



(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)



1-0035998

(51)¹⁹ C11D 1/37; C11D 1/22; C11D 1/29; (13) B
C11D 17/00; C11D 1/83; C11D 11/00;
C11D 1/06

(21) 1-2019-06309

(22) 05/04/2018

(86) PCT/EP2018/058783 05/04/2018

(87) WO2018/206202 A1 15/11/2018

(30) 17170421.6 10/05/2017 EP

(45) 26/06/2023 423

(43) 25/02/2020 383A

(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 GIẶT TẮY, PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐỒ VẢI DỆT GIA DỤNG

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa: (i) từ 5 đến 25% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa rượu ete sulfat và alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là từ 0,6 đến 1; (ii) từ 1 đến 8% trọng lượng là một chất hoạt động bề mặt anion axit alkyl ete carboxylic có cấu trúc sau đây: $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2-COOH$, trong đó:

R_2 được chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon, n được chọn trong khoảng từ 10 đến 20, và tỉ lệ trọng lượng giữa axit alkyl ete carboxylic và (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 1; (iii) ít nhất 60% trọng lượng nước; (iv) từ 0-4% trọng lượng là một chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa, trong đó tỉ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2; và, (v) từ 0 đến 1% trọng lượng là hóa chất chứa phospho; và đối với phương pháp xử lý hàng dệt may gia dụng bằng chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng.

Lĩnh vực sáng chế được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm giặt tẩy. Cụ thể, sáng chế đề cập đến một chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng để giặt tẩy gia dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng gia dụng có chứa các alkyl ete carboxylat kết hợp với các chất hoạt động bề mặt anion khác làm chất hoạt động bề mặt chủ đạo đã được biết đến. Các alkyl ete carboxylat làm tăng cường hiệu suất làm sạch của chất tẩy rửa và chúng được thiết kế để tối đa hóa sự tăng cường này.

WO 2016/180552 (Unilever) bộc lộ một công thức chế phẩm enzym và chất phân tán để sử dụng trong giặt tẩy gia dụng, bao gồm axit alkyl ete carboxylic, proteaza, chất hoạt động bề mặt anion và một cách tùy chọn là với chất hoạt động bề mặt không ion. Ví dụ điển hình là các công thức chế phẩm bao gồm những alkyl ete carboxylat đi kèm với một hệ thống chất hoạt động bề mặt mà nó có chứa alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, chất hoạt động bề mặt không ion và natri laureth ete sulfat theo tỷ lệ trọng lượng là 4:1:5.

DE 102013218614 (Henkel) bộc lộ một công thức chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa hỗn hợp chất hoạt động bề mặt trong đó có ít nhất một ete carboxylat, với tác dụng cải thiện hiệu suất làm sạch, đặc biệt là đối với các vết bẩn dầu mỡ và/hoặc trong điều kiện nhiệt độ thấp. Ví dụ điển hình như những công thức chế phẩm có chứa các alkyl ete carboxylat đi kèm với hệ thống chất hoạt động bề mặt mà nó có chứa alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, chất hoạt động bề mặt không ion và laureth ete sulfat theo tỷ lệ trọng lượng là 4:2:5.

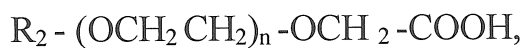
WO 2017/054983 (Unilever) bộc lộ các chất giặt tẩy lỏng bao gồm LAS, SLES (3EO) và các alkyl ete carboxylat. Được ưu tiên là các alkyl ete carboxylat lauryl có chứa 12 nguyên tử cacbon (C₁₂).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sự pha trộn nhất định các chất hoạt động bề mặt, bằng cách pha giữa các chất hoạt động bề mặt anion với lượng nhỏ hoặc không có chất hoạt động bề mặt không ion thì có tác dụng tăng cường lợi ích làm sạch của alkyl ete carboxylat.

Ở khía cạnh thứ nhất, mục đích của sáng chế này là đề xuất chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng có chứa:

- (i) từ 5 đến 25% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa rượu ete sulfat và alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là từ 0,6 đến 1;
- (ii) từ 1 đến 8% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion axit alkyl ete carboxylic có cấu trúc sau đây:



trong đó:

R_2 được lựa chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon, n được chọn trong khoảng từ 10 đến 20, và tỷ lệ trọng lượng giữa axit alkyl ete carboxylic với (chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 1;

- (iii) ít nhất 60% trọng lượng là nước;
- (iv) từ 0-4% trọng lượng là một chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa với (chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2; và,
- (v) từ 0 đến 1% trọng lượng là hóa chất chứa phospho.

Ở khía cạnh thứ hai, mục đích của sáng chế này đề xuất phương pháp xử lý đồ vải dệt gia dụng, phương pháp này bao gồm các bước:

- a) xử lý đồ vải dệt với dung dịch có nước chứa chế phẩm giặt tẩy như được xác định ở khía cạnh thứ nhất của sáng chế có nồng độ từ 1 g/L ; và,

- b) để dung dịch nước giặt tẩy nói trên tiếp tục duy trì tiếp xúc với với đồ vải dệt trong khoảng thời gian từ 10 phút đến 2 ngày, sau đó giữ và làm khô đồ vải dệt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tỷ lệ phần trăm trọng lượng (% trọng lượng) được nêu ở đây là tỷ lệ phần trăm tính trên tổng trọng lượng chế phẩm, trừ khi có quy định khác.

Các từ chỉ số ít và các từ tương ứng với nó được sử dụng trong tài liệu này có nghĩa là ít nhất là một đơn vị, hoặc một hoặc nhiều hơn, trừ khi có quy định khác.

Được ưu tiên với quần áo đem giặt có lượng bã nhờn của con người chiếm từ 0,3 đến 3% trọng lượng.

Những khía cạnh về phương pháp của sáng chế này, chất hoạt động bề mặt là được ưu tiên như cho những khía cạnh về thành phần vật liệu của sáng chế này.

Các phương pháp xử lý gia dụng, tốt nhất là được thực hiện với máy giặt gia đình hoặc bằng giặt tay. Nhiệt độ của môi trường giặt tẩy tốt nhất là từ 280 đến 320 độ K. Thời gian giặt chính tốt nhất là từ 10 đến 60 phút.

Đồ vải dệt may tốt nhất là ở dạng quần áo, bộ đồ giường ngủ hoặc khăn trải bàn. Những dạng quần áo được ưa thích là loại polycotton gồm áo sơ mi, quần dài, đồ lót và áo liền quần.

Chế phẩm sáng chế tốt nhất là có độ pH từ 7 đến 11, tốt hơn nữa là từ 7 đến 10. Độ pH có thể được đo một cách thích hợp, theo đó pha loãng theo tỉ lệ 5g /L chất giặt tẩy lỏng trong nước khử khoáng để xác định độ pH đã nêu.

Các chế phẩm của sáng chế này có thể chứa từ 0 đến 1% trọng lượng là hóa chất chứa phospho. Vì vậy, công thức chế phẩm có thể (và tốt nhất là) không có sự tham gia của hóa chất chứa phospho, nhưng khi có trong thành phần, chúng chỉ nên ở mức dưới 1 % trọng lượng chế phẩm.

Các chất hoạt động bề mặt của sáng chế có thể được trung hòa với bất kỳ bazơ nào phù hợp. Amin thường được sử dụng để trung hòa chất hoạt động bề mặt là monoetanolamin, trietanolamin, diisopropanolamin, triisopropanolamin,

monoamino hexanol, 2-[(2-metoxetyl) metylamino]- etanol, propanolamin, N-metyletanolamin, dietanolamin, monobutanol amin, isobutanolamin, monopentanol amin, 1-amino-3-(2-metoxetoxyl)- 2-propanol, 2-metyl-4-(metylamino)- 2-butanol, 6-amino-1 -hexanol, heptaminol, isoetarin, norepinephrin, sphingosin, phenylpropanolamin và hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt động bề mặt của sáng chế tốt nhất là được trung hòa bằng dung dịch natri hydroxit.

Ở đây, tốt nhất là chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa ít hơn hoặc bằng 5% trọng lượng (nghĩa là từ 0 đến 5%), tốt hơn nữa là ít hơn hoặc bằng 0,2% trọng lượng (tức là từ 0 đến 0,2%) là hydrotipe được lựa chọn từ: etylen glycol; 1,3 propanediol; 1,2 propanediol; tetrametylen glycol; pentametylen glycol; hexametylen glycol; 2,3-butan diol; 1,3 butandiol; dietylen glycol; trietylen glycol; polyetylen glycol; glycerol formal dipropylen glycol; polypropylen glycol; dipropylen glycol n-butyl ete và hỗn hợp của chúng. Tốt nhất là hydrotipe ở mức thấp, được lựa chọn từ nhóm bao gồm: 1,2 propanediol; dipropylen glycol; polypropylen glycol; 2,3-butan diol; dipropylen glycol n-butyl ete và hỗn hợp của chúng.

Chất giặt tẩy tốt nhất là có màu xanh lam, xanh lục hoặc tím. Chất giặt tẩy tốt hơn cả là có độ thấu quang với độ đen tối đa (1cm) là 1,5 đối với bước sóng ánh sáng trong phạm vi 400 đến 700nm.

Trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion được tính toán theo dạng proton hóa của chúng.

Axit alkyl ete carboxylic

Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng này có chứa từ 1 đến 8%, tốt hơn là từ 1 đến 6%, tốt hơn nữa là từ 2 đến 6% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion loại axit alkyl ete carboxylic.

Trọng lượng của axit alkyl ete carboxylic được tính theo dạng proton hóa, $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2COOH$. Chúng có thể được sử dụng như dạng muối, ví dụ muối natri, hoặc muối amin.

Chuỗi alkyl (R_2) được lựa chọn từ chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon.

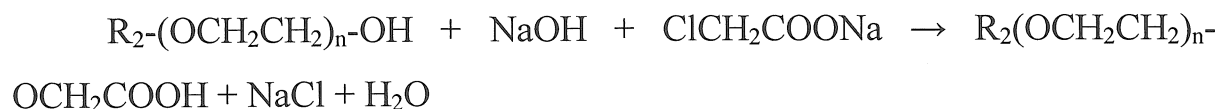
Axit alkyl ete carboxylic có giá trị n được chọn từ 10 đến 20.

Tỷ lệ trọng lượng giữa axit alkyl ete carboxylic với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 1, tốt hơn là từ 0,1 đến 0,6, tốt nhất là từ 0,2 đến 0,5.

Axit alkyl ete carboxylic hiện đang có tại Kao (Akypo®), Huntsman (Empicol®) và Clariant (Emulsogen®). Muối natri của alkyl ete carboxylat là được ưu tiên nhất.

Tổng hợp axit alkyl ete carboxylic đã được thảo luận trong Anionic Surfactants Organic Chemistry do H.W. Stache biên soạn (Marcel Dekker, New York 1996).

