



(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)



1-0045244

(51)^{2020.01} C11D 3/00; C11D 3/386; C11D 3/37

(13) B

(21) 1-2021-01398

(22) 09/09/2019

(86) PCT/EP2019/074006 09/09/2019

(87) WO2020/058024 A1 26/03/2020

(30) 18194918.1 17/09/2018 EP

(45) 25/04/2025 445

(43) 25/06/2021 399A

(71) Unilever Global IP Limited (GB)

Port Sunlight Wirral, Merseyside CH62 4ZD, United Kingdom

(72) LANG Dietmar Andreas (DE); THOMPSON Mark Lawrence (GB).

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

(54) CHẾ PHẨM TÂY RỬA VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ BỀ MẶT ĐỒ VẬT

(21) 1-2021-01398

(57) Sáng chế đề cập chế phẩm tẩy rửa chứa: (i) polyme loại bỏ vết bẩn với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng; và (ii) enzym lipaza vi khuẩn với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 2,5% trọng lượng, trong đó polyme loại bỏ vết bẩn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste; và phương pháp xử lý bề mặt đồ vật với chế phẩm nêu trên bằng cách sử dụng enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm để làm sạch bằng phân giải lipid mà không làm thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm tẩy rửa, cụ thể là chế phẩm tẩy rửa chứa polyme loại bỏ vết bẩn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyme loại bỏ vết bẩn là một thành phần hữu ích cho các công thức chất tẩy rửa, đặc biệt là cho chất tẩy giặt. Một thành phần hữu ích khác được sử dụng là các enzym, đặc biệt là enzym lipaza. Tuy nhiên, việc có các enzym lipaza gây ra sự thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn. Vì vậy, nhà tạo công thức điều chế buộc phải bỏ qua một trong những thành phần hữu ích này.

Một vấn đề với việc có thành phần lipaza là không thể được đưa chúng vào công thức chất tẩy rửa cùng với các polyme loại bỏ vết bẩn.

Vấn đề này đặc biệt trầm trọng trong các công thức chất tẩy giặt, đặc biệt là các công thức chất tẩy giặt dạng lỏng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc đưa các enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm vào các chế phẩm tẩy rửa lại không gây ra sự thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn. Tuy vậy, các lipaza không có nguồn gốc từ nấm vẫn mang lại hiệu quả làm sạch.

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

(i) polyme loại bỏ vết bẩn với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng, ưu tiên là từ 0,2 đến 9% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,25 đến 8, thậm chí ưu tiên hơn nữa là từ 0,5 đến 6% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 1 đến 5% trọng lượng; và,

(ii) enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 2,5% trọng lượng, ưu tiên là từ 0,005 đến 2% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,01 đến 1% trọng lượng,

trong đó polyme loại bỏ vết bẩn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste.

Ưu tiên hơn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyetylen và/hoặc polypropylen terephthalat, ưu tiên là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polypropylen terephthalat.

Ưu tiên là enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm là enzym lipaza của vi khuẩn.

Các lipaza vi khuẩn được ưu tiên có nguồn gốc từ *Burkholderia cepacia*, *Pseudomonas fluorescense* hoặc *Psychromonas ingrahamii*. Lipaza vi khuẩn được ưu tiên hơn cả có nguồn gốc từ *Burkholderia cepacia*, hoặc *Psychromonas ingrahamii*.

Chế phẩm tẩy rửa được ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt. Ưu tiên chế phẩm tẩy giặt là chất lỏng hoặc bột, ưu tiên hơn là chất tẩy rửa là chất tẩy rửa dạng lỏng.

Ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt chứa chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion, ưu tiên hơn là chế phẩm tẩy giặt chứa cả chất hoạt động bề mặt anion và không ion.

Ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt chứa polyamin được alkoxyl hóa với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 8% trọng lượng.

Các chế phẩm tẩy rửa được ưu tiên, đặc biệt là các chế phẩm tẩy giặt còn chứa thêm một loại enzym được chọn từ nhóm bao gồm: proteaza, xenlulaza, alpha-amylaza, peroxidaza/oxidaza, pectat lyaza và/hoặc mannaza.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý bề mặt đồ vật bằng chế phẩm tẩy rửa chứa i) enzym lipaza; và ii) polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste, ưu tiên là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyetylen và/hoặc polypropylen terephthalat; để cung cấp khả năng làm sạch bằng phân giải lipid mà không làm thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste nói trên, phương pháp này bao gồm việc đưa chế phẩm tẩy rửa của enzym lipaza vi khuẩn vào chế phẩm tẩy rửa như chế phẩm của

khía cạnh thứ nhất; và xử lý tiếp theo bề mặt đồ vật, ưu tiên là vải dệt, bằng chế phẩm nêu trên.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất việc dùng enzym lipaza của vi khuẩn, trong chế phẩm tẩy rửa bao gồm polyme loại bỏ vết bản gốc polyeste, ưu tiên là polyme loại bỏ vết bản gốc polyetylen và/hoặc polypropylen terephthalat, để cung cấp khả năng làm sạch bằng phân giải lipit mà không làm thoái hóa polyme loại bỏ vết bản gốc polyeste nói trên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện phổ NMR của chế phẩm tẩy rửa chứa polyme loại bỏ vết bản (Texcare UL ví dụ Clariant)

Hình 2 thể hiện phổ NMR của chế phẩm tẩy rửa chứa polyme loại bỏ vết bản (Texcare UL ví dụ Clariant) và Lipex 100L (lipaza thuộc loại nấm ví dụ Novozyme)

Hình 3 thể hiện phổ NMR của chế phẩm tẩy rửa chứa polyme loại bỏ vết bản (Texcare UL ví dụ Clariant) và Amano lipaza từ *Burkholderia cepacia* (một loại enzym lipaza của vi khuẩn do Sigma cung cấp)

Hình 4 thể hiện phổ NMR của chế phẩm tẩy rửa chứa polyme loại bỏ vết bản (Texcare UL ví dụ Clariant) và PinLip lipaza từ *Psychromonas ingrahamii*, (một loại enzym lipaza của vi khuẩn được cung cấp dưới dạng enzym tinh chế bởi Đại học Exeter)

Mô tả chi tiết sáng chế

Các từ số ít được dùng ở đây có nghĩa là ít nhất một, hoặc một hoặc nhiều, trừ khi có quy định khác.

Tất cả các hàm lượng % của các thành phần trong các chế phẩm (công thức chế phẩm) được liệt kê trong tài liệu này tính theo % trọng lượng trên toàn bộ công thức chế phẩm trừ khi có quy định khác.

Cần được hiểu rằng mọi tham chiếu đến một thành phần ưu tiên của chế phẩm tẩy rửa được coi là đối tượng có thể kết hợp với bất kỳ thành phần ưu tiên nào khác của chế phẩm tẩy rửa được bộc lộ ở đây.

Chế phẩm tẩy rửa có thể ở bất kỳ dạng thích hợp nào, ví dụ như dạng lỏng, dạng rắn (kể cả bột) hoặc gel.

Chế phẩm tẩy rửa có thể được áp dụng cho bất kỳ bề mặt đồ vật thích hợp nào. Bề mặt đồ vật được ưu tiên đặc biệt là vải dệt. Các chế phẩm tẩy rửa được ưu tiên đặc biệt là các chế phẩm tẩy giặt.

Các chế phẩm tẩy giặt có thể ở bất kỳ dạng phù hợp nào. Các dạng được ưu tiên là dạng lỏng hoặc bột, trong đó dạng lỏng được ưu tiên hơn cả.

Polyme loại bỏ vết bẩn

Polyme loại bỏ vết bẩn có mặt với hàm lượng từ 0,1 đến 10% trọng lượng.

Hàm lượng polyme loại bỏ vết bẩn ưu tiên là từ 0,2 đến 9% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,25 đến 8% trọng lượng, thậm chí ưu tiên hơn nữa là từ 0,5 đến 6% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 1 đến 5% trọng lượng.

Polyme loại bỏ vết bẩn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste. Ưu tiên hơn là, polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyetylen và/hoặc polypropylen terephtalat, ưu tiên hơn cả là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polypropylen terephtalat.

Các polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste thích hợp được mô tả trong WO 2014/029479 và WO 2016/005338.

Lipaza không có nguồn gốc từ nấm

Lipaza (E.C. 3.1.1.3) là các enzym thủy phân được biết là phân cắt các liên kết este trong lipit.

Lipaza có nguồn gốc khác với nấm, tức là nó là enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm. Các enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm này có thể có nguồn gốc từ động vật có vú, thực vật hoặc vi khuẩn.

Các lipaza không có nguồn gốc từ nấm đã được xác định, nhưng không giới hạn ở thực vật, ví dụ: *Arabidopsis thaliana*, từ động vật có vú, ví dụ: tuyến tụy, gan,

lipoprotein, từ vi sinh vật, ví dụ *Psychromonas*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Burkholderia*, *Chromobacterium*.

Ưu tiên là enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm là enzym lipaza của vi khuẩn.

Ví dụ về lipaza vi khuẩn, được phân loại trong Arpigny & Jaeger (1999) và Lopez-Lopez và cộng sự, 2014).

Các lipaza vi khuẩn được ưu tiên có nguồn gốc từ *Burkholderia cepacia*, *Pseudomonas fluorescence* hoặc *Psychromonas ingrahamii*.

Lipaza vi khuẩn được ưu tiên hơn cả là có nguồn gốc từ *Burkholderia cepacia*, hoặc *Psychromonas ingrahamii*.

Lipaza không có nguồn gốc từ nấm là một polypeptit được phân lập, tổng hợp hoặc tái tổ hợp, không mã hóa cho lipaza thuộc loại nấm.

Các enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm, ưu tiên là enzym lipaza vi khuẩn này cung cấp khả năng làm sạch hiệu quả, mục đích đưa vào các chế phẩm tẩy rửa này, cũng như khắc phục vấn đề không tương thích với polyme loại bỏ vết bẩn do polyme phân hủy.

Chất hoạt động bề mặt

Chế phẩm tẩy rửa chứa chất hoạt động bề mặt (bao gồm hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt). Chế phẩm chứa chất hoạt động bề mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 60% trọng lượng, ưu tiên là từ 2,5 đến 50% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 4 đến 40% trọng lượng. Hàm lượng chất hoạt động bề mặt thậm chí được ưu tiên hơn nữa là từ 6 đến 40% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 8 đến 35% trọng lượng.

Chế phẩm tẩy rửa (ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt) chứa chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion, ưu tiên là chứa cả chất hoạt động bề mặt anion và không ion.

Các hợp chất tẩy rửa anion thích hợp có thể được dùng thường là các muối kim loại kiềm tan trong nước của các sulfat hữu cơ và các sulphonat có gốc alkyl chứa 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 hơn.

Ví dụ về các hợp chất tẩy rửa anion tổng hợp thích hợp là natri và kali alkyl sulfat, đặc biệt là các hợp chất thu được bằng cách sulfat hóa các rượu bậc cao hơn có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon, được sản xuất ví dụ từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali alkyl benzen sulphonat có từ 9 đến 20 nguyên tử cacbon, đặc biệt là natri alkyl benzen sulfonat bậc hai mạch thẳng có từ 10 đến 15 nguyên tử cacbon; và natri alkyl glyxeryl ete sulfat, đặc biệt là những ete của rượu bậc cao có nguồn gốc từ mỡ động vật hoặc dầu dừa và rượu tổng hợp có nguồn gốc từ dầu thô.

Chất hoạt động bề mặt anion ưu tiên là được chọn từ: alkyl benzen sulfonat mạch thẳng; alkyl sulfat; alkyl ete sulfat; xà phòng; alkyl (ưu tiên là metyl) este sulfonat, và 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; alkyl ete sulfat và 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 3 đơn vị EO (etoxyl).

