



(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)



1-0045239

(51)⁷ C11D 1/37; C11D 1/29; C11D 1/34; (13) B
C11D 1/52; C11D 3/50; C11D 3/00;
C11D 3/37; C11D 3/386; C11D 3/42;
C11D 1/06; C11D 1/83

(21) 1-2020-00137

(22) 04/07/2018

(86) PCT/EP2018/068089 04/07/2018

(87) WO2019/008035 A1 10/01/2019

(30) 17180337.2 07/07/2017 EP

(45) 25/04/2025 445

(43) 27/07/2020 388A

(71) UNILEVER GLOBAL IP LIMITED (GB)

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

(72) BATCHELOR Stephen Norman (GB); BREFFA Catherine (FR); DIEDERICHS Jan (DE); MUTCH Kevin James (GB); ROMANSKI Steffen (DE); SCHAEFER Carsten (DE).

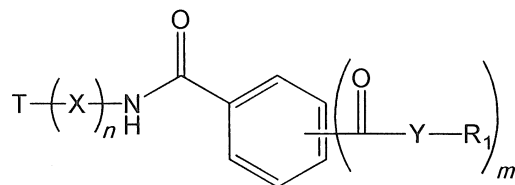
(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) CHẾ PHẨM GIẶT TẮY VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐỒ VẢI DỆT

(21) 1-2020-00137

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm giặt tẩy chứa:

i) từ 0,2 đến 20% trọng lượng chất phân tán được alkoxy hóa có cấu trúc sau:



trong đó:

X được chọn từ: etoxy; và các hỗn hợp của các nhóm etoxy và propoxy, trong đó số lượng nhóm etoxy lớn hơn số lượng nhóm propoxy, và trong đó n là từ 6 đến 70;

m được chọn từ: 2 và 3;

R₁ được chọn từ: các nhóm alkyl C₁₂ đến C₂₀ không tích điện; nhóm aryl không tích điện; và, các nhóm alkyl-aryl không tích điện trong đó nhóm alkyl của alkyl-aryl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh bão hòa có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

T được chọn từ: H; CH₃; SO₃⁻; CH₂COO⁻; PO₃²⁻; C₂H₅; n-propyl, i-propyl; n-butyl; t-butyl; và, sulfosuxin;

Y được chọn từ O và NH;

(ii) từ 0 đến 50% trọng lượng chất hoạt động bề mặt, không phải là chất phân tán được alkoxy hóa; và

(iii) thành phần hoạt chất được chọn từ một hoặc nhiều loại sau: từ 0,001 đến 3% trọng lượng hương liệu; từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng chất huỳnh quang; và, từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng của enzyme; và đối với phương pháp xử lý đồ vải dệt trong nước bao gồm xử lý đồ vải dệt bằng dung dịch nước chứa chất phân tán được alkoxy 1 hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này liên quan đến chế phẩm giặt tẩy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng ít nước hơn trong việc giặt quần áo ở quy mô gia đình luôn được mong muốn. Điều này có thể đạt được bằng cách giảm số lần giũ xả nước được thực hiện sau lần giặt đầu tiên. Giảm số lần giũ xả làm tăng sự tái lắng đọng chất bẩn bị loại bỏ trong quá trình giặt, do đó về tổng thể làm giảm độ sạch. Vấn đề trở nên trầm trọng hơn bởi sự hiện diện của bã nhờn của con người trên quần áo và trong dung dịch giặt, tác động làm gia tăng sự lắng đọng của chất bẩn trong khi giặt. Cần có các chất phân tán được cải thiện để ngăn chặn sự lắng đọng của chất bẩn có trong dung dịch giặt lên đồ vải. Các thành phần như vậy ưu tiên là chất phân hủy sinh học và tăng cường khả năng loại bỏ vết bẩn.

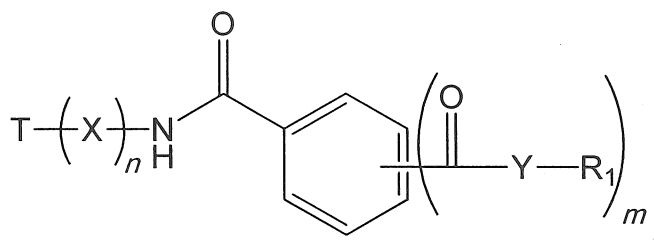
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Cần có các công nghệ để giảm lắng đọng và tăng cường khả năng làm sạch của các sản phẩm giặt ở quy mô gia đình.

Chúng tôi đã phát hiện ra rằng các chất phân tán được alkoxyl hóa (AD) được chọn lựa khi được tích hợp vào các chất tẩy giặt giúp tăng cường độ trắng và độ sáng của quần áo trong quá trình giặt ở quy mô gia đình.

Ở khía cạnh đầu tiên, mục đích của sáng chế này là cung cấp chế phẩm giặt tẩy chứa:

(i) từ 0,2 đến 20% trọng lượng, ưu tiên là 0,5 đến 12% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là 1 đến 10% trọng lượng, chất phân tán được alkoxyl hóa của cấu trúc sau:



trong đó:

X được chọn từ: etoxy; và các hỗn hợp của các nhóm etoxy và propoxy, trong đó số lượng nhóm etoxy nhiều hơn số lượng nhóm propoxy, và trong đó n nằm trong khoảng từ 6 đến 70;

m được chọn từ: 2 và 3;

R₁ được chọn từ: các chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon, , nhóm aryl không tích điện; và, các nhóm alkyl-aryl không tích điện trong đó nhóm alkyl của alkyl-aryl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh bão hòa có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

T được chọn từ: H; CH₃; SO₃⁻; CH₂COO⁻; PO₃²⁻; C₂H₅; n-propyl, i-propyl; n-butyl; t-butyl; và, sulfosuxinat;

Y được chọn từ O và NH;

(ii) chất hoạt động bề mặt, không phải là chất phân tán được alkoxy hóa, với hàm lượng từ 0 đến 50% trọng lượng; và,

(iii) hoạt chất được chọn từ một hoặc nhiều loại sau: hương liệu với hàm lượng từ 0,001 đến 3% trọng lượng; chất huỳnh quang với hàm lượng từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng; và, enzyme với hàm lượng từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng.

Ưu tiên là R₁ được chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon; và benzyl và phenyletyl trong cấu trúc phân tán được alkoxy hóa.

Ưu tiên hơn cả là R₁ được chọn từ các chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon.

Ưu tiên hơn cả là T không phải là H trong cấu trúc phân tán được alkoxy hóa.

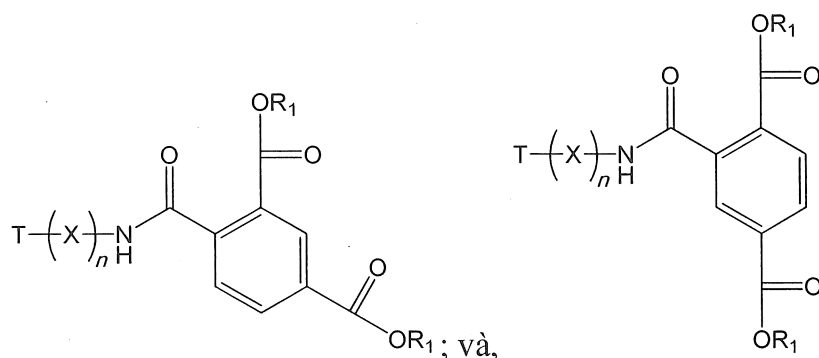
Ưu tiên là X là etoxy trong cấu trúc phân tán được alkoxy hóa.

Ưu tiên là n, số mol trung bình của các nhóm alkoxy là từ 6 đến 40, ưu tiên là từ 9 đến 30, ưu tiên hơn cả là từ 10 đến 20 trong cấu trúc phân tán được alkoxy hóa.

Ưu tiên là T là CH₃ trong cấu trúc phân tán được alkoxy hóa.

Ưu tiên là Y là O.

Ưu tiên là chất phân tán được alkoxy hóa được chọn từ:



Ưu tiên chế phẩm giặt tẩy chứa chất hoạt động bề mặt, không phải là chất phân tán được alkoxy hóa, với hàm lượng từ 4 đến 40% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 4 đến 35% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 6 đến 30% trọng lượng.

Ưu tiên là chất hoạt động bề mặt, không phải là chất phân tán được alkoxy hóa, chứa chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion.

