa là từ 8 đến 12, tốt nhất là từ 9 đến 11;

(iii) từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,005 đến 0,05% trọng lượng enzym subtilisin proteaza;

(iv) từ 5 đến 40% trọng lượng, tốt hơn là từ 10 đến 25% trọng lượng natri cacbonat.

2. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat theo điểm 1, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulphonat C11 đến C15 mạch thẳng; alkyl sulphat C12 đến C18 mạch thẳng hoặc mạch nhánh; n-alkyl ete sulphat C12 đến C14 với trung bình từ 1 đến 3 đơn vị EO; axit béo no C12 đến C18 và hỗn hợp của chúng, và chất hoạt động bề mặt không ion được chọn từ: alkyl ete với từ 7 đến 9 nhóm etoxy và chuỗi alkyl mạch thẳng C12 đến C16.

3. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hơn 90% trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion là LAS.

4. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R được chọn từ $CH_3(CH_2)_{11}-$ và $CH_3(CH_2)_{17}-$.

5. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm chứa thuốc nhuộm bóng với lượng từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng.

6. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó n được chọn từ 8 đến 12.

7. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất phân tán axit alkyl ete carboxylic được chọn từ:



8. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất hoạt động bề mặt anion và không ion có mặt trong khoảng từ 12 đến 25% trọng lượng.

9. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ trọng của chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,12.

10. Chế phẩm tẩy giặt dạng bột theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất phân tán axit alkyl ete carboxylic có mặt trong khoảng từ 3 đến 8% trọng lượng.

11. Chế phẩm tẩy giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó enzym subtilisin proteaza có mặt với lượng từ 0,005 đến 0,05% trọng lượng.

12. Chế phẩm tẩy giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của natri cacbonat lớn hơn tổng % trọng lượng của các thành phần phụ gia khác.

13. Chế phẩm tẩy giặt theo điểm 11, trong đó tỷ lệ % trọng lượng của các chất phụ gia khác là ít hơn 15% trọng lượng của tỷ lệ % trọng lượng natri cacbonat.

14. Phương pháp xử lý vải dệt trong hộ gia đình bao gồm bước: xử lý vải dệt với dung dịch nước chứa từ 1,5 đến 20 g/L chế phẩm tẩy giặt như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên.