



(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)



1-0038980

(51)⁷ C11D 1/06; C11D 11/00; C11D 1/62

(13) B

(21) 1-2019-01544

(22) 25/09/2017

(86) PCT/EP2017/074236 25/09/2017

(87) WO2018/060139 05/04/2018

(30) 16190945.2 27/09/2016 EP

(45) 26/02/2024 431

(43) 25/06/2019 375A

(73) UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

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

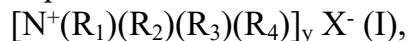
(72) BATCHELOR Stephen Norman (GB); BIRD Jayne Michelle (GB); GRAINGER David Stephen (GB).

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

(54) PHƯƠNG PHÁP TẮY GIẶT GIA DỤNG

(57) Phương pháp giặt gồm các bước tiếp nối sau:

(i) khuấy trộn quần áo vải trong dung dịch chứa nước từ 0,5 đến 10g/L chất xả dưỡng, trong đó chất xả dưỡng chứa từ 1 đến 25% trọng lượng hợp chất amoni bậc bốn trong bước (i) hợp chất amoni bậc bốn có công thức chung (I):



trong đó

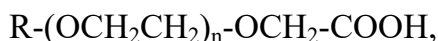
R₁, R₂, R₃ và R₄, được chọn độc lập từ nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tùy chọn chứa một dị thể hoặc este hoặc nhóm amit; trong đó ít nhất một trong số R₁, R₂, R₃ và R₄ được chọn từ nhóm hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon.

X là anion; và,

y là hóa trị của X;

(ii) làm khô quần áo vải;

(iii) trộn quần áo vải trong dung dịch chứa nước từ 0,5 đến 10g/L chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 5 đến 40% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt anion cung cấp từ 0,02 đến 1g/L axit alkyl ete cacboxylic hoặc muối carboxylat của nó có cấu trúc sau:



trong đó R là chuỗi alkyl có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon bão hòa hoặc không bão hòa đơn, ưu tiên hơn cả là từ 10 đến 20; và,

(iv) theo tùy chọn có thể được xử lý bước nữa với chất xả dưỡng và làm khô vải.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất phương pháp làm sạch quần áo trong lĩnh vực tẩy giặt gia dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa chất hoạt động bề mặt anion để làm sạch quần áo là phổ biến.

Chất giữ xả được điều chế theo công thức chứa hợp chất amoni bậc bốn có ít nhất một chuỗi alkyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon dành cho việc làm mềm quần áo là phổ biến.

WO2013/087286 (Unilever) bộc lộ các chất lỏng được điều chế theo công thức chứa axit cacboxylic ete alkyl, betain, chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt không ion để đem lại hiệu quả làm mềm.

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

EP0154380 bộc lộ chất tẩy giặt chứa hoạt chất tẩy giặt, chất phụ gia, tổ hợp polyphosphat với zeolit làm tác nhân chelat hóa và, nếu cần, có thêm các phụ gia phổ biến khác, trong đó hiệu ứng chelat hóa của tổ hợp polyphosphat-zeolit được tăng cường bởi axit etecacboxylic có công thức $RO-(C_2H_4O)_x-CH_2COOM$ hoặc $R-CO-NH-(C_2H_4O)_x-CH_2COOM$, trong đó R là gốc 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 một cation được phép dùng trong chất tẩy rửa, axit polyete cacboxylic nói trên có mặt với một lượng từ 0,3 đến 10 phần trăm, ưu tiên là từ 0,3 đến 5 phần trăm, dựa trên toàn bộ chế phẩm.

US3741911 bộc lộ chế phẩm tẩy giặt, ưu tiên là không có phosphat, điều chế dùng các chất phụ gia thông thường, theo tùy chọn có thể chứa cả tác nhân chelat hóa hữu cơ, và chứa hệ giọt tự chứa axit cacboxylic polyoxyalkylen alkyl-

aryl hoặc alkyl và chất tẩy giặt không ion làm hệ 15 hoạt chất. Hệ giọt tự thích hợp với việc giặt giữ đồ vải dệt và để sử dụng trong máy rửa bát đĩa tự động.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Có một nhu cầu tăng cường việc làm sạch trong các phương pháp giặt có kết hợp chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa chất hoạt động bề mặt anion và chất xả dưỡng chứa hợp chất amoni bậc bốn.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng việc sử dụng chất xả dưỡng chứa hợp chất amoni bậc bốn kết hợp với chất tẩy giặt chính có chứa alkyl ete carboxylat đem lại hiệu quả làm sạch được cải thiện.

Theo một khía cạnh, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp giặt, phương pháp giặt này gồm các bước tuần tự như sau:

(i) khuấy trộn quần áo dệt trong dung dịch chứa nước từ 0,5 đến 10g/L chất xả dưỡng, trong đó chất xả dưỡng chứa từ 1 đến 25% trọng lượng, ưu tiên là 3 đến 15% trọng lượng hợp chất amoni bậc bốn trong bước (i) hợp chất amoni bậc bốn này có công thức chung (I):



trong đó

R_1 , R_2 , R_3 và R_4 , được chọn độc lập với nhau từ nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, theo tùy chọn có thể chứa nguyên tử khác loại hoặc este hoặc nhóm amit; trong đó ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon.

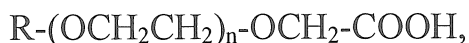
X là anion; và,

y là hóa trị của X;

(ii) làm khô quần áo dệt;

(iii) khuấy trộn quần áo dệt trong dung dịch chứa nước với từ 0,5 đến 10g/L chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 5 đến 40% theo trọng lượng, ưu tiên là 10 đến 20% theo trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt anion được cung cấp từ 0,02 đến 1g/L, ưu tiên là từ

0,04 đến 0,4g/L axit alkyl ete cacboxylic hoặc muối carboxylat của nó có cấu trúc sau:



trong đó R là chuỗi alkyl có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon bão hòa hoặc không bão hòa đơn, ưu tiên là R được chọn từ nhóm bao gồm: lauryl; stearyl; và, chuỗi oleyl alkyl và n lớn hơn 4, ưu tiên hơn là từ 5 đến 20, ưu tiên hơn cả là từ 10 đến 20; và,

(iv) theo tùy chọn có thể lại được xử lý bước nữa với chất xả dưỡng và làm khô vải.

Các bước xử lý (i) và (iii) ưu tiên là kéo dài từ 5 đến 120 phút mỗi bước.

Phần trăm trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion được tính như muối natri.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong đó 'một' được sử dụng để chỉ một loại thành phần, điều này có thể tương đương với một hoặc một hoặc nhiều thành phần (nghĩa là một thành phần duy nhất, hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều thành phần). Ví dụ 5 đến 40% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion có thể có nghĩa là một chất hoạt động bề mặt anion đơn hoặc hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt anion.

Chất xả dưỡng

Trong bước (i) hợp chất amoni bậc bốn có công thức chung (I):



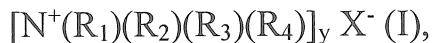
trong đó

R_1 , R_2 , R_3 và R_4 , được chọn độc lập từ nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tùy chọn chứa một nguyên tử khác loại hoặc este hoặc nhóm amit; trong đó ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon.

X là anion; và,

y là hóa trị của X;

Ưu tiên là, hợp chất amoni bậc bốn có công thức chung (I):



trong đó

R_1 , R_2 , R_3 và R_4 , được chọn độc lập từ nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tùy chọn chứa một nguyên tử khác loại hoặc este hoặc nhóm amit; trong đó ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon, ưu tiên là có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Ưu tiên là, các nhóm hydrocacbon là các chuỗi alkyl mạch thẳng đã bão hòa hoặc không bão hòa đơn.

X là anion; hoặc ví dụ halit, chẳng hạn như Cl hoặc Br, sulfat, alkyl sulfat, nitrat hoặc axetat;

y là hóa trị của X;

Các ví dụ được ưu tiên của các hợp chất amoni bậc bốn là:

TET: Di(tallowcacboxyetyl)hydroxyetyl metyl amoni metylsulfat;

TEO : Di(oleocacboxyetyl)hydroxyetyl metyl amoni metylsulfat;

TES : Distearyl hydroxyetyl metyl amoni metylsulfat;

TEHT : Di(tallow-cacboxyetyl được hydro hóa)hydroxyetyl metyl amoni metylsulfat;

TEP : Di(palmiticcacboxyetyl)hydroxyetyl metyl amoni metylsulfat;

DEEDMAC : Dimethylbis[2-[(1-oxooctadecyl)oxy]etyl]amoni clorua; và

DHT : Di tallowdimethylamoni clorua được hydro hóa.

TEAQ : metyl bis-[etyl (tallowoyl)]- 2-hydroxyetyl amoni metyl sulfat

Ưu tiên là, chất xả dưỡng có độ pH nhỏ hơn 7. Ưu tiên hơn là, chất xả dưỡng có độ pH từ 3 đến 6,5.

Ưu tiên là, độ pH của dung dịch chứa nước của bước (i) nhỏ hơn 7, ưu tiên hơn là từ pH 3 đến 6,5. Độ pH khi sử dụng được cung cấp bởi chất xả dưỡng điều chế theo công thức. Độ pH khi sử dụng có thể được đo bằng cách đo lường dung dịch chứa nước của chất xả dưỡng với định liều lượng ở mức 1g/L.

Ưu tiên là, chất xả dưỡng sử dụng trong bước (i) chứa tối đa 1% chất hoạt động bề mặt anion. Ưu tiên hơn là, chất xả dưỡng không chứa chất hoạt động bề mặt anion.

Ưu tiên là, chất xả dưỡng sử dụng trong bước (i) chứa tối đa 1% chất hoạt động bề mặt anion. Ưu tiên hơn là, chất xả dưỡng không chứa chất hoạt động bề mặt anion.

Chất tẩy giặt chính

Chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức có thể ở dạng bột, chất lỏng hoặc gel.

Ưu tiên là, chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức là chất tẩy giặt không phosphat, tức là chứa ít hơn 1% trọng lượng phosphat. Trong lĩnh vực, thuật ngữ 'phosphat' bao gồm các phân tử diphosphat, triphosphat và phosphonat.

Ưu tiên là, độ pH của dung dịch chứa nước của bước (iii) là từ pH 7 đến 11. Độ pH trong sử dụng này được cung cấp bởi chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức. Độ pH trong sử dụng này có thể được đo bằng cách đo dung dịch chứa nước của chất tẩy giặt chính với lượng 1g/L.

Chất tẩy giặt dạng bột được điều chế theo công thức chủ yếu điều chế từ cacbonat, tức là % trọng lượng natri cacbonat lớn hơn tổng % trọng lượng của các chất phụ gia có mặt khác, ưu tiên là nồng độ % trọng lượng của chất phụ gia khác là ít hơn 30%, ưu tiên hơn là ít hơn 15% của nồng độ % trọng lượng natri cacbonat. Ưu tiên là, bột được tạo độ pH từ 9,5 đến 11. Ưu tiên là, chất tẩy giặt dạng lỏng cho độ pH trong sử dụng từ 7 đến 9.

Ưu tiên là, chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức là chất tẩy giặt dạng bột.

Ưu tiên là, chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức được sử dụng trong bước (iii) chứa tối đa 1% hợp chất amoni bậc bốn. Ưu tiên hơn là, chất tẩy giặt chính không chứa hợp chất amoni bậc bốn.

Chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức có thể có mặt trong bao rượu polyvinyl để dễ dàng phân tán.

Chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức có thể chứa chất hoạt động bề mặt không ion, ưu tiên là phần trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt

không ion/anion là từ 0 đến 0,3, ưu tiên là 0 đến 0,15, ưu tiên hơn cả là từ 0 đến 0,12.

Ưu tiên là, chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng enzym subtilisin proteaza, ưu tiên là từ 0,005 đến 0,05% trọng lượng.

Axit Cacboxylic Ete Alkyl

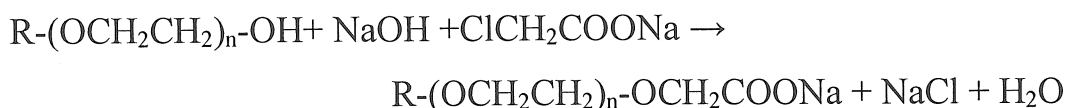
Axit alkyl ete Cacboxylic có dạng: $R-(OCH_2CH_2)_n-OCH_2-COOH$, trong đó R là chuỗi alkyl bão hòa hoặc không bão hòa đơn và ưu tiên là n lớn hơn 4, ưu tiên là chọn từ 5 đến 20, ưu tiên hơn cả là từ 10 đến 20, thậm chí ưu tiên hơn nữa là từ 15 đến 20.

Axit alkyl ete Cacboxylic có thể được sử dụng như một dạng muối ví dụ muối natri, hoặc muối amin. Vì vậy, để tránh sự nghi ngờ, trong đó dạng axit của axit alkyl cacboxylic ete được nêu ra, hoặc được mô tả, nó cũng được dự định bao gồm muối carboxylat của dạng axit.

Ưu tiên là, chuỗi alkyl được chọn từ: oleyl, Palmitoleyl, $CH_3(CH_2)_9-$; $CH_3(CH_2)_{10}-$; $CH_3(CH_2)_{11}-$; $CH_3(CH_2)_{12}-$; $CH_3(CH_2)_{13}-$; $CH_3(CH_2)_{14}-$; $CH_3(CH_2)_{15}-$; $CH_3(CH_2)_{16}-$; và, $CH_3(CH_2)_{17}-$. Ưu tiên hơn là, $CH_3(CH_2)_{11}-$; $CH_3(CH_2)_{17}-$ và oleyl; ưu tiên hơn cả là $CH_3(CH_2)_{17}-$ và oleyl.

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

Axit alkyl ete cacboxylic 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.

Đối với dạng bột, chất phân tán axit alkyl ete cacboxylic ưu tiên là được thêm vào hỗn hợp bột trước việc nghiền của bột tẩy giặt. Ngoài ra, nó cũng có thể được nghiền riêng và cho vào sau hoặc phun lên bột đã hoàn chỉnh.

Chất hoạt động bề mặt

Chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa chất hoạt động bề mặt tích anion (trong đó bao gồm một hỗn hợp của chất này). Các alkyl carboxylat ete được bao gồm dưới dạng chất hoạt động bề mặt tích anion.

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), sulfat hữu cơ và sulfat 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 sulfat, đặc biệt là các chất thu được từ sulfat hóa có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon rượu bậc cao, được sản xuất từ, ví dụ như, mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali có từ 9 đến 20 nguyên tử cacbon benzen sulfonat, cụ thể là natri bậc hai mạch thẳng có từ 10 đến 15 nguyên tử cacbon benzen sulfonat; và natri alkyl glyxeryl ete sulfat, 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.

Ưu tiên là, chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat; xà phòng; alkyl (ưu tiên là metyl) este sulfonat, và các hỗn hợp của chúng.

Các chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên hơn cả là được lựa chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; xà phòng; alkyl ete sulfat và hỗn hợp của chúng. Ưu tiên là, alkyl ete sulfat là một n-alkyl ete sulfat có từ 12 đến 14 nguyên tử cacbon với trung bình từ 1 đến 3EO đơn vị (etoxylat). Natri lauryl ete sulfat được đặc biệt ưu tiên (SLES). Ưu tiên là, alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là natri có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon sulfonat alkyl benzen. Ưu tiên là, alkyl sulfat là natri mạch thẳng hoặc mạch nhánh natri có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon sulfat alkyl. Natri dodexyl sulfat được đặc biệt ưu tiên, (SDS, còn được biết đến là alkyl sulfat bậc một). Ưu tiên là, xà phòng là axit béo bão hòa có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon, ưu tiên là chúng có mặt ở mức độ nhỏ hơn 3% trọng lượng chất được điều chế theo công thức.

Trong chất tẩy giặt dạng bột điều chế từ cacbonat, được ưu tiên trong chế phẩm nếu LAS là chất hoạt động bề mặt anion chủ yếu. Ưu tiên là, >80% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion có mặt là LAS.

Trong chất tẩy giặt dạng lỏng, ưu tiên nếu >70% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ LAS và SLES.

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 có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh bậc một hoặc bậc hai với etylen oxit.

Ưu tiên là, chất hoạt động bề mặt không ion là chất hoạt động bề mặt không ion được etoxylat alkyl hóa và là rượu bậc một có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon, ưu tiên hơn cả là rượu bậc một có từ 12 đến 16 nguyên tử cacbon, với sự etoxylat hóa trung bình của 7EO đến 9EO đơn vị.

Proteaza

Enzym Subtilisin 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 proteaza subtilisin là thành viên của nhóm subtilaza của proteaza serin.

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 serin phụ theo Siezen et al., Protein Engng. 4 (1991) 719-737 và Siezen et al., Protein Science 6 (1997) 501 -523. Serin proteaza là một nhóm phụ 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. 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, W01 1/036263, W01 1/036264, đặc biệt là các biến thể có sự thể 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').

Ưu tiên hơn cả là, subtilisin thu được từ trực khuẩn gibsonii hoặc trực khuẩn Lentus.

Cách dùng proteaza cung cấp làm sạch tăng cường khi kết hợp với phương pháp.

Đối với dạng bột, việc chứa proteaza enzym ưu tiên là được nghiền và trộn lẫn sau va bột. Ưu tiên là, hạt enzym có kích thước hạt nhỏ hơn 2mm, như được xác định sử dụng phân tích qua sàng. Ưu tiên hơn cả là, hạt enzym 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™

Đối với dạng bột, chất phân tán axit alkyl ete cacboxylic ưu tiên là được thêm vào hỗn hợp bột trước việc nghiền của bột tẩy giặt. Ngoài ra, nó cũng có thể được nghiền riêng và cho vào sau hoặc phun lên bột đã hoàn chỉnh.

Chất phụ gia hoặc chất tạo phức

Ưu tiên là, sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức chứa chất phụ gia hoặc chất tạo phức. Chất phụ gia có thể được chọn từ 1) các chất phụ gia cô lập canxi, 2) các chất tạo kết tủa, 3) các chất trao đổi ion canxi và 4) hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về các chất phụ gia cô lập canxi bao gồm polyphosphat kim loại kiềm, như natri tripolyphosphat và phụ gia cô lập hữu cơ, ví dụ như axit etylen diamin tetra-axetic.

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

Ví dụ về các chất phụ gia trao đổi ion canxi bao gồm các loại tinh thể không hòa tan trong nước hoặc nhôm silicat không kết tinh, 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 EP-A-0.384.070.

Sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức cũng có thể chứa từ 0 đến 65% chất phụ gia hoặc chất tạo phức như axit etylendiamintetraaxetic, axit diethylentriamin-pentaaxetic, axit alkyl- hoặc alkenylsuccinic, axit nitrilotriaxetic hoặc các chất phụ gia khác được đề cập dưới đây. Nhiều chất phụ gia cũng là chất ổn định tẩy trắng nhờ khả năng phức hợp các ion kim loại.

Zeolit và cacbonat (bao gồm bicarbonat và sesquicarbonat) là các chất phụ gia được ưu tiên cho các chất tẩy giặt dạng bột.

Chất giặt chính được điều chế theo công thức có thể chứa chất phụ gia như nhôm silicat tinh thể, ưu tiên là nhôm silicat kim loại kiềm, ưu tiên hơn là natri nhôm silicat. Chất thường có mặt ở nồng độ ít hơn 5% trọng lượng. Nhôm silicat là các chất có công thức chung:



trong đó M là cation hóa trị một, ưu tiên là natri. Các chất này chứa một số 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 SiO₂ theo 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.

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

Việc phun khô chất tẩy giặt dạng bột được ưu tiên.

Chất huỳnh quang

Ưu tiên là, sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức chứa chất huỳnh quang (chất làm trắng quang học). Các chất huỳnh quang được biết đến và nhiều chất huỳnh quang như vậy có bán trên thị trường. 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, ưu tiên hơn 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-sulfonic axit, 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-naptol[1,2-d]triazol, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilin-6- (N metyl-N-2 hydroxyetyl) amin 1,3,5-triazin-2-YL)] amin} xtinben-2-2' disulfonat, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilin-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amin} xtinben-2-2' disulfonat, và dinatri 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl.

Được ưu tiên nếu dung dịch chứa nước tẩy giặt chính trong phương pháp có mặt chất huỳnh quang. Khi chất huỳnh quang có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp, ưu tiên là trong khoảng từ 0,0001 g/l đến 0,1 g/l, ưu tiên hơn là từ 0,001 đến 0,02 g/l.

Hương liệu

Ưu tiên là, chất xả dưỡng và sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức đều chứa hương liệu. Ưu tiên là, hương liệu nằm trong khoảng từ 0,001 đến 3% theo trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 0,1 đến 1% theo 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 chất được điều chế theo công thức. Trong các chế phẩm theo sáng chế này, các thành phần hương liệu khác nhau dự kiến sẽ có từ bốn trở lên, ưu tiên là từ năm trở lên, ưu tiên hơn là từ sáu trở lên hoặc thậm chí là từ bảy thành phần hương liệu trở lên. Hương liệu đóng nang có thể được sử dụng.

Ưu tiên là, trong hỗn hợp hương liệu có từ 15 đến 25% theo 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, 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 thể hiện tác dụng làm sạch và làm trắng của sáng chế.

Polyme

Sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức có thể chứa một hoặc nhiều polyme khác. Ví dụ như cacboxymetylxenluloza, polyetylenimin được etoxylat hóa (EPEI), polymeric este của axit dicarboxylic thơm, poly (etylen glycol), poly (rượu vinyl), polycarboxylat như polyacrylat, copolyme axit maleic/acrylic và copolyme axit lauryl metacrylat/acrylic. Ưu tiên là, EPEI là một polyetylen bazơ (không phản ứng) có 400 đến 1200 trọng lượng phân tử mà đã được ethoxyl hóa với tương đương 10 đến 30 mol etylen oxit trên mỗi N-H trong bazơ polyetylen imin (không phản ứng).

Các Enzym khác

Một hoặc nhiều enzym khác được ưu tiên có trong sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức của sáng chế và khi thực hiện phương pháp của sáng chế.

Ưu tiên là, hàm lượng của mỗi enzym khác trong sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức theo sáng chế là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng protein.

Ưu tiên là, enzym khác được chọn từ: amylaza, mannanaza, lipaza; và, xenlulaza, ưu tiên hơn cả 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 chất giặt chính được điều chế theo công thức có thể được làm 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

Ưu tiên là, thuốc nhuộm tạo bóng có mặt trong sản phẩm giặt chính, điều chế theo công thức ở nồng độ 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).

Ưu tiên 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 L mol⁻¹ cm⁻¹, ưu tiên là trên 10000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Thuốc nhuộm có màu xanh hoặc tím.

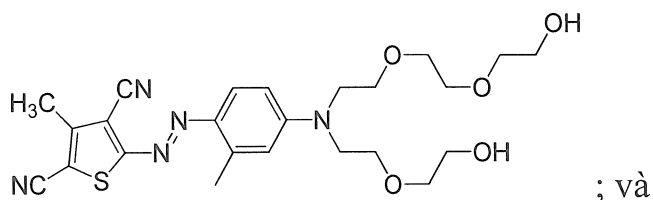
Chất nhuộm màu bóng được ưu tiên là azo, azin, antraquinon, và triphenylmetan.

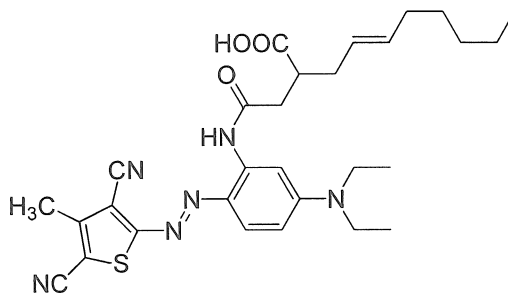
Ưu tiên là, thuốc nhuộm azo, anthraquinon, phthalocyanin và triphenylmetan chứa một lưới tích anion hoặc không tích điện. Ưu tiên là, chất nhuộm azin chứa một lưới tích anion hoặc cation.

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, ưu tiên hơn là từ 250 đến 320, ưu tiên hơn cả là từ 250 đến 280. Vải màu trắng được sử dụng trong thử nghiệm này là tấm vải bông dệt đã được tẩy trắng chưa làm bóng.

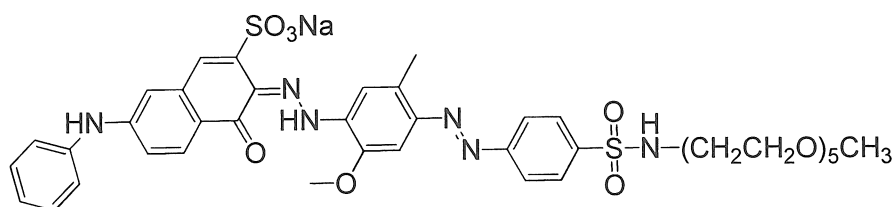
Các thuốc nhuộm tạo bóng đã được thảo luận trong WO2005/003274, WO2006/032327 (Unilever), WO 2006/032397 (Unilever), WO2006/045275 (Unilever), WO06/027086 (Unilever), WO 2008/017570 (Unilever), WO 2008/141880 (Unilever), WO2009/132870 (Unilever), WO 2009/141173 (Unilever), WO 2010/099997 (Unilever),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

Ưu tiên là, thuốc nhuộm mono-azo chứa một vòng dị vòng và ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm thiophen. Thuốc nhuộm mono-azo được ưu tiên alkoxy hóa và ưu tiên 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:

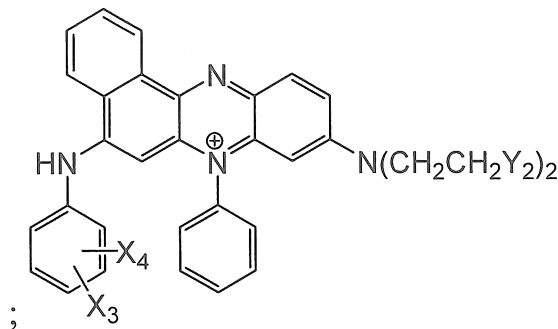




Ưu tiên là, thuốc nhuộm bis-azo là thuốc nhuộm bis-azo được sulfonat hóa. Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất bis-azo được sulfonat hóa là thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 7, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 9, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 11, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 26, thuốc nhuộm trực tiếp màu tím 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 alkoxyl hóa của chúng. Thuốc nhuộm bis-azo được alkoxyl hóa được thảo luận trong WO2012 / 054058 và WO2010/151906. Một ví dụ của thuốc nhuộm bis-azo được alkoxyl hóa là:



Ưu tiên 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, ưu tiên 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 loại và mức độ hiệu quả trong bất kỳ loại cụ thể nào. Như đã nêu ở trên, thuốc nhuộm bóng là thuốc nhuộm màu xanh hoặc màu tím.

Hỗn hợp chất nhuộm 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, ưu tiên là nếu chất tẩy giặt dạng bột được điều chế theo công thức từ cacbonat có mặt trong gói từ 0,5kg đến 5kg.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1:

Chất dạng bột được điều chế theo công thức sau đây:

Thành phần	% trọng lượng
Natri LAS	8,0

Natri silicat	7,1
Soda khan nhẹ	22,9
Natri sulfat	59,4
Sokalan CP5 (BASF)	0,4
Natri Cacboxy metyl xenluloza	0,1
Chất huỳnh quang (Tinopal CBSx của BASF)	0,02
Hơi ẩm	phần còn lại

Chất xả dưỡng điều chế theo công thức sau đây đã được sản xuất:

Thành phần	% trọng lượng
metyl bis-[etyl (tallowoyl)]- 2-hydroxyetyl amoni metyl sulfat	11,7
1M HCl	0,01
Nước và thành phần phụ bao gồm cả chất phá bọt và hương liệu	phần còn lại

Tám miếng bông dệt kim trắng, 5 x 5cm, được khuấy trộn trong 800ml của 26 nước cứng Pháp ở 25°C trong 1 giờ trong máy áp kế (200rpm), điều này cung cấp vải kiểm soát. Tám miếng bông dệt kim trắng, 5 x 5cm, được khuấy trộn trong 800ml của 26 nước cứng Pháp ở 25°C chứa 0,8 g/L chất xả dưỡng điều chế theo công thức ở 25°C trong 1 giờ trong máy áp kế (200 rpm), điều này cung cấp vải được xử lý bằng chất xả dưỡng. Sau đó, vải được để khô trong không khí trong 24 giờ.

Chất tẩy giặt dạng bột được sử dụng ở mức 2g/L để rửa tám miếng bông dệt kim trắng kiểm soát, 5 x 5cm, trong 800ml của 26 nước cứng Pháp ở 25°C trong 1 giờ trong máy áp kế (200rpm). 0,04g/L của 100% muối than nén (Alfa

Aesur) đã được thêm vào nước rửa, bên cạnh 1/3 tấm/L của tấm bị bẩn SBL2004 được cắt thành 20 mảnh bằng nhau. Điều này mô phỏng vết bẩn dầu trong việc rửa và lắng đọng hạt có gốc cacbon. Sau khi rửa, các mẫu được tráng qua 400 ml của 26 nước cứng Pháp và được làm khô trong không khí. Màu của vải được đo bằng phản xạ kế và thể hiện bằng các giá trị CIE $L^*a^*b^*$. Thí nghiệm được lặp lại với việc sử dụng vải được xử lý bằng chất xả dưỡng. Toàn bộ thí nghiệm sau đó được lặp lại nhưng có việc bổ sung 0,2g/L alkyl ete carboxylat (oleyl, 10EO) vào dung dịch giặt chính.

Các kết quả được đưa ra trong bảng dưới đây

	Giũ xả được xử lý bằng Nước		Giũ xả được xử lý bằng Chất xả dưỡng	
	L^*	95%	L^*	95%
Đối chứng cho giặt chính	73,6	0,4	71,5	0,4
Giặt chính với alkyl ete carboxylat	77,2	0,4	81,0	0,3

Trong quần áo giặt chính đối chứng, quần áo được xử lý bằng chất xả dưỡng đã bẩn hơn ($L^* = 71,5$) so với quần áo đối chứng ($L^* = 73,6$). Tuy nhiên, trong giặt chính với quần áo đã được giặt bằng alkyl ete carboxylat, quần áo được xử lý bằng chất xả dưỡng sạch hơn ($L^* = 81,0$) so với đối chứng ($L^* = 77,2$).

Việc xử lý bằng chất xả dưỡng sau đó giặt chính bằng alkyl ete carboxylat mang lại hiệu quả làm sạch tốt nhất, bằng chứng là giá trị L^* lớn nhất (81,0).

Ví dụ 2

Thí nghiệm của ví dụ 1 đã được lặp lại. Trong thí nghiệm, không có bước xả trước được tiến hành. Vải được giặt trong chất dạng bột được điều chế theo công thức thêm hoặc bỏ đi việc thêm 0,2g/L alkyl ete carboxylat (oleyl, 10EO) vào dung dịch giặt và với chất dạng bột được điều chế theo công thức và chất xả

duỡng được thêm vào dung dịch giặt một lần nữa thêm hoặc bớt đi việc thêm 0,2g/L alkyl ete carboxylat (oleyl, 10EO).

Các kết quả được thể hiện trong bảng dưới đây

	L*	95%
Đối chứng chất tẩy giặt chính	73,3	0,3
Chất tẩy giặt chính với alkyl ete carboxylat	76,6	0,5
Chất tẩy giặt chính & đối chứng chất xả duỡng	74,5	0,3
Chất tẩy giặt chính & chất xả duỡng với alkyl ete carboxylat	77,2	0,3

Đối với chỉ việc sử dụng chất tẩy giặt chính, có sự tương tự với kết quả của thí nghiệm 1 và thử nghiệm 2, với các giá trị L* là 73,6 và 73,3 nằm trong khoảng tin cậy 95%.

Điều này cũng đúng với chất tẩy giặt chính với alkyl ete carboxylat, với L* lần lượt là 77,2 và 76,6 cho thí nghiệm 1 và thí nghiệm 2, một lần nữa với khoảng tin cậy 95%. Trong khi chất tẩy giặt chính và chất xả duỡng được sử dụng cùng nhau trong phương pháp mà kết hợp chất xả duỡng với hợp chất amoni bậc bốn và chất tẩy giặt trong cùng một bước, L* là 74,5 và tăng đến 77,2 khi thêm tiếp alkyl ete carboxylat. Lợi ích của alkyl ete carboxylat đối với chất tẩy giặt chính là $76,6 - 73,3 = 3,3$ và đối với chất tẩy giặt chính với chất xả duỡng trong cùng bước $77,2 - 74,5 = 2,7$. Không có thêm lợi thế nào cho việc sử dụng alkyl ete carboxylat trong phương pháp kết hợp chất tẩy giặt chính và chất xả duỡng trong cùng một bước. Điều này là trái với ví dụ 1, trong đó hiệu quả gia tăng có thể thấy được khi chất xả duỡng và chất tẩy giặt chính được sử dụng lần lượt.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp giặt gồm các bước tiếp nối sau:

(i) khuấy trộn quần áo vải trong dung dịch chứa nước từ 0,5 đến 10g/L chất xả dưỡng, trong đó chất xả dưỡng chứa từ 1 đến 25% theo trọng lượng hợp chất amoni bậc bốn trong bước (i) hợp chất amoni bậc bốn có công thức chung (I):



trong đó

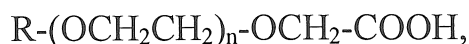
R_1 , R_2 , R_3 và R_4 , được chọn độc lập từ nhóm hydrocacbon có từ 1 đến 30 nguyên tử cacbon, tùy chọn chứa dị thể hoặc este hoặc nhóm amit; trong đó ít nhất một trong số R_1 , R_2 , R_3 và R_4 được chọn từ nhóm hydrocacbon có từ 10 đến 20 nguyên tử cacbon.

X là anion; và,

y là hóa trị của X;

(ii) làm khô quần áo vải;

(iii) trộn quần áo vải trong dung dịch chứa nước từ 0,5 đến 10g/L chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 5 đến 40% theo trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion, chất hoạt động bề mặt anion cung cấp từ 0,02 đến 1g/L axit alkyl ete cacboxylic hoặc muối carboxylat của nó có cấu trúc sau:



trong đó R là chuỗi alkyl có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon bão hòa hoặc không bão hòa đơn, n là lớn hơn 4, ưu tiên hơn cả là từ 10 đến 20; và,

(iv) theo tùy chọn có thể được xử lý bước nữa với chất xả dưỡng và làm khô vải;

trong đó trong bước (iii) chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức có tỷ lệ trọng lượng chất hoạt động bề mặt không ion/chất hoạt động bề mặt anion từ 0 đến 0,3.

2. Phương pháp giặt theo điểm 1, trong đó trong bước (iii), từ 0,04 đến 0,4g/L axit alkyl ete cacboxylic hoặc muối carboxylat của chúng có mặt.
3. Phương pháp giặt theo điểm 1 hoặc 2, trong đó R được chọn từ nhóm bao gồm: lauryl; stearyl; và, chuỗi oleyl alkyl và n được chọn từ 5 đến 20.
4. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (i) từ 3 đến 15% trọng lượng hợp chất amoni bậc bốn có mặt.
5. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (iii), chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 10 đến 20% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion.
6. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (iii) chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa ít hơn 1% trọng lượng phosphat.
7. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (iii) chất hoạt động bề mặt anion, trừ axit alkyl ete cacboxylic hoặc muối carboxylat của chúng, được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; xà phòng; alkyl ete sulfat; và, hỗn hợp của chúng.
8. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong bước (iii), chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức chứa từ 0,002 đến 0,2% trọng lượng enzym subtilisin proteaza.
9. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó độ pH của dung dịch chứa nước trong bước (i) nhỏ hơn 7, ưu tiên là từ pH 3 đến 6,5, trong đó độ pH sử dụng được cung cấp bằng chất xả dưỡng.

10. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó độ pH của dung dịch chứa nước trong bước (iii) là từ pH 7 đến 11, trong đó độ pH sử dụng được cung cấp bằng chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức.

11. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xả dưỡng được sử dụng trong bước (i) chứa tối đa 1% chất hoạt động bề mặt anion, ưu tiên là chất xả dưỡng không có chất hoạt động bề mặt anion.

12. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xả dưỡng được sử dụng trong bước (i) chứa tối đa 1% chất hoạt động bề mặt không ion, ưu tiên là chất xả dưỡng không chứa chất hoạt động bề mặt không ion.

13. Phương pháp giặt theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất tẩy giặt chính được điều chế theo công thức được sử dụng trong bước (iii) chứa tối đa 1% hợp chất amoni bậc bốn, ưu tiên là chất tẩy giặt chính không chứa các hợp chất amoni bậc bốn.