Ưu tiên hơn là tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion so với chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3. Điều này có nghĩa là chất hoạt động bề mặt không ion có thể có mặt (hoặc có thể vắng mặt nếu tỷ lệ trọng lượng bằng 0), nhưng nếu có chất hoạt động bề mặt không ion, thì tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion ưu tiên là tối đa 30% tổng trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion + chất hoạt động bề mặt không ion, trong đó chất phân tán được alkoxy hóa không được coi là chất hoạt động bề mặt như được xác định ở đây.

Ưu tiên là chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat; alkyl ete cacboxylat; và các hỗn hợp của chúng.

Nếu có chất hoạt động bề mặt không ion, thì ưu tiên là chất hoạt động bề mặt không ion là rượu etoxylat, ưu tiên hơn là rượu etoxylat có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon có trung bình 3-10 mol oxit etylen, ưu tiên hơn cả là rượu etoxylat có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon có trung bình 5-9 mol oxit etylen.

Chế phẩm giặt tẩy ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng chứa nước. Ưu tiên là độ pH của chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng chứa nước là từ 6 đến 8,5, ưu tiên hơn là từ 6,5 đến 7,5, thậm chí ưu tiên hơn nữa là từ 6,8 đến 7,2, ưu tiên hơn cả là 7,0.

Ưu tiên là thành phần hoạt chất là enzym và bao gồm một hoặc nhiều chất sau: proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxydaza, lyaza pectat, và mananaza, hoặc các hỗn hợp của chúng. Ưu tiên hơn là enzym là proteaza, ưu tiên hơn cả là proteaza serin họ subtilaza.

Ở khía cạnh thứ hai, mục đích của sáng chế là cung cấp phương pháp xử lý đồ vải dệt ở quy mô gia đình, phương pháp bao gồm các bước:

(i) xử lý đồ vải dệt bằng dung dịch nước của chất phân tán được alkoxyl hóa như được xác định theo khía cạnh đầu tiên của sáng chế;

dung dịch nước chứa từ 10 ppm đến 5000 ppm, ưu tiên là từ 100 ppm đến 1000 ppm, chất phân tán được alkoxyl hóa như được xác định ở đây; và, từ 0 đến 6 g/L, ưu tiên là từ 0,5 đến 6 g/L, ưu tiên hơn là từ 1 đến 5 g/L của chất hoạt động bề mặt, không phải là chất phân tán được alkoxyl hóa; và,

(ii) theo tùy chọn xả và sấy đồ vải dệt;

trong phương pháp này, một hoặc nhiều hoạt chất thành phần được chọn từ hương liệu, chất huỳnh quang và enzym có mặt trong dung dịch nước của chất phân tán được alkoxyl hóa,

trong đó nếu có, nồng độ của hương liệu trong dung dịch nước là từ 0,1 đến 100 ppm; ưu tiên là từ 1 đến 10ppm.

trong đó nếu có, nồng độ của chất huỳnh quang trong dung dịch nước là từ 0,0001 g/l đến 0,1 g/L, ưu tiên là từ 0,001 đến 0,02 g/L; và,

trong đó nếu có, nồng độ enzym trong dung dịch nước là từ 0,01 đến 10ppm, ưu tiên là 0,05 đến 1ppm.

Trong các khía cạnh phương pháp của sáng chế, chất hoạt động bề mặt được sử dụng ưu tiên giống như được ưu tiên cho các khía cạnh chế phẩm của sáng chế.

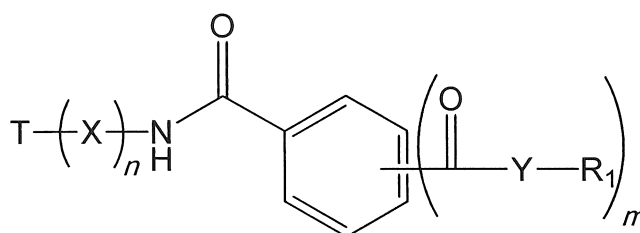
Phương pháp trong quy mô gia đình ưu tiên được thực hiện ở máy giặt quy mô gia đình hoặc giặt bằng tay. Nhiệt độ của nước giặt ưu tiên là từ 285 đến 335 độ Kelvin.

Đồ vải dệt ưu tiên là mặt hàng quần áo, đồ trải giường hoặc trải bàn đã qua sử dụng. Các mặt hàng được ưu tiên của quần áo là đồ sợi bông như áo sơ mi, quần dài, đồ lót và áo len.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất phân tán được alkoxyl hóa

Chất phân tán được alkoxyl hóa có cấu trúc sau: -



trong đó:

X được chọn từ: etoxy; và các hỗn hợp của các nhóm etoxy và propoxy trong đó số lượng nhóm etoxy nhiều hơn số lượng các nhóm propoxy và trong đó n là từ 6 đến 70;

T được chọn từ: H; CH₃; SO₃⁻; CH₂COO⁻; PO₃²⁻; C₂H₅; n-propyl, i-propyl; n-butyl; t-butyl; và, sulfosuxinat; ưu tiên là T không phải là H, ưu tiên hơn cả là T là CH₃.

Giá trị m được chọn từ 2 và 3, và ưu tiên là 2.

Chất phân tán được alkoxyl hóa ưu tiên là được tạo thành như một sản phẩm phản ứng của anhydrit trimellitic hoặc pyromellitic dianhydrit với polyete có dạng T-(X)n-NH₂ và rượu có dạng R₁-OH, trong đó R₁ được chọn từ: chuỗi alkyl có

từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon mạch nhánh và mạch thẳng, nhóm aryl không tích điện; và, các nhóm alkyl-aryl không tích điện trong đó nhóm alkyl của alkyl-aryl là mạch thẳng hoặc mạch nhánh bão hòa có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon.

Vòng benzen có thể còn được thay thế tiếp bằng các nhóm hữu cơ không tích điện, ví dụ metyl, etyl, metoxy, etoxy, Cl, NO₂. Khi ArOH là một loại rượu thơm, ví dụ phenol có thể được sử dụng trong phản ứng. Ưu tiên là anhydrit trimetitic hoặc anhydrit pyrometallitic được phản ứng với polyete T-(X) n-NH₂, sau đó là R₁-OH. Ưu tiên là anhydrit trimetitic hoặc anhydrit pyrometallitic được phản ứng với 1 mol tương đương với polyete, T-(X) n-NH₂, sau đó là R₁-OH.

Giá trị n là số mol trung bình của các nhóm alkoxyl. Giá trị của n có thể được đo bằng NMR. Giá trị của n là từ 6 đến 70, ưu tiên là 6 đến 40, ưu tiên hơn là 9 đến 30. Thật vậy, giá trị của n có thể là 9, 10, 11, 12, 13, 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29 hoặc 30. Ưu tiên hơn cả là giá trị của n có thể từ 10 đến 20.

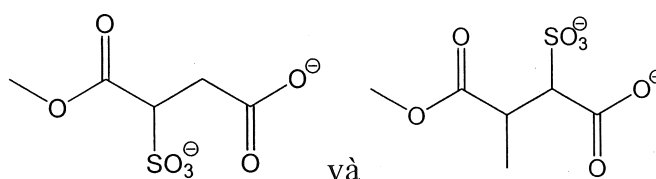
X được chọn từ OCH₂CH₂ (etoxy) và OCH(CH₃)CH₂ (propoxy) và các hỗn hợp của chúng, trong đó nếu là các hỗn hợp, thì số lượng nhóm etoxy nhiều hơn số lượng nhóm propoxy. Nếu X bao gồm các nhóm propoxy thì ưu tiên là tỷ lệ mol của etoxy/propoxy lớn hơn 2, tốt hơn nữa là lớn hơn 5.

Nếu X là các hỗn hợp của các nhóm etoxy và propoxy, thì chúng có thể phân phối theo khối, xen kẽ, định kỳ và/hoặc ngẫu nhiên.

Ưu tiên là X bao gồm ít nhất một mol nhóm propoxy và tỷ lệ mol của etoxy/propoxy lớn hơn 5.

Trong bối cảnh của sáng chế, chất phân tán được alkoxyl hóa không được coi là chất hoạt động bề mặt và không đóng góp số lượng cho chất hoạt động bề mặt như được định nghĩa ở đây.

Sulfosuxinat có cấu trúc:



Chất phân tán được alkoxyl hóa ngăn chặn sự lắng đọng của đất có trong dung dịch giặt lên vải. Chất phân tán được alkoxyl hóa cũng có thể làm tăng loại bỏ vết bẩn.

Thành phần hoạt chất

Chế phẩm giặt tẩy chứa thành phần hoạt chất được chọn từ một hoặc nhiều loại sau: hương liệu với hàm lượng từ 0,001 đến 3% trọng lượng; chất huỳnh quang với hàm lượng từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng; và, enzym với hàm lượng từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng.

Enzym dự tính bao gồm proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxydaza, lyaza pectat, và mananaza, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Ưu tiên là enzym được chọn từ: proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza và lipaza, hoặc các hỗn hợp của chúng. Ưu tiên là enzym là proteaza, ưu tiên hơn là proteaza serin họ subtilaza.

Các hương liệu và các chất huỳnh quang được ưu tiên được mô tả trong tài liệu này.

Chất hoạt động bề mặt

Trong bối cảnh của sáng chế, chất phân tán được alkoxyl hóa không được coi là chất hoạt động bề mặt và không đóng góp số lượng cho chất hoạt động bề mặt như được định nghĩa ở đây.

Chế phẩm giặt có thể chứa chất hoạt động bề mặt anion và không ion (bao gồm các hỗn hợp giống nhau).

Chất hoạt động bề mặt có mặt ở mức từ 0 đến 50% trọng lượng. Điều này có nghĩa là chất hoạt động bề mặt không cần phải có mặt, nhưng nó được ưu tiên là có mặt.

Các chế phẩm giặt tẩy được ưu tiên chứa chất hoạt động bề mặt với hàm lượng từ 4 đến 40% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 4 đến 35% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 6 đến 30% trọng lượng.

Ưu tiên là chất hoạt động bề mặt chứa các chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion.

Các chất hoạt động bề mặt không ion và anion thích hợp có thể được chọn từ các chất hoạt động bề mặt được mô tả trong "Surface Active Agents" Vol. 1, bởi Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 của Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, trong phiên bản hiện tại của "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" được xuất bản bởi Manufacturing Confectioners Company hoặc trong "Tenside - Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981 hoặc trong Anionic Surfactants: Organic Chemistry do Helmut W. Stache biên soạn (Marcel Dekker 1996).

Các hợp chất tẩy rửa anion thích hợp có thể được sử dụng thường là muối kim loại kiềm hòa tan trong nước của sulfat hữu cơ và sulfonat có gốc alkyl có từ khoảng 8 đến khoảng 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ alkyl được sử dụng để bao gồm phần alkyl của các gốc alkyl bậc cao.

Ví dụ về các hợp chất giặt tẩy anion tổng hợp thích hợp là natri và kali alkyl sulfat, đặc biệt là các hợp chất thu được bằng cách sunfat hóa các rượu từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon bậc cao, được sản xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, axit alkyl ete cacboxylic; natri và kali alkyl benzen sulfonat có từ 9 đến 20 nguyên tử cacbon, đặc biệt là natri sulfonat thứ cấp mạch thẳng có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon; và natri alkyl glyceryl 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 có nguồn gốc từ petroleum.

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

Các chất hoạt động bề mặt anion được ưu tiên hơn được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat và các hỗn hợp của chúng. Ưu tiên là alkyl ete sulfat là 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 sulfonat alkyl benzen mạch thẳng là natri sulfonat alkyl benzen có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon. Ưu tiên là các sulfat alkyl là natri alkyl sulfat có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon mạch thẳng hoặc mạch

nhánh. Natri dodecyl sulfat được đặc biệt ưu tiên, (SDS, còn được gọi là alkyl sulfat chính).

Ưu tiên là có mặt hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt anion, ví dụ như alkyl benzen sulfonat mạch thẳng cùng với alkyl ete sulfat.

Ưu tiên hơn cả là chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat; và các hỗn hợp của chúng.

Chế phẩm có thể chứa các chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion.

Ưu tiên là tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion với chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3. Điều này có nghĩa là chất hoạt động bề mặt không ion có thể có mặt (hoặc có thể vắng mặt nếu tỷ lệ trọng lượng bằng 0), nhưng nếu chất hoạt động bề mặt không ion có mặt, thì tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion ưu tiên tối đa là 30% tổng trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion + chất hoạt động bề mặt không ion.

Các hợp chất tẩy rửa không ion thích hợp có thể được sử dụng bao gồm, đặc biệt 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 oxit etylen độc lập hoặc cùng với oxit propylen. Các hợp chất tẩy rửa không ion cụ thể là các sản phẩm ngưng tụ của rượu béosơ cấp hoặc thứ cấp hoặc mạch nhánh có từ 8 đến 10 nguyên tử cacbon với oxit etylen.

Nếu có chất hoạt động bề mặt không ion, thì ưu tiên hơn cả là chất hoạt động bề mặt không ion là rượu etoxylat, ưu tiên hơn là rượu etoxylat có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon có trung bình 3-10 mol oxit etylen, ưu tiên hơn cả là rượu etoxylat có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon có trung bình 5-9 mol oxit etylen.

Ưu tiên là các chất hoạt động bề mặt được sử dụng đã bão hòa.

Cũng có thể áp dụng là các chất hoạt động bề mặt như được bộc lộ trong EP-A-328 177 (Unilever), cho thấy khả năng kháng muối, các chất hoạt động bề mặt alkyl polyglycosit được bộc lộ trong EP-A-070 074 và alkyl monoglycosit.

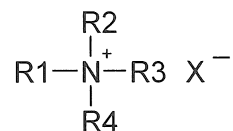
Hợp chất cation

Chất hoạt động bề mặt có thể chứa chất hoạt động bề mặt cation.

Được ưu tiên hơn cả là các hợp chất amoni bậc bốn.

Sẽ thuận lợi nếu hợp chất amoni bậc bốn là hợp chất amoni bậc bốn có ít nhất một chuỗi alkyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon.

Được ưu tiên nếu hợp chất amoni bậc bốn có công thức sau:



trong đó R¹ là chuỗi alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon; R², R³ và R⁴ được chọn độc lập từ chuỗi alkyl từ 11 đến 4 nguyên tử cacbon và X⁻ là anion tương thích. Hợp chất được ưu tiên của loại này là hợp chất amonicetyl trimetyl ammoni bromua bậc bốn.

Loại nguyên liệu thứ hai được sử dụng với sáng chế là amoni bậc bốn của cấu trúc trên, trong đó R¹ và R² được chọn độc lập từ chuỗi alkyl hoặc alkenyl có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon; R³ và R⁴ được chọn độc lập từ chuỗi alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon và X⁻ là anion tương thích.

Chế phẩm có chứa silicon theo tùy chọn.

Hương liệu

Một hoặc nhiều loại hương liệu có thể có mặt như toàn bộ hoặc một phần của thành phần hoạt chất của chế phẩm giặt tẩy.

Chế phẩm ưu tiên là chứa hương liệu. Hương liệu ưu tiên là có mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,001 đến 3% trọng lượng, ưu tiên hơn là 0,05 đến 0,5% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là 0,1 đến 1% trọng lượng. Nhiều ví dụ phù hợp về hương liệu được cung cấp trong CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, được xuất bản bởi CFTA Publications and OPD 1993 Chemicals Buyers Directory ấn bản lần thứ 80, xuất bản bởi Schnell Publishing Co.

Ưu tiên là hương liệu bao gồm ít nhất một hương (hợp chất) từ: alpha-isometyl ionon, benzyl salicylat; citronellol; coumarin; hexyl cinamal; linalool; axit Pentanoic, 2-metyl-, etyl este; octanal; benzyl axetat; 1,6-octadien-3-ol, 3,7-

dimetyl-, 3-axetat; xyclohexanol, 2- (1,1-dimetyetyl)-, 1-axetat; delta-damascon; beta-ionon; verdyl axetat; dodecanal; aldehyd hexyl cinamic; cyclopentadecanolit; axit benzeneaxetic, este 2-phenylethyl; amyl salicylat; beta-caryophyllen; etyl undecylenat; geranyl anthranilat; alpha-iron; etyl benzoat beta-phenyl; alpa-santalol; cedrol; cedryl axetat; cedry format; cyclohexyl salicyat; gamma-dodecalacton; và, beta phenylethyl phenyl axetat.

Các thành phần hữu ích của hương liệu bao gồm các nguyên liệu có nguồn gốc tự nhiên và tổng hợp. Chúng bao gồm các hợp chất đơn và các hỗn hợp. Các ví dụ cụ thể về các thành phần như vậy có thể được tìm thấy trong tài liệu hiện tại, ví dụ, trong Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 bởi M. B. Jacobs, do Van Nostrand biên tập; hoặc Perfume and Flavor Chemicals by S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (Hoa Kỳ).