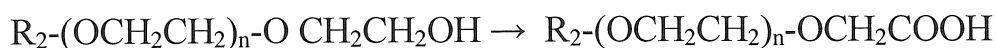
Chúng có thể được tổng hợp thông qua phản ứng của rượu etoxyl tương ứng với axit cloaxetic hoặc monoclo natri axetat với sự có mặt của NaOH:



Trong quá trình tổng hợp này có thể có dư lượng $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OH$, tốt nhất là mức dư lượng chiếm từ 0 đến 10% trọng lượng của axit alkyl ete carboxylic. Lượng nhỏ axit diglycolic và axit glycolic có thể có như là sản phẩm đi kèm.

NaCl từ quá trình tổng hợp có thể xuất hiện trong thành phần chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng. Sự bổ sung NaCl có thể được thêm vào trong chế phẩm này.

Axit alkyl ete carboxylic cũng có thể được tổng hợp thông qua phản ứng oxy hóa:



Quá trình oxy hóa thường được tiến hành bằng cách sử dụng oxy làm chất oxy hóa trong các điều kiện phản ứng có sự tham gia của chất xúc tác kim loại như Pd/Pt, như đã được mô tả tại DE3135946; DE2816127 và EP0304763.

Rượu ete sulphat

Chế phẩm này chứa từ 5 đến 25% trọng lượng là các chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và loại alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa rượu ete sulfat với alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là từ 0,6 đến 1.

Những mức trọng lượng từ 5 đến 25% là để chỉ tổng trọng lượng các chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat + alkyl benzen sulfonat mạch thẳng.

Tỉ lệ trọng lượng chỉ ra rằng lượng chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat chiếm từ 60 đến 100% so với lượng chất hoạt động bề mặt loại alkyl benzen sulfonat mạch thẳng. Như vậy, trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat luôn luôn ở mức nhỏ hơn so với chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng.

Sự tổng hợp alkyl ete sulphat đã được thảo luận trong Anionic Surfactants Organic Chemistry, do H.W. Stache biên tập (Marcel Dekker, New York 1996). Rượu ete sulfat được điều chế bằng sự sunfonat hóa rượu etoxyl tương ứng.

Các chất hoạt động bề mặt alkyl ete sulphat được ưu tiên ở đây có công thức:



Trong đó R là một chuỗi alkyl thay thế mạch thẳng, có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon, được ưu tiên hơn khi có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon, và ưu tiên hơn cả là lauryl; m nhận giá trị từ 0,5 đến 6, tốt hơn là từ 0,5 đến 3, và tốt hơn cả là từ 2,5 đến 3,5; và M là một cation, mà nó có thể là ví như một cation kim loại (ví dụ: natri, kali, lithium, canxi, magiê, v.v.), cation amoni hoặc amoni thay thế. Trọng lượng được tính dưới dạng proton hóa.

Alkyl benzen sulfonat mạch thẳng

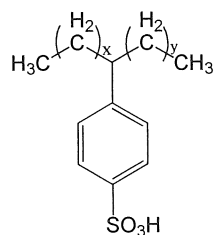
Chế phẩm có chứa từ 5 đến 25% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và loại alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa rượu ete sulfat và alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là từ 0,6 đến 1.

Những mức trọng lượng từ 5 đến 25% là để chỉ tổng trọng lượng các chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat + alkyl benzen sulfonat mạch thẳng.

Tỉ lệ trọng lượng chỉ ra rằng lượng chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat chiếm tới 60 đến 100% so với lượng chất hoạt động bề mặt loại alkyl benzen sulfonat mạch thẳng. Như vậy, trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat luôn luôn ở mức nhỏ hơn so với chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng.

Alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là dạng được trung hòa của axit sunfua benzen mạch thẳng. Trung hòa hóa có thể được thực hiện với bất kỳ bazơ nào phù hợp. Muối natri là loại được ưu tiên nhất.

Axit alkyl benzen mạch thẳng có cấu trúc:



Tốt nhất là trong đó $x + y = 7, 8, 9$ hoặc 10 .

Tốt hơn là $x + y = 8$ tham gia ở mức trọng lượng trên 28% tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion loại alkyl benzen mạch thẳng.

Tốt hơn nữa là $x + y = 9$ tham gia ở mức trọng lượng trên 28% tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion loại alkyl benzen mạch thẳng. Trọng lượng được tính dưới dạng proton hóa.

Chất hoạt động bề mặt có thể được điều chế bởi nhiều phương thức khác nhau. Việc tổng hợp điều chế được thảo luận trong Anionic Surfactants Organic Chemistry do H.W. Stache biên soạn (Marcel Dekker, New York 1996).

Axit alkyl benzen sulfonic mạch thẳng có thể được điều chế bằng cách sulfonat hóa alkyl benzen mạch thẳng. Quá trình sulfat hóa có thể được thực hiện với axit sunfuric đậm đặc, oleum hoặc lưu huỳnh trioxit. Axit alkyl benzen sulfonic mạch thẳng được ưu tiên khi điều chế bởi phản ứng của alkyl benzen mạch thẳng với lưu huỳnh trioxit.

Alkyl benzen mạch thẳng có thể được điều chế bằng những phương thức khác nhau. Ví dụ như: benzen có thể được kiềm hóa bằng n-alken với chất xúc tác HF.

Benzen có thể được kiềm hóa bằng n-alken trong lò phản ứng xúc tác cố định với chất xúc tác axit rắn như Alumosilicate (quy trình DETAL).

Benzen có thể được kiềm hóa với n-alken bằng cách sử dụng chất xúc tác clorua nhôm. Benzen có thể được kiềm hóa với n- cloparaffin bằng cách sử dụng chất xúc tác clorua nhôm.

Nước

Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng là một dung dịch. Nó có lượng nước chiếm ít nhất 60% trọng lượng. Tốt hơn là nước chiếm ít nhất 65%, tốt hơn nữa là ít nhất 70%, được ưu tiên hơn cả là ít nhất 75% trọng lượng. Thí dụ điển hình được ưa thích là tỉ lệ nước trong chế phẩm chiếm từ 60 đến 94,5%, tốt hơn nữa là từ 62,5 đến 92,5%, được ưu tiên hơn cả là từ 65 đến 90% tổng trọng lượng.

chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa

Chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại rượu được etoxyl hóa có thể có hoặc không tham gia trong thành phần chế phẩm. Nếu tham gia, thì nó chiếm tỉ lệ ở mức tối đa là 4% trọng lượng.

Tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt không ion rượu được etoxyl hóa với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2, tốt nhất là 0,1. Điều này có nghĩa rằng chất hoạt động bề mặt không ion rượu được etoxyl hóa có thể không tham gia trong thành phần chế phẩm (vì vậy, tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại rượu được etoxyl hóa với [các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat] là bằng 0); hoặc nếu có chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại rượu được etoxyl hóa, thì nó tham gia ở mức trọng lượng chỉ dưới 1/5 (tốt nhất là dưới 1/10) trọng lượng của (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat).

Chất hoạt động bề mặt không ion tốt nhất là chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại etoxyl rượu béo.

Chất hoạt động bề mặt không ion được etoxyl hóa, tốt hơn là etoxyl rượu bậc một, tốt hơn nữa là etoxyl rượu aliphatic có từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon với giá trị trung bình từ 1 đến 20 mol oxit etylen trên mỗi mol rượu. Ưu tiên hơn cả

là chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại rượu etoxyl được chọn từ một loại rượu aliphatic bậc một có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon với 7 đến 9 mol etylen oxit trên mỗi mol rượu $R_2-(OCH_2CH_2)_n-OH$ và $R_2-(OCH_2CH_2)_{n+1}-OH$.

Được ưu tiên hơn đối với chuỗi alkyl mạch thẳng.

Chất hoạt động bề mặt khác

Chất giặt tẩy lỏng có thể chứa các chất hoạt động bề mặt khác, ví dụ như các chất đã được mô tả trong "Chất hoạt động bề mặt" tập 1, của Schwartz và Perry, Interscience 1949, tập 2 của Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, trong phiên bản hiện nay của " McCutcheon's Emulsifiers and Detergents " được xuất bản bởi Công ty Manufacturing Confectioners hoặc trong "Tenside Taschenbuch ", H. Stache, xuất bản lần 2., Carl Hauser Verlag, 1981 hoặc trong Anionic Surfactants: Organic Chemistry do Helmut W. Stache biên soạn (Marcel Dekker 1996).

Ví dụ về những thành phần chất giặt tẩy anion khác phù hợp là: alkyl sulfat, đặc biệt là những chất thu được bằng cách sulfat hóa các rượu mạch thẳng hoặc phân nhánh, có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon; xà phòng; alkyl (tốt nhất là metyl) este sulfonat và hỗn hợp của chúng. Các chất hoạt động bề mặt khác, tốt nhất là thuộc loại anion.

Tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2. Điều này có nghĩa là chất hoạt động bề mặt khác có thể không tham gia trong thành phần chế phẩm (trong trường hợp đó, tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác với [các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat] là bằng 0); hoặc nếu tham gia trong thành phần chế phẩm thì chỉ ở mức không vượt quá 20% trọng lượng của (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat).

Tốt hơn là tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2, tốt hơn nữa là từ 0 đến 0,1. Khuôn mẫu được ưa thích là tỉ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác (khi tham gia thành phần) với (các chất hoạt động bề

mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0,01 đến 0,2, tốt hơn nữa là từ 0,01 đến 0,1.

Chất hoạt động bề mặt khác, tốt hơn là một chất hoạt động bề mặt anion.

Vì vậy, tốt nhất là tỉ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2, tốt hơn nữa là từ 0 đến 0,1. Khuôn mẫu được ưa thích là tỉ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt khác (khi tham gia thành phần) với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + alkyl ete sulfat) là từ 0,01 đến 0,2, tốt hơn nữa là từ 0,01 đến 0,1.

Tốt nhất là với bất kỳ chất hoạt động bề mặt khác nào khi tham gia thành phần thì chỉ ở mức từ 0 đến 4% trọng lượng.

Alkoxyl Polyetylen Imin

Các polyetylen imin được alkoxyl hóa, mà nó bao gồm một xương sống polyetylen imin, trong đó sự biến đổi của xương sống polyetylenimin được thiết kế để giải phóng polyme mà không tạo thành bazơ bậc bốn. Các vật liệu này có thể được biểu diễn dưới dạng PEI(X)YAO, trong đó X biểu thị trọng lượng phân tử của PEI không bị biến đổi và Y biểu thị số mol alkoxyl hóa (AO) trung bình cho mỗi NH hiện diện trên xương sống polyetylen không bị thay thế. Y tốt nhất nhận giá trị từ 7 đến 40, tốt hơn nữa là trong khoảng từ 16 đến 26, tốt hơn cả là từ 18 đến 22. X được chọn trong khoảng trọng lượng phân tử trung bình từ khoảng 300 đến 10000 và nó tốt nhất là khoảng 600.

Quá trình alkoxyl hóa tốt nhất được lựa chọn từ etoxyl hóa hoặc propoxyl hóa, hoặc sự kết hợp cả hai, trong đó etoxyl hóa được ưu tiên nhất. Các chuỗi alkoxy có thể được giới hạn với những nhóm được chọn từ: H; CH₃; SO₃⁻; CH₂COO⁻; PO₃²⁻; C₂H₅; n-propyl, i-propyl; n-butyl; t-butyl; và sulfosuxinat, tốt hơn cả là H.

PEI được alkoxyl hóa tốt hơn cả là PEI(600)20EO.

Mức trọng lượng trong chế phẩm của polyetylen imin được alkoxyl hóa có thể từ 0,1 đến 10% trọng lượng.

Polyme giải phóng vết bản terephthalat polyeste

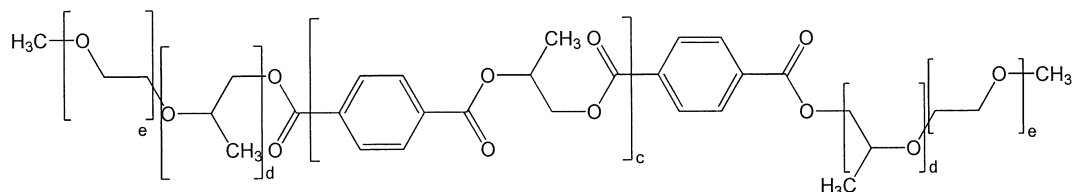
Polyme giải phóng vết bản terephthalat polyeste bao gồm các polyme của axit dicarboxylic mạch thơm và alkylene glycols (bao gồm các polyme chứa những polyalkylene glycol), như đã được mô tả trong WO2009 /153184, EP2692842 và WO2014/019903.

Những ví dụ về polyme giải phóng vết bản terephthalat polyeste là REPEL-O-TEX® thuộc các dòng polyme do Rhodia cung cấp, bao gồm REPEL-O-TEX® SRP6 và REPEL-O-TEX® SF-2. Các polyme giải phóng vết bản thích hợp khác bao gồm các polyme của TexCare®, gồm có TexCare®SRA-100, TexCare®SRA-300, TexCare®SRN-100, TexCare®SRN-170, TexCare®SRN-240, TexCare®SRN-300 và TexCare®SRN-325, tất cả chúng được cung cấp bởi Clariant.

Cấu trúc được ưu tiên là $-(Z)_a-O-OC-Ar-CO-]_b$ và $(Z)_a-O-OC-[Ar-CO-O-C_3H_6-O-OC]_b-Ar-CO-O-(Z)_a$, trong đó Ar được chọn từ phenylenen được thay thế 1,4 và phenylen được thay thế 1,3 ở vị trí thứ 5 với nhóm sulphonat (SO_3^-); Z được chọn từ etoxy; propoxy; và hỗn hợp etoxy và propoxy; a nhận giá trị là từ 5 đến 100 và b từ 2 đến 40. C_3H_6 là i-propyl.

Các chuỗi alkoxy được giới hạn trong các nhóm được lựa chọn từ H; CH_3 ; SO_3^- ; CH_2COO^- ; PO_3^{2-} ; C_2H_5 ; n-propyl, i-propyl; n-butyl; t-butyl; và sulfosuxinat.

Tốt hơn cả là polyme giải phóng vết bản terephthalat polyeste là:



trong đó c nhận giá trị từ 4 đến 9; d là từ 1 đến 3; e là từ 40 đến 50.

Các polyme giải phóng vết bản terephthalat polyeste có thể tham gia thành phần chế phẩm ở mức từ 0,1 đến 8 % trọng lượng.

Trong một phương án, được ưu tiên khi chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng không chứa từ 0,1 đến 3% trọng lượng là polyme giải phóng vết bẩn terephthalat polyeste.

Các Polyme

Chế phẩm có thể có chứa một hoặc nhiều các polyme khác.

Ví dụ như carboxymetylxenluloza, poly (etylen glycol), poly (vinyl alcohol), polycarboxylats chẳng hạn như các polyacrylate, đồng trùng hợp axit maleic/acrylic và đồng trùng hợp axit metacrylat/acrylic. Các đồng trùng hợp như đã được mô tả trong WO2014/082955 (Unilever) có thể tham gia thành phần chế phẩm.

Các polyme có thể tham gia thành phần chế phẩm để ngăn ngừa sự lắng đọng của thuốc nhuộm, ví dụ poly (vinylpyrrolidone), poly (vinylpyridine-N-oxit) và poly (vinylimidazole).

Các polyme như vậy tốt nhất là tham gia trong thành phần chế phẩm với mức nhỏ hơn 0,5 % trọng lượng chế phẩm.

Chế phẩm tốt nhất là không chứa những polyme silicon và polyme mang những nhóm chức bazơ N bậc bốn.

Khi polymer được xem là chất phụ gia làm sạch và/hoặc cô lập ion, thì trọng lượng polymer được tính bao gồm tất cả các chất phụ gia làm sạch và cô lập ion.

Các chất phụ gia làm sạch và cô lập ion

Các chế phẩm giặt tẩy cũng có thể một cách tùy chọn là có chứa thêm lượng nhỏ các chất liệu hữu cơ làm sạch hoặc tạo phức cô lập ion. Các ví dụ bao gồm kim loại kiềm, các xitrat, suxinat, malonate, cacboxymetyl succate, carboxylat, polycarboxylat và polyacetyl carboxylat. Ví dụ cụ thể bao gồm các muối natri, kali và lithium của các axit: oxydisuxinic, mellitic, benzen polycarboxylic, etylen diamin tetra-axetic, dietylenti-amin- pentaaxetic, alkyl- hoặc alkenylsuxinic, nitrilotriaxetic, và xitric.

Nếu có sử dụng chúng, thì trong chế phẩm chất giặt tẩy lỏng có chứa từ 0,1% đến 3,0% trọng lượng là chất phụ gia làm sạch hoặc cô lập ion. Xitrat là vật liệu được ưa thích hơn cả.

Hóa chất chứa phospho

Hóa chất chứa phospho là chất vô cơ hoặc hữu cơ mà nó có chứa phospho.

Những ví dụ như natri tripolyphosphat, DEQUEST™, các chất cô lập ion loại phosphonate hữu cơ được bán bởi Monsanto và alkanehydroxy phosphonat.

Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa từ 0 đến 1% trọng lượng là hóa chất chứa phospho.

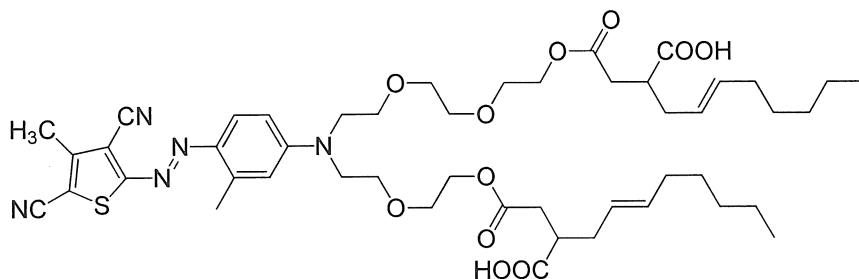
Thuốc nhuộm màu

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 (biên soạn), Wiley-VCH Weinheim 2003).

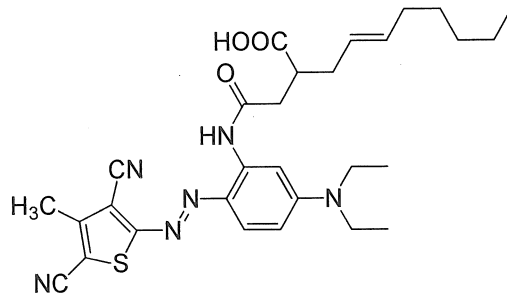
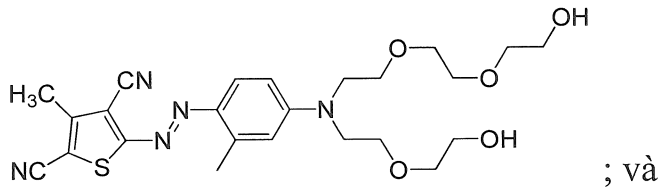
Thuốc nhuộm màu để sử dụng trong chế phẩm giặt tẩy tốt nhất là có hệ số hấp thụ ánh sáng ở mức hấp thụ tối đa trong khoảng phổ nhìn thấy (400 đến 700nm) lớn hơn 5000 Lmol⁻¹cm⁻¹, tốt nhất là lớn hơn 10000 Lmol⁻¹cm⁻¹. Các thuốc nhuộm có màu xanh nước biển hoặc tím.

Các sắc tố nhuộm màu ưa thích là azo, azine và anthraquinon.

Các ví dụ về những thuốc nhuộm azo được ưa thích là Direct Violet 9, Direct Violet 99, Direct Violet 35 và các loại thuốc nhuộm được dẫn dưới đây:



35998



Thuốc nhuộm Azine, tốt nhất là được chọn từ thuốc nhuộm phenazine được sulphonat hóa. Được ưa thích, ví dụ như axit blue 98, axit vilolet 50, thuốc nhuộm với CAS-No 72749-80-5, axit blue 59.

Được ưu tiên đối với những thuốc nhuộm anthraquinon là tím phân tán 28, và thuốc nhuộm anthraquinon tái hoạt động, có màu xanh nước biển, có liên kết cộng hóa trị với một polyetylenimin được alkoxyl hóa. Chất alkoxyl hóa được ưu tiên khi lựa chọn từ các chất có sự chuyển hóa etoxyl hóa và propoxyl hóa, được ưu tiên hơn cả là chất được chuyển hóa propoxyl hóa. Tốt hơn là những nhóm N-H chiếm 80 đến 95% mol trong polyetylen imin được thay thế bởi những nhóm rượu iso-propyl do quá trình propoxyl hóa. Tốt nhất là polyetylen imin trước khi phản ứng với thuốc nhuộm và propoxyl hóa có trọng lượng phân tử từ 600 đến 1800.

Một hỗn hợp của những thuốc nhuộm màu có thể được sử dụng.

Lượng thuốc nhuộm màu có mặt trong chế phẩm tốt nhất là ở mức trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5%, tốt hơn nữa là 0,001 đến 0,1% trọng lượng. Tùy thuộc vào bản chất của thuốc nhuộm màu, có những mức lượng sử dụng được ưa thích, phụ thuộc vào đặc tính của từng thuốc nhuộm trong mối liên quan với nhóm thuốc nhuộm và hiệu quả cụ thể của từng nhóm

Enzym

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

Một enzym proteaza là được ưu tiên tham gia thành phần chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng. Các enzym proteaza thủy phân liên kết với các peptit và protein, trong lĩnh vực giặt tẩy, điều này dẫn đến sự tăng cường việc loại bỏ chất bẩn protein hoặc peptit.

Tốt hơn cả, proteaza là một subtilisin (EC 3.4.21.62).

Một enzym lipaza là được ưu tiên để tham gia vào thành phần chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng này. Các enzym lipaza hiện có trên thị trường bao gồm Lipolase™ và Lipolase Ultra™, Lipex™ và Lipoclean™ (Novozymes A/S).

Các amylase (loại alpha và/hoặc beta) thích hợp tham gia thành phần chế phẩm bao gồm những loại có nguồn gốc vi khuẩn hoặc nấm. Các biến đổi hóa học hoặc kỹ thuật đột biến protein được chấp nhận. Các amylase bao gồm, ví dụ, alpha-amylase thu được từ *Bacillus*, ví như một chủng đặc biệt của *B. licheniformis*, đã được mô tả chi tiết hơn trong GB 1,296,839, hoặc các chủng *Bacillus* sp. được bộc lộ trong WO 95/026397 hoặc WO 00/060060. Các amylase có bán trên thị trường là Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ và BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ và Purastar™ (từ Genencor International Inc.).

Chất huỳnh quang

Chế phẩm tốt nhất là có chứa một chất huỳnh quang (chất tăng trắng quang học). Các chất huỳnh quang đã được biết đến nhiều và nhiều chất huỳnh quang như vậy hiện có trên thị trường. Thông thường, các chất huỳnh quang này được cung cấp và sử dụng dưới dạng muối kim loại kiềm, ví dụ, muối natri.

Những nhóm chất huỳnh quang được ưa thích: hợp chất Di-styryl biphenyl, ví dụ như Tinopal (Trade Mark) CBS-X, các hợp chất axit Di-amin stilbene di-sulphonic, ví dụ như Tinopal DMS tinh khiết Xtra và Blankophor (Trade Mark) NRH, 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-methyl-N-2-hydroxyethyl) amino 1,3,5-triazin-2-yl)]amino}stilbene-2-2' disulphonate, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino} stilbene-2-2' disulphonat, và sodinatri 4,4'-bis(2-sulphostyryl) biphenyl.

Tổng lượng chất huỳnh quang hoặc các tác nhân có cùng tính năng được sử dụng trong chế phẩm tốt nhất là ở mức từ 0,0001 đến 0,5%, tốt hơn nữa là từ 0,005 đến 2%, và được ưu tiên hơn cả là từ 0,05 đến 0,25% trọng lượng chế phẩm.

Chất thơm

Chế phẩm được ưu tiên có chứa chất thơm.

Chất thơm tốt nhất là chiếm trong khoảng từ 0,01 đến 2%, tốt hơn nữa là 0,05 đến 0,5%, tốt hơn cả là từ 0,1 đến 1% trọng lượng chế phẩm. Nhiều ví dụ phù hợp về chất thơm được đưa ra trong CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, published by CFTA Publications and OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, do công ty Schnell Publishing xuất bản.

Hiệp hội nước hoa quốc tế đã công bố một danh sách các thành phần hương liệu (chất thơm) vào năm 2011: (<http://www.ifraorg.org/en-us/ingredrons#.U7Z4hPldWzk>).

Viện nghiên cứu về vật liệu hương liệu cung cấp cơ sở dữ liệu về chất thơm (hương liệu) với thông tin về độ an toàn.

Một số hoặc tất cả các loại chất thơm có thể được đóng gói, thông thường các thành phần chất thơm có những ưu điểm khi đóng gói, bao gồm những loại có nhiệt độ sôi tương đối thấp, tốt nhất là những loại có nhiệt độ sôi dưới 300°C, tốt hơn nữa là 100-250°C. Cũng có những ưu điểm khi đóng gói các thành phần chất thơm có chỉ số CLog P thấp (nghĩa là thuộc loại có xu hướng phân chia trong nước), tốt nhất là có chỉ số CLog P dưới 3,0.

Ưu tiên là chế phẩm xử lý giặt tẩy không chứa chất tẩy trắng peroxygen, ví dụ, natri percacbonat, natri peborat và peraxit.

Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng có thể chứa trong một vật phẩm liều lượng đơn vị có khả năng tan trong nước. Trong một phương án như vậy, vật phẩm liều lượng đơn vị có khả năng tan trong nước có ít nhất một màng có khả năng tan trong nước, được tạo hình để có ít nhất một ngăn chứa bên trong, được bao bọc bởi màng tan trong nước. Như vậy, có ít nhất một ngăn chứa chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng. Màng hòa tan trong nước được đóng kín sao cho chế phẩm giặt tẩy không bị rò rỉ ra ngoài trong quá trình bảo quản. Tuy nhiên, sau khi cho chúng vào nước, màng hòa tan trong nước sẽ được hòa tan và giải phóng các chất bên trong thành dung dịch giặt tẩy.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Một chất giặt tẩy lỏng được pha chế theo công thức sau:

Thành phần	% trọng lượng
Đơn phân propylen glycol	2,2
Triethanoamin	1,5
Chất hoạt động bề mặt khác với AEC	11,6
Axit xitric	2,0
CaCl ₂ dihydrat	0,2
NaCl	0,2
Tinopal CBS-X (fluorescer BASF)	0,3
Natri hydroxit	Đến pH = 8,4
Alkyl ete carboxylat (AEC)	Xem văn bản
Nước	Cân bằng

Các chất hoạt động bề mặt khác với AEC là alkyl benzen sulfonat mạch thẳng (LAS), natri lauryl ete sulfat (SLES) với 3 mol etoxyl hóa, và một (NI) không ion, một rượu mạch thẳng có 12 đến 15 nguyên tử cacbon với 7 mol etoxyl hóa. Những tỷ lệ của 3 được đưa ra trong bảng các kết quả dưới đây. Các công thức chế phẩm đã được thực hiện với sự có và không có lượng thêm vào 4% trọng

lượng của Alkyl Ete Carboxylat (AEC). AEC được sử dụng có 10 mol etoxylale hóa và một chuỗi oleyl alkyl.

Chế phẩm này được sử dụng để giặt tẩy tám mẫu kiểm định vết bẩn EMPA 117, có kích thước 5 x 5cm (vết máu/sữa/vết mực trên polycotton) trong một máy kiểm định giặt giữ (tergotometer) được đặt ở tốc độ 200 vòng/phút. Một lần giặt tẩy trong 60 phút với 800ml nước có độ cứng 26° theo thang độ cứng của Pháp, ở nhiệt độ phòng (293K), với tỉ lệ chế phẩm trong dung dịch giặt là 2,3g/L. Để mô phỏng đặc tính đất dầu (7,5 g) của một miếng vải dính đất SBL2004 (ví dụ Warwick Equest) được cắt thành 4 mảnh bằng nhau và được cho vào dung dịch giặt tẩy.

Sau khi hoàn tất chu trình giặt, các miếng vải kiểm định được giữ trong 400ml nước sạch, được lấy ra, làm khô và đo màu trên máy đo độ phản xạ và được biểu thị theo R460, mà đó chính là tỉ lệ % mức độ phản xạ ở phổ ánh sáng 460nm (không bao gồm bước sóng UV).

Độ chênh lệch trị số R460 càng lớn giữa vải được giặt và vải đối chứng, thì mức độ làm sạch vải càng cao.

Theo đó, giá trị độ chênh lệch $\Delta R460$ được tính toán như sau:

$$R460 = L(\text{AEC}) - L(\text{đối chứng})$$

Giá trị $\Delta R460$ càng lớn thì hiệu quả của chế phẩm càng tăng với sự tham gia của Alkyl Ete Carboxylat (AEC). Giới hạn độ tin cậy 95% trên 8 mảnh EMPA 117 riêng biệt đã được tính toán.

Các kết quả được trình bày dưới đây:

	LAS	NI	SLES	$\Delta R460$	95%
Mẫu đối chứng A	40	10	50	4,2	0,5
Mẫu đối chứng B	38	25	38	4,4	0,3
Mẫu sáng chế 1	50	0	50	9,5	0,7

Mẫu sáng chế 2	45	10	45	8,3	0,4
----------------	----	----	----	-----	-----

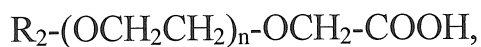
Mẫu đối chứng A được xem là phản ánh một cách rõ ràng tình trạng công nghệ trước đây WO 2016/180552 (ví dụ 1) và DE 10 2013 218 614A (ví dụ B), mà chúng tiết lộ các mẫu chế phẩm có tỷ lệ trọng lượng của LAS:NI:SLES tương ứng là 4:1:5 (với WO 2016/180552) và 4:2:5 (với DE 10 2013 218 614A).

Các công thức chế phẩm sáng chế, bao gồm chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và loại alkyl benzen sulfonat mạch thẳng ở tỉ lệ trọng lượng nhất định, đi kèm với lượng thấp tối thiểu chất hoạt động bề mặt không ion cho thấy lợi ích lớn hơn nhiều từ việc bổ sung AEC.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng có nước có độ pH là từ 7 đến 11 chứa:

- (i) từ 5 đến 25% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion rượu ete sulfat và chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa rượu ete sulfat và alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là từ 0,6 đến 1;
- (ii) từ 2 đến 6% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt anion axit alkyl ete carboxylic có cấu trúc sau đây:



trong đó:

R_2 được chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 16 đến 18 nguyên tử cacbon, n được chọn trong khoảng từ 10 đến 20, và tỷ lệ trọng lượng giữa axit alkyl ete carboxylic với (các chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + chất hoạt động bề mặt alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 1;

(iii) ít nhất 60% trọng lượng là nước;

(iv) lên tới 4% trọng lượng là chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt không ion rượu etoxyl hóa với (chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + chất hoạt động bề mặt alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 0,2; và,

(v) từ 0 đến 1% trọng lượng là hóa chất chứa phospho.

2. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo điểm 1, trong đó chế phẩm tùy ý bao gồm thêm chất hoạt động bề mặt anion, trong đó tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt thêm vào và (chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + chất hoạt động bề mặt alkyl ete sulfat) là từ 0 đến 0,2, tốt hơn là từ 0 đến 0,1, tốt hơn nữa là từ 0,01 đến 0,2 và tốt nhất là từ 0,01 đến 0,1.

3. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỉ lệ trọng lượng giữa axit alkyl ete carboxylic với (chất hoạt động bề mặt alkyl benzen sulfonat mạch thẳng + chất hoạt động bề mặt alkyl ete sulfat) là từ 0,1 đến 0,6 và tốt nhất là từ 0,2 đến 0,5.
4. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó alkyl ete sulfat là chất hoạt động bề mặt anion lauryl ete sulfat và có chỉ số mol trung bình từ 2,5 đến 3,5 độ etoxyl hóa.
5. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, có độ pH từ 7 đến 10.
6. Phương pháp xử lý đồ vải dệt gia dụng, phương pháp này bao gồm các bước:
- xử lý đồ vải dệt với dung dịch nước của chế phẩm giặt tẩy như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên có nồng độ từ 1 g/L; và,
 - để dung dịch nước giặt tẩy nói trên tiếp tục duy trì tiếp xúc với đồ vải dệt trong khoảng thời gian từ 10 phút đến 2 ngày, sau đó giữ và làm khô đồ vải dệt.