Thông thường, một lượng lớn các thành phần hương liệu có mặt trong công thức. Trong các chế phẩm của sáng chế này, các thành phần hương liệu khác nhau được dự kiến sẽ có từ bốn hoặc nhiều hơn, ưu tiên là từ năm hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là từ sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí là từ bảy hoặc nhiều hơn các thành phần hương liệu khác nhau.

Ưu tiên là, trong các hỗn hợp hương liệu có từ 15 đến 25% trọng lượng là nốt hương đầu. Các nốt hương đầu được định nghĩa bởi Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Nốt hương đầu được ưu tiên được chọn từ dầu cam quýt, linalola, linalyl axetat, hoa oải hương, dihydromyrcenol, oxit hoa hồng và cis-3-hexanol.

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

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

Hương đầu có thể được sử dụng để đưa ra lợi ích của sáng chế.

Một số hoặc tất cả các loại hương liệu có thể được đóng gói, các thành phần hương liệu điển hình có lợi cho việc đóng gói, bao gồm những loại có nhiệt độ sôi tương đối thấp, ưu tiên là những loại có nhiệt độ sôi dưới 300, ưu tiên hơn cả là 100-250 độ C. Cũng có lợi khi đóng gói các thành phần hương liệu có CLog P thấp (nghĩa là, những thành phần sẽ có xu hướng phân tách vào nước nhiều hơn), ưu tiên là có CLog P dưới 3,0. Những nguyên liệu này, có điểm sôi tương đối thấp và CLog P tương đối thấp đã được gọi là thành phần hương liệu "phân tán bị trễ" và bao gồm một hoặc nhiều nguyên liệu sau:

allyl caproat, amyl axetat, amyl propionat, aldehyt anisic, anisole, benzaldehyt, benzyl axetat, benzyl axeton, rượu benzyl, formyl benzen, benzyl iso valerat, benzyl propionat, beta gamma hexenol, gồm camphor, laevo carvon, d-carvon, rượu cinamic, formamat cinamyl, cis-jasmone, cis-3-hexenyl axetat, rượu cuminic, cyclal c, dimetyl benzyl carbinol, dimetyl benzyl carbinol axetat, etyl axetat, etyl axeto axetat, etyl amyl xeton, etyl benzoat, etyl butyrat, etyl hexyl xeton, etyl phenyl axetat, eucalyptol, eugenol, fenchyl axetat, flor axetat (tricyclo decenyl axetat), fruten (tricyclo decenyl propionat), geraniol, hexenol, hexenyl axetat, hexyl axetat, hexyl formyl, rượu hydratropic, hydroxycitronellal, indon, rượu isoamyl, iso menthon, isopulegyl axetat, isoquinolon, ligustral, linalool, oxit linalool, linalyl formyl, menthon, mentyl axetphenon, metyl amyl xeton, metyl anthranilat, metyl benzoat, metyl benyl axetat, metyl eugenol, metyl heptenon, metyl heptin cacbonat, metyl heptyl xeton, metyl hexyl xeton, metyl phenyl cacbinyl axetat, metyl salicylat, metyl-n-metyl anthranilat, nerol, octalacton, rượu octyl, p-cresol, ete metyl p-cresol, p-metoxi axetophenon, p-metyl axetophenon, phenoxy etanol, phenyl axetaldehyt, phenyl etyl axetat, rượu phenyl etyl, phenyl etyl dimetyl cacbinol, prenyl axetat, propyl bornat, pulegon, oxit hoa hồng, safrole, 4-terpinenol, alpha terpinenol, và/hoặc viridin. Thông thường, một lượng lớn các thành phần hương liệu có mặt trong chế phẩm. Thành phần hương liệu được dự tính rằng sẽ có bốn hoặc nhiều hơn, ưu tiên là năm hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn nữa là sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí bảy hoặc nhiều hơn các thành

phần hương liệu khác nhau từ danh sách các hương liệu phân tán bị trừ nêu trên có mặt trong hương liệu.

Một nhóm các hương liệu khác mà sáng chế này có thể áp dụng còn được gọi là các chất 'dầu thơm'. Các chất này chứa nhiều thành phần cũng được sử dụng trong hương liệu, bao gồm các thành phần của các loại tinh dầu cần thiết như Clary Sage, bạch đàn, cây phong lữ, hoa oải hương, chiết xuất vỏ nhục đậu khấu, dầu hoa cam, nhục đậu khấu, bạc hà, lá màu tím ngọt và cây nữ lang.

Ưu tiên là chế phẩm xử lý tẩy giặt không chứa chất tẩy trắng peroxy, ví dụ như natri percarbonat, natri perborat và peraxit.

Chất huỳnh quang

Một hoặc nhiều chất huỳnh quang có thể có mặt như toàn bộ hoặc một phần của thành phần hoạt chất của chế phẩm giặt tẩy.

Ưu tiên là, chế phẩm 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 các muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ các muối natri.

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-sulfonic axit Di-amin stinben, 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-sulfophenyl) - 2H-naphthol[1,2-d]triazol, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilin-6-(N metyl-N-2 hydroxyetyl) amin 1,3,5-triazin-2-yl)]amin} stinben-2-2 'disulfonat, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilin-6-morpholin-1,3,5-triazin-2-yl)]amin} stinben-2-2 'disulfonat, và dinatri 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl.

Ưu tiên là, tổng hàm lượng chất huỳnh quang hoặc các chất được sử dụng trong chế phẩm là từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng, ưu tiên nữa là từ 0,005 đến 2% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 0,05 đến 0,25% trọng lượng.

Dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này chứa chất huỳnh quang. 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.

Enzym

Các enzym có thể có mặt như toàn bộ hoặc một phần của thành phần hoạt chất của chế phẩm giặt tẩy.

Một hoặc nhiều enzym ưu tiên là có mặt trong chế phẩm giặt của sáng chế và khi thực hành phương pháp của sáng chế.

Nếu có, thì mức độ của từng loại enzym trong chế phẩm giặt là của sáng chế là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng.

Mức độ enzym có trong thành phần ưu tiên là liên quan đến mức độ enzym là protein tinh khiết.

Enzym dự tính bao gồm proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxydaza, lyaza pectat, và mananaza, hoặc các hỗn hợp của chúng.

Ưu tiên là enzym được chọn từ: proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza và lipaza.

Các lipaza thích hợp bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Biến đổi về mặt hoá học hoặc đột biến trong thiết kế protein cũng được bao gồm. Các ví dụ về lipaza hữu ích bao gồm lipaza từ *Humicola* (từ đồng nghĩa *Thermomyces*), ví dụ: từ *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) như mô tả trong EP 258 068 và EP 305 216 hoặc từ *H. insolens* như mô tả trong WO 96/13580, *Pseudomonas* lipaza, ví dụ như từ *P. alcaligenes* hoặc *P. pseudoalcaligenes* (EP 218 272), *P. cepacia* (EP 331 376), *P. stutzeri* (GB 1,372,034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. chủng SD 705 (WO 95/06720 và WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), trực khuẩn lipaza, ví dụ từ trực khuẩn *subtilis* (Dartois và các đồng sự (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), trực khuẩn *stearothermophilus* (JP 64/744992) hoặc trực khuẩn *pumilus* (WO 91/16422).

Các ví dụ khác là các biến thể lipaza như những mô tả trong WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 và WO 97/07202, và WO 00/60063.

Các enzym lipaza được ưu tiên có bán trên thị trường bao gồm Lipolase™ và Lipolase Ultra™, Lipex™ và Lipoclean TM (Novozymes A/S).

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của phospholipaza được phân loại như EC 3.1.1.4 và/hoặc EC 3.1.1.32. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ phospholipaza là enzym có hoạt tính đối với phospholipit.

Phospholipit, chẳng hạn như lecithin hoặc phosphatidylcholin, bao gồm glyxerol được este hóa với hai axit béo ở vị trí ngoài (sn-1) và vị trí giữa (sn-2) và được este hóa với axit phosphoric ở vị trí thứ ba; axit phosphoric, lần lượt, có thể được este hóa với amino-rượu. Phospholipaza là các enzym tham gia quá trình thủy phân của phospholipit. Một số loại phospholipaza hoạt tính có thể phân biệt, bao gồm phospholipaza A₁ và A₂ làm thủy phân một nhóm axyl béo (lần lượt ở vị trí sn-1 và sn-2) để tạo thành lysophospholipit; và lysophospholipaza (hoặc photpholipaza B) có thể làm thủy phân nhóm axyl béo còn lại trong lysophospholipit. Phospholipaza C và phospholipaza D (phosphodiesteraza) lần lượt giải phóng diaxyl glyxerol hoặc axit phosphatidic.

Các liên kết hydro hóa enzym proteaza trong peptit và protein, trong thành phần tẩy giặt, dẫn đến cải thiện khả năng loại bỏ protein hoặc peptit chứa các vết bẩn. Các ví dụ về họ proteaza thích hợp bao gồm aspartic proteaza; cystein proteaza; glutamic proteaza; aspirin peptit lyaza; serin proteaza và threonin proteaza. Các họ proteaza như vậy được mô tả trong cơ sở dữ liệu peptidaza MEROPS (<http://merops.sanger.ac.uk/>). Serin proteaza là được ưu tiên. Serin proteaza loại subtilaza được ưu tiên hơn. Thuật ngữ "subtilaza" dùng để chỉ một nhóm phụ của serin proteaza theo Siezen và các đồng sự, Protein Engng. 4 (1991) 719-737 và Siezen và các đồng sự Protein Science 6 (1997) 501 -523. Serin proteaza là một nhóm phụ của proteaza với đặc trưng là có serin tại vị trí hoạt

tính, mà tạo thành chất liên kết cộng hoá trị với chất nền. Các subtilaza có thể được chia thành 6 loại nhỏ, ví dụ như họ Subtilisin, họ Thermitaza, họ Proteinaza K, họ peptidaza Lantibiotic, họ Kexin và họ Pyrolysin.

Các ví dụ về các subtilaza có nguồn gốc từ trực khuẩn như trực khuẩn *lentus*, trực khuẩn *alkalophilus*, trực khuẩn *subtilis*, 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 hữu ích khác có thể là các proteaza được mô tả trong W092/175177, WO01/016285, WO02/026024 và WO02/016547. Các ví dụ về proteaza giống trypsin là trypsin (ví dụ có nguồn gốc từ lợn hoặc bò) và proteaza *Fusarium* được mô tả trong WO89/06270, W094/25583 và WO05/040372 và proteaza chymotrypsin có nguồn gốc từ *Cellumona* được mô tả trong WO05/052161 và WO05/052146.

Ưu tiên hơn cả là, proteaza là subtilisin (EC 3.4.21.62).

Các ví dụ về các subtilaza có nguồn gốc từ trực khuẩn như trực khuẩn *lentus*, trực khuẩn *alkalophilus*, trực khuẩn *subtilis*, 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 được mô tả trong WO89/06279 và proteaza PD138 được mô tả trong (WO93/18140). Ưu tiên là, subtilisin có nguồn gốc từ trực khuẩn, tốt hơn là trực khuẩn *lentus*, trực khuẩn *alkalophilus*, trực khuẩn *subtilis*, trực khuẩn *amyloliquefaciens*, trực khuẩn *pumilus* và trực khuẩn *gibsonii* như được mô tả trong US 6,312,936 B1, US 5,679,630, US 4,760,025, US7,262,042 và WO09/021867. Ưu tiên hơn cả là, subtilisin có nguồn gốc từ trực khuẩn *gibsonii* hoặc trực khuẩn *Lentus*.

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

Phương pháp của sáng chế có thể được thực hiện với sự có mặt của cutinaza được phân loại trong EC 3.1.1.74. Cutinaza được sử dụng theo sáng chế có thể có nguồn gốc bất kỳ. Ưu tiên là, cutinaza có nguồn gốc từ vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn, nấm hoặc có nguồn gốc từ nấm men.

Các amylaza thích hợp (alpha và/hoặc beta) bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Biến đổi về mặt hoá học hoặc đột biến trong thiết kế protein cũng được bao gồm. Amylasza bao gồm, ví dụ, alpha-amylaza thu được từ trực khuẩn, ví dụ như chủng đặc biệt của trực khuẩn licheniformis, được mô tả chi tiết hơn trong GB 1,296,839, hoặc các chủng trực khuẩn sp. được bộc lộ trong WO 95/026397 hoặc WO 00/060060. Amylaza 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.).

Các xenlulaza thích hợp bao gồm các chất có nguồn gốc từ vi khuẩn hoặc nấm. Biến đổi về mặt hoá học hoặc đột biến trong thiết kế protein cũng được bao gồm. Các xenlulaza thích hợp bao gồm xenlulaza từ các loại trực khuẩn, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, ví dụ: các xenlulaza nấm tạo ra từ Humicola insolens, Thielavia terrestris, Myceliophthora thermophila, và Fusarium oxysporum được bộc lộ trong US 4,435,307, US 5,648,263, US 5,691,178, US 5,776,757, WO 89/09259, WO 96/029397 và WO 98/012307. Các xenlulaza có bán trên thị trường bao gồm Celluzyme™, Carezyme™, Celluclean™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S),

Clazinase™ và Puradax HA™ (Genencor International Inc.) và KAC-500 (B)™ (Kao Corporation). Celluclean™ là được ưu tiên.

Các peroxidaza/oxidaza thích hợp bao gồm các chất có nguồn gốc từ thực vật, vi khuẩn hoặc nấm. Biến đổi về mặt hoá học hoặc đột biến trong thiết kế protein cũng được bao gồm. Ví dụ về peroxidaza hữu ích bao gồm peroxidaza từ *Coprinus*, ví dụ: từ *C. cinereus*, và các biến thể của chúng như được mô tả trong WO 93/24618, WO 95/10602, và WO 98/15257. Peroxidaza có bán trên thị trường bao gồm Guardzyme™ và Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Các enzym khác thích hợp để sử dụng được thảo luận trong WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 và WO2009/148983.

Dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp ưu tiên là có mặt enzym. Enzim ưu tiên là có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp với nồng độ trong khoảng từ 0,01 đến 10ppm, ưu tiên hơn là 0,05 đến 1ppm.

Chất ổn định enzym

Enzym bất kỳ có mặt trong chế phẩm đều 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 công thức như được mô tả trong ví dụ WO 92/19709 và WO 92/19708.

Hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch hoặc các chất tạo phức

Hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch có thể có mặt. Nếu có thì chúng thường được chọn từ 1) nguyên liệu cô lập canxi, 2) nguyên liệu kết tủa, 3) nguyên liệu trao đổi ion canxi và 4) các hỗn hợp của chúng.

Ví dụ về hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch cô lập canxi bao gồm polyphosphat kim loại kiềm, chẳng hạn như natri tripolyphosphat và chất cô lập hữu cơ, chẳng hạn như axit tetra-acetic etylen diamin.

Ví dụ về các hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch kết tủa bao gồm natri orthophotphat và natri cacbonat.

Ví dụ về hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch trao đổi ion canxi bao gồm các loại aluminosilic tinh thể không tan trong nước hoặc vô định hình, trong đó zeolit là đại diện nổi tiếng, ví dụ: zeolit A, zeolit B (còn được gọi là zeolit P), zeolit C, zeolit X, zeolit Y và cả loại P zeolit như được mô tả trong EP-A-0,384,070.

Chế phẩm này cũng có thể chứa 0-65% hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch hoặc chất tạo phức như axit etylendiamintetraaxetic, axit diethylentriamin-pentaaxetic, alkyl- hoặc axit alkenylsuccinic, nitrilotriaxetic hoặc các hoạt chất tăng cường hiệu quả tẩy sạch khác được đề cập dưới đây.

Ưu tiên là chế phẩm giặt tẩy là chế phẩm tẩy giặt không chứa photphat, tức là, chứa ít hơn 1% trọng lượng photphat.

Chế phẩm giặt tẩy ưu tiên là chất tẩy rửa dạng lỏng chứa nước.

Trong chất tẩy giặt dạng lỏng chứa nước, ưu tiên là mono propylen glycol có mặt với hàm lượng từ 1 đến 30% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 2 đến 18% trọng lượng.

Polyme

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

Các polyme có mặt để ngăn chặn sự lắng đọng của thuốc nhuộm có thể xảy ra, ví dụ poly(vinylpyrrolidon), poly(vinylpyridin-N-oxit) và poly(vinylimidazole).

Thuốc nhuộm màu

Các thuốc nhuộm được mô tả trong "Color Chemistry Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", (H Zollinger, Wiley VCH,

Zürich, 2003) và "Industrial Dyes Chemistry, Properties Applications".(K Hunger (ed), Wiley-VCH Weinheim 2003).

Ưu tiên là, thuốc nhuộm màu để 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 lớn hơn $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Thuốc nhuộm có màu xanh hoặc tím.

Ưu tiên là chế phẩm chứa thuốc nhuộm màu. Ưu tiên là thuốc nhuộm màu có mặt từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng của chế phẩm.

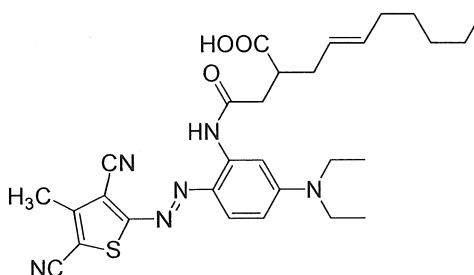
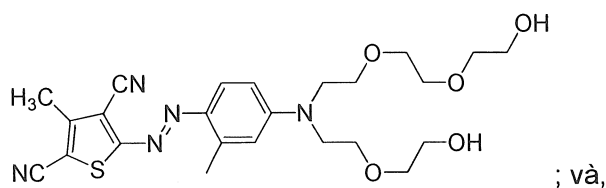
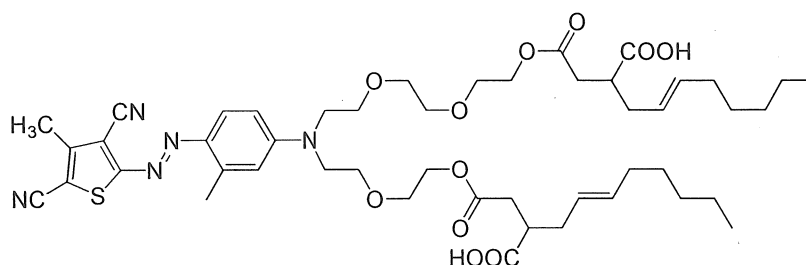
Thuốc nhuộm màu được ưu tiên là azo, azin, anthraquinon và triphenylmetan.

Thuốc nhuộm azo, anthraquinon, phthalocyanin và triphenylmetan ưu tiên hơn cả là mang điện tích anion rỗng hoặc không tích điện. Azin ưu tiên hơn cả là mang điện tích anion hoặc cation. Thuốc nhuộm màu xanh hoặc tím lắng đọng vào vải trong bước giặt hoặc xả của quy trình giặt cung cấp màu sắc có thể nhìn thấy cho vải. Về vấn đề này, thuốc nhuộm tạo ra màu xanh hoặc màu tím cho miếng vải trắng có góc màu từ 240 đến 345, tốt hơn nữa là 250 đến 320, ưu tiên hơn cả là 250 đến 280. Vải trắng được sử dụng trong thử nghiệm này là vải dệt thoi không tẩy trắng.

Thuốc nhuộm màu được thảo luận trong WO 2005/003274, WO 2006/032327 (Unilever), WO 2006/032397 (Unilever), WO 2006/045275 (Unilever), WO 2006/027086 (Unilever), WO 2008/017570 (Unilever), WO 2008/141880 (Unilever), WO 2009/132870 (Unilever), WO 2009/141173 (Unilever), WO 2010/099997 (Unilever), WO 2010/102861 (Unilever), WO 2010/148624 (Unilever), WO 2008/087497 (P&G), WO 2011/011799 (P&G), WO 2012/054820 (P&G), WO 2013/142495 (P&G) và WO 2013/151970 (P&G).

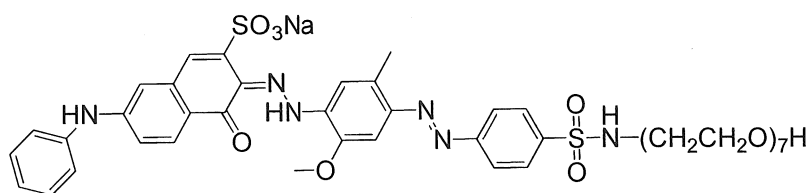
Thuốc nhuộm mono-azo ưu tiên hơn cả là chứa vòng dị vòng và ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm thiophen. Thuốc nhuộm mono-azo ưu tiên hơn cả là kiềm hóa và ưu tiên hơn cả là không tích điện hoặc tích điện anion ở pH = 7. Thuốc nhuộm thiophen kiềm hóa được thảo luận trong WO/2013/142495 và

WO/2008/087497. Các ví dụ ưa thích của thuốc nhuộm thiophen được hiển thị dưới đây:



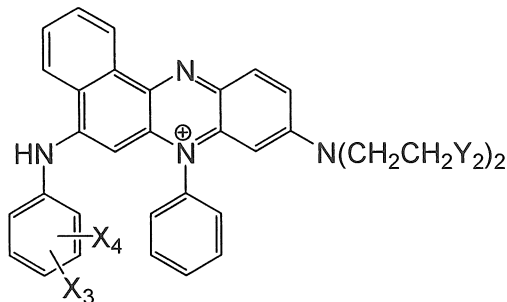
Thuốc nhuộm bis-azo ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm bis-azo sulfonat hóa. Các ví dụ được ưu tiên của các hợp chất bis-azo sulfonat hóa là tím trực tiếp 7, tím trực tiếp 9, tím trực tiếp 11, tím trực tiếp 26, tím trực tiếp 31, tím trực tiếp 35, tím trực tiếp 40, tím trực tiếp 41, tím trực tiếp 51, tím trực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

Ví dụ về thuốc nhuộm bis-azo được alkoxy hóa là:



Thuốc nhuộm thiophen có sẵn từ Milliken dưới tên thương mại của Liquitint Violet DD và Liquitint Violet ION.

Thuốc nhuộm azin tốt hơn là được lựa chọn từ thuốc nhuộm phenazin sulfonat hóa và thuốc nhuộm phenazin cation. Các ví dụ được ưu tiên là axit xanh 98, axit tím 50, thuốc nhuộm với CAS-No 72749-80-5, axit xanh 59 và thuốc nhuộm phenazin được 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;

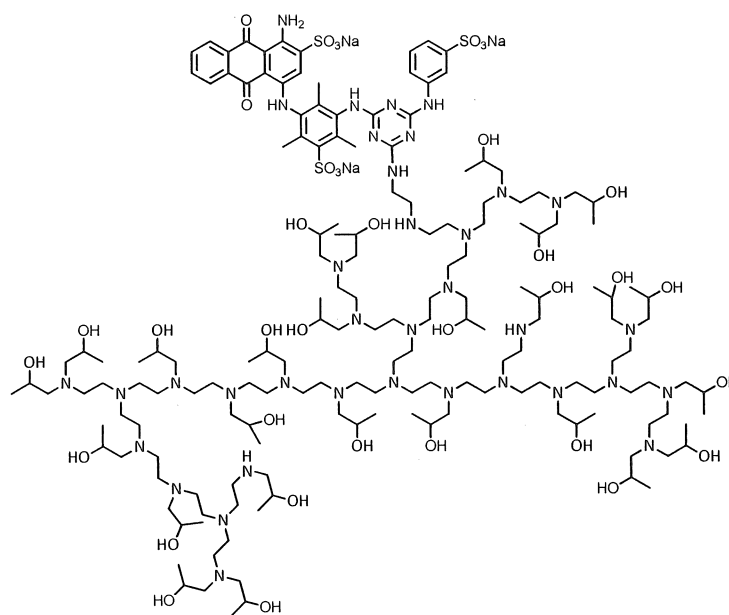
Y_2 được chọn từ: -OH; -OCH₂CH₂OH; -CH(OH)CH₂H; -OC(O)CH₃; và, C(O)OCH₃.

Thuốc nhuộm màu có mặt trong chế phẩm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng, tốt hơn là 0,001 đến 0,1% trọng lượng. Tùy thuộc vào bản chất của thuốc nhuộm màu, có các phạm vi được ưu tiên tùy thuộc vào hiệu quả của thuốc nhuộm màu phụ thuộc vào loại và hiệu quả cụ thể trong bất kỳ loại cụ thể nào. Như đã nêu ở trên thuốc nhuộm màu là thuốc nhuộm màu xanh hoặc tím.

Các hỗn hợp thuốc nhuộm màu có thể được sử dụng.

Thuốc nhuộm màu ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm anthraquinon màu xanh phản ứng liên kết cộng hóa trị với polyetylen alkoxy hóa. Các phản ứng oxy hóa ưu tiên hơn cả là được lựa chọn từ etoxylat hóa và propoxylat hóa, ưu tiên hơn cả là propoxylat hóa. Ưu tiên là từ 80 đến 95 mol% các nhóm N-H trong polyetylen được thay thế bằng các nhóm rượu iso-propyl bằng propoxylat hóa. Ưu tiên là polyetylen imin trước khi phản ứng với thuốc nhuộm và propoxylat hóa có trọng lượng phân tử từ 600 đến 1800.

Ví dụ về cấu trúc của anthraquinon phản ứng được ưu tiên liên kết cộng hóa trị với imin polyetylen propoxylat hóa là:



(Cấu trúc I).

Các nội dung vụn vặt khác

Trong đó các nhóm alkyl đủ dài để tạo thành chuỗi mạch nhánh hoặc tuần hoàn, các nhóm alkyl bao gồm các chuỗi alkyl mạch nhánh, tuần hoàn và mạch thẳng. Các nhóm alkyl ưu tiên hơn cả là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, ưu tiên hơn cả là mạch thẳng.

Từ không xác định "một" đc sử dụng ở đây có nghĩa là ít nhất một, hoặc một hoặc nhiều, trừ khi được chú thích khác.

Thử nghiệm

Các ví dụ dưới đây nhằm minh họa chi tiết cho sáng chế mà không giới hạn nó.

Axit trimellitic, anhydrit trimellitic, axit pyromellitic, phenoxyethanol, axit metansulfonic, pTsOH, Titanium isopropoxit, các hỗn hợp axit 4-Dodecylbenzenesulfonic của đồng phân và rượu benzyl được sử dụng khi mua từ Sigma Aldrich.

Rượu Lauryl myristyl và rượu cetearyl được sử dụng ở chất lượng kỹ thuật và khối lượng phân tử của chúng được xác định trước khi sử dụng bằng cách đo

giá trị hydroxyl (giá trị OH) và sau đó tính toán trọng lượng phân tử (theo hàm hydroxyl, hàm Giconuchsmolol). Trong trường hợp này, giá trị OH có thể được đo theo DIN 53540.

Số axit (giá trị axit) có thể được đo theo DIN EN ISO 2114.

Mức độ của sự alkoxyl hóa của methyl polyglykols đã sử dụng có thể được kiểm tra bằng phương pháp quang phổ NMR, ví dụ sử dụng phổ ^1H -NMR tương tự như phương pháp được mô tả trong R. Stevanova, D. Rankoff, S. Panayotova, S.L. Spasov, J. Am. Dầu hóa học. Sóc., 65, 1516-1518 (1988). Với mục đích này, các mẫu được tạo dẫn xuất bằng cách phản ứng với trichloro axetyl isocyanat và được đo dưới dạng dung dịch trong cloroform đã khử có chứa 1% trọng lượng (1% trọng lượng) của tetramethyl silan như tiêu chuẩn nội bộ.

Các phản ứng ester hóa được kiểm soát bằng cách xác định hàm lượng còn lại của rượu (ví dụ: rượu benzyl, phenoxyethanol, rượu lauryl myristyl và rượu cetearyl) bằng GC-FID. Hiệu chuẩn được thực hiện với các vật liệu ban đầu tinh khiết. Sắc ký khí (GC) được thực hiện bằng cách sử dụng Hewlett Packard GC 6890 với bộ lấy mẫu tự động, kết hợp với đầu dò ion hóa ngọn lửa (FID).

Để định lượng rượu benzyl, các mẫu được phân tách trên cột màng 50 m x 0,2 mm, 0,33. Nhiệt độ cột ban đầu được giữ ở mức 50°C, sau đó nhiệt độ được tăng lên 175°C với tốc độ 5°C mỗi phút và từ 175°C đến 300°C với tốc độ 25°C mỗi phút. Nhiệt độ kim phun được duy trì ở 250°C và thể tích tiêm là 1,0 μL ở chế độ phân chia. Helium được sử dụng làm khí mang với áp suất không đổi 1,8 bar. Các mẫu được điều chế bằng cách pha loãng 500 mg mẫu (phân tích trùng lặp) với 5 ml metanol.

Để định lượng phenoxyethanol, rượu cetearyl và dodecanol, các mẫu được phân tách trên cột màng 25 m x 0,32 mm, 0,52m. Nhiệt độ cột ban đầu được giữ ở mức 50°C, sau đó nhiệt độ được nâng lên 250°C với tốc độ 10°C mỗi phút và được giữ trong 6,5 phút. Nhiệt độ kim phun được duy trì ở 250°C và thể tích tiêm là 1,0 μL ở chế độ phân chia. Helium được sử dụng làm khí mang với áp suất

không đổi 0,9 bar. Các mẫu được điều chế bằng cách pha loãng 500 mg mẫu (phân tích trùng lặp) với 5 ml metanol.

Sắc ký lớp mỏng (TLC) được thực hiện bằng cách sử dụng các tấm TLC Silica Gel 60 F254 từ Merck. Các hợp chất thơm được phát hiện bởi ánh sáng tia cực tím (đồng thời 254 và 366nm).

Tất cả các ví dụ, trừ khi có quy định khác, được thực hiện theo quy trình chuẩn. Tất cả các thuốc thử và số lượng được liệt kê trong Bảng I.

Rượu alkoxylat được lựa chọn được làm nóng đến 80°C bằng cách khuấy dưới nitơ. Axit polycarboxylic hoặc anhydrit được lựa chọn sau đó được thêm vào các phần trong hơn 5 phút. Các hỗn hợp phản ứng sau đó được khuấy trong 2,5 giờ ở 80°C. Sản phẩm, từ đó được gọi là tiền chất, đã được phân lập và số lượng axit được xác định - chúng được liệt kê trong Bảng I trong cột AN1.

Một lượng tiền chất (được liệt kê trong cột "PC" của Bảng I) được trộn với rượu và chất xúc tác được lựa chọn và đun nóng đến nhiệt độ được liệt kê trong Bảng I trong khi khuấy dưới nitơ. Các hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ được liệt kê trong thời gian biểu thị trong Bảng I và nước được chưng cất.

Các chữ viết tắt được sử dụng trong Bảng I như sau:

AA	amin alkoxylat
PCA	axit polycarboxylic
PC	tiền chất
BA	rượu benzyl
PE	phenoxyethanol
C16/18	rượu cetearyl
C12/14	rượu lauryl myristyl
AN1	số axit của tiền chất
AN2	số axit của sản phẩm cuối cùng
M41	amin-terminated metyl-etoxy hóa-propoxy hóa polyete với khối lượng phân tử trung bình 2000 g/mol, tỷ lệ mol trung bình

của EO so với PO là 4 đến 1 với các đơn vị EO và PO được phân phối theo thống kê

TMAA trimellitic axit anhydrit

Cat Catalyst (pTsOH axit p-toluen sulfonic)

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bảng I: Ví dụ các chế phẩm phân tán

	1	2	3	4	5	C1
AA (g)	M41 470	M41 470	M41 1005	M41 1005	M41 1005	M41 470
PCA (g)	TMAA 42,71	TMAA 42,71	TMAA 91,36	TMAA 91,36	TMAA 91,36	TMAA 42,71
PC (g)	215	215	340,6	325,9	334,6	-
BA (g)	20,2	20,2	-	-	-	-
PE (g)	-	-	40,8	-	-	-
C16/C18 (g)	-	-	-	74,3	-	-
C12 (g)	-	-	-	-	54	-
Cat (g)	pTsOH 0,24	pTsOH 0,24	pTsOH 0,36	pTsOH 0,4	pTsOH 0,39	-
Nhiệt độ (°C)	180	200	180	180	180	80
Thời gian (giờ)	43	43	40	42	42	2,5
AN1 (mg KOH mỗi g)	48,7	48,7	48,6	48,6	48,6	48,7
AN2 (mg KOH mỗi g)	14	8,5	15,1	8,9	9,2	-
Rượu còn lại (% trọng lượng)	5,3	3	2,1	11	9,5	-

Để làm ví dụ so sánh, mẫu C1 từ Bảng I được phân lập sau bước tổng hợp đầu tiên và không có phản ứng nào với rượu được thực hiện.

Chất tẩy rửa dạng lỏng chứa nước theo công thức sau đây đã được điều chế:

Bảng II: Chế phẩm tẩy giặt dạng lỏng

Thành phần	% trọng lượng
Mono propylen glycol	2,2
Triethanolamin	1,5
Rượu etoxylat có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon với 7 mol oxit etylen	1,2
Benzen sulfonat mạch thẳng	4,6
Natri laureth ete sulfat với 1 mol oxit etylen	5,8
Axit citric	2
CaCl ₂ ngâm nước	0,2
NaCl	0,2
Tinopal® CBS-X (huỳnh quang BASF)	0,3
Natri Hydroxit	Đến pH = 8,4
Chất phân tán mẫu	xem văn bản
Nước	Cân bằng

Ví dụ ứng dụng 1 – Lợi ích chống lắng đọng

Chế phẩm được sử dụng để giặt tám miếng vải cotton dệt kim 5x5 cm trong Tergotometer đặt ở tốc độ 200 vòng/phút (vòng quay mỗi phút). Việc rửa trong một giờ được tiến hành trong 800 ml nước với độ cứng 260 của Pháp ở 20°C, với công thức 2,3 g/l như trong Bảng II. Để mô phỏng đất hạt có thể lưu trữ lại, 0,04 g/l carbon đen nén 100% (ví dụ Alfa Aesar) đã được thêm vào dung dịch rửa. Để mô phỏng đất bã nhòn, 7,2 g dải đất SBL2004 (ví dụ Warwick Equest) đã được thêm vào dung dịch rửa.

Sau khi rửa xong, các mẫu bông được rửa một lần trong 400 ml nước sạch, loại bỏ, sấy khô và màu được đo trên máy đo độ phản xạ và được biểu thị bằng các giá trị CIE $L^* a^* b^*$. Lợi ích chống lắng đọng được biểu thị bằng giá trị ΔL :

$$\Delta L = L^*(\text{phân tán}) - L^*(\text{đối chứng})$$

Giá trị ΔL càng lớn, việc ngăn chặn sự lắng đọng của đất đen cacbon càng lớn. Giới hạn tin cậy 95% dựa trên 8 mẫu bông riêng biệt đã được tính toán.

Các chế phẩm được thực hiện có và không có thêm 8,7% trọng lượng phân tán của Bảng I. Kết quả được đưa ra trong Bảng III.

Bảng III: Lợi ích chống lắng đọng

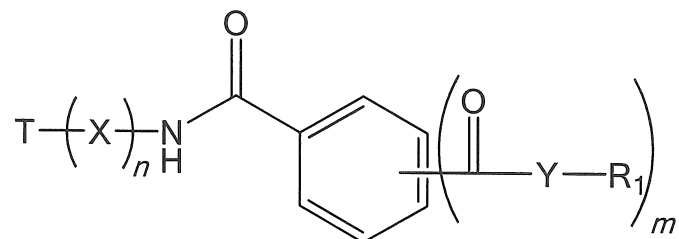
Chất phân tán mẫu	ΔL	95 %
Ví dụ 3	1,6	0,4
Ví dụ 4	3,6	0,2
Ví dụ 5	3,8	0,2
Ví dụ C1	0,3	0,1

Các chất phân tán được alkoxyl hóa làm giảm sự lắng đọng của đất màu đen cacbon đáng kể.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm giặt tẩy chứa:

(i) từ 0,2 đến 20% trọng lượng, tốt hơn là 0,5 đến 12% trọng lượng, tốt hơn nữa là 1 đến 10% trọng lượng chất phân tán được alkoxyl hóa có cấu trúc sau:



trong đó:

X là etoxy, trong đó n là từ 6 đến 70;

m là 2;

R₁ được chọn từ: chuỗi alkyl có từ 8 đến 20 nguyên tử cacbon mạch nhánh và mạch thẳng, nhóm aryl không tích điện; và, các nhóm alkyl-aryl không tích điện, trong đó nhóm alkyl của alkyl-aryl là mạch thẳng bão hòa hoặc mạch nhánh có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

trong đó nhóm alkyl của alkyl-aryl là mạch thẳng bão hòa hoặc mạch nhánh từ có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon;

T là CH₃;

Y là O;

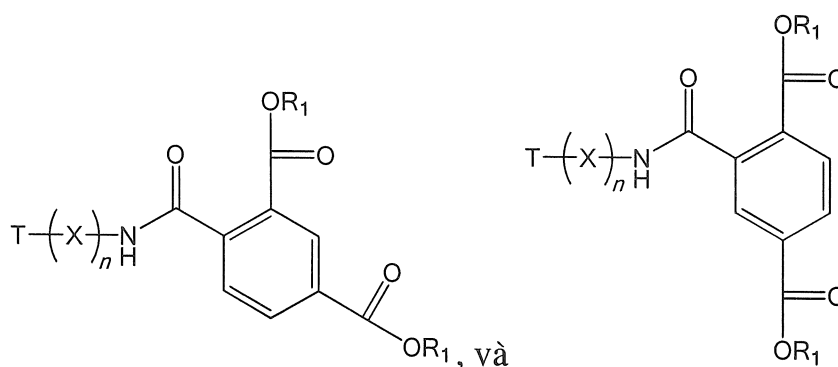
(ii) từ 0 đến 50% trọng lượng chất hoạt động bề mặt, trừ chất phân tán được alkoxyl hóa; và

(iii) thành phần hoạt chất được chọn từ một hoặc nhiều loại sau: từ 0,001 đến 3% trọng lượng hương liệu; từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng chất huỳnh quang; và, từ 0,0001% đến 0,1% trọng lượng enzym.

2. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm 1, trong đó R₁ được chọn từ chuỗi alkyl mạch thẳng có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon, benzen, và phenyletyl.

3. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó n là từ 6 đến 40, tốt hơn là từ 9 đến 30, tốt hơn nữa là từ 10 đến 20.

4. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất phân tán được alkoxy hóa được chọn từ:



5. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất hoạt động bề mặt có mặt ở mức từ 4 đến 40% trọng lượng, tốt hơn là từ 4 đến 35% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 6 đến 30% trọng lượng; và chất hoạt động bề mặt bao gồm các chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion, tốt hơn là trong đó tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt không ion với chất hoạt động bề mặt anion là từ 0 đến 0,3, trong đó chất phân tán được alkoxy hóa không được coi là chất hoạt động bề mặt như được định nghĩa ở đây.

6. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm 5, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng, alkyl sulfat, alkyl ete sulfat, alkyl ete cacboxylat và các hỗn hợp của chúng.

7. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm 5 hoặc điểm 6, trong đó chế phẩm này chứa chất hoạt động bề mặt không ion, trong đó chất hoạt động bề mặt không ion là rượu etoxylat, tốt hơn là rượu etoxylat có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon có trung bình 3-10 mol oxit

etylen, tốt hơn là rượu etoxylat có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon có trung bình 5-9 mol oxit etylen.

8. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này là chế phẩm tẩy rửa dạng lỏng chứa nước có độ pH từ 6 đến 8,5, tốt hơn là từ 6,5 đến 7,5, tốt hơn nữa là từ 6,8 đến 7,2, ưu tiên hơn cả là 7,0.

9. Chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó thành phần hoạt chất là enzyme và chứa một hoặc nhiều chất sau: proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxydaza, lyaza pectat, và mananaza, hoặc các hỗn hợp của chúng; ưu tiên enzyme là proteaza, tốt hơn là proteaza serin họ subtilaza.

10. Phương pháp xử lý đồ vải dệt ở quy mô gia đình, phương pháp bao gồm các bước:

(i) xử lý đồ vải dệt bằng dung dịch nước của chất phân tán được alkoxyl hóa như được định nghĩa trong bất kỳ điểm nào từ 1 đến 4;

dung dịch nước chứa từ 10 ppm đến 5000 ppm, tốt hơn là từ 100 ppm đến 1000 ppm của chất phân tán được alkoxyl hóa; và, từ 0 đến 6 g/L, tốt hơn là từ 0,5 đến 6 g/L, tốt hơn nữa là từ 1 đến 5 g/L của chất hoạt động bề mặt, trừ chất phân tán được alkoxyl hóa; và,

(ii) tùy ý giữ và sấy đồ vải dệt;

trong đó trong phương pháp, một hoặc nhiều hoạt chất được chọn từ hương liệu, chất huỳnh quang và enzyme có mặt trong dung dịch nước của chất phân tán được alkoxyl hóa,

trong đó, nếu có, nồng độ của hương liệu trong dung dịch nước là từ 0,1 đến 100 ppm;

trong đó, nếu có, nồng độ của chất huỳnh quang trong dung dịch nước là từ 0,0001 g/l đến 0,1 g/L, tốt hơn là từ 0,001 đến 0,02 g/L; và,

trong đó, nếu có, nồng độ enzyme trong dung dịch nước là từ 0,01 đến 10ppm, tốt hơn là 0,05 đến 1ppm.