Natri lauryl ete sulfat được đặc biệt ưu tiên (SLES). Ưu tiên là alkyl benzen sulfonat mạch thẳng là natri alkyl benzen sulfonate có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon. Ưu tiên là các alkyl sulfat là natri alkyl sulfat mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Natri dodecyl sulfat được đặc biệt ưu tiên, (SDS, còn được gọi là alkyl sulfat bậc một).

Trong các công thức dạng lỏng, 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.

Trong các công thức dạng lỏng, ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt ngoài chất hoạt động bề mặt anion còn chứa chất hoạt động bề mặt không ion alkyl được etoxyl hóa, ưu tiên là chứa chất hoạt động bề mặt không ion alkyl được etoxyl hóa với hàm lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 8% trọng lượng.

Các hợp chất tẩy rửa không chứa ion thích hợp có thể được sử dụng, 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, một mình hoặc với propylen oxit. Các hợp chất tẩy rửa không chứa ion được ưu tiên là sản phẩm ngưng tụ của rượu béo bậc một hoặc bậc hai mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon với etylen oxit.

Ưu tiên hơn cả là hợp chất tẩy rửa không ion là chất hoạt động bề mặt không ion alkyl được etoxyl hóa là rượu bậc một có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon với độ etoxyl hóa trung bình từ 7EO đến 9EO.

Ưu tiên là chất hoạt động bề mặt được dùng là chất bão hòa.

Polyamin được alkoxy hóa

Khi chế phẩm tẩy rửa ở dạng chế phẩm tẩy giặt, ưu tiên là bao gồm polyamin được alkoxy hóa.

Hàm lượng polyamin được alkoxy hóa ưu tiên nằm trong khoảng 0,1 đến 8% trọng lượng, ưu tiên là từ 0,2 đến 6% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,5 đến 5% trọng lượng. Một mức ưu tiên khác là từ 1 đến 4% trọng lượng.

Polyamin được alkoxy hóa có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Nó có thể được phân nhánh đến độ thành một dendrime. Alkoxy hóa thường có thể là etoxyl hóa hoặc propoxy hóa, hoặc hỗn hợp của cả hai. Trong trường hợp nguyên tử nito được alkoxy hóa, hàm lượng alkoxy hóa trung bình được ưu tiên là từ 10 đến 30, ưu tiên hơn là từ 15 đến 25.

Chất liệu được ưu tiên là polyetylen đã được alkoxy hóa, ưu tiên hơn cả là polyetylenimin được etoxyl hóa, với độ etoxyl hóa trung bình là từ 10 đến 30, ưu tiên là từ 15 đến 25, trong đó nguyên tử nito được etoxyl hóa.

Enzym bổ sung

Các enzym bổ sung, ngoài lipaza được chỉ định có thể có trong chế phẩm tẩy rửa. Ưu tiên là các enzym bổ sung có trong chế phẩm tẩy giặt được ưu tiên.

Nếu có, thì hàm lượng của mỗi enzym trong chế phẩm tẩy giặt theo sáng chế là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,1% trọng lượng.

Hàm lượng của enzym có trong chế phẩm ưu tiên là liên quan đến hàm lượng của enzym dưới dạng protein tự nhiên.

Các enzym khác được ưu tiên bao gồm những enzym trong nhóm bao gồm: proteaza, xelulaza, alpha-amylaza, peroxidaza/oxidaza, pectat lyaza và/hoặc mannanaza. Các enzym bổ sung được ưu tiên nêu trên bao gồm hỗn hợp của hai hoặc nhiều loại enzym này.

Ưu tiên là loại enzym khác được chọn từ: proteaza, xelulaza và/hoặc alpha-amylaza.

Enzym proteaza thủy phân các liên kết trong peptit và protein, trong bối cảnh tẩy giặt, điều này dẫn đến việc tăng cường loại bỏ protein hoặc peptit có chứa vết bẩn. Ví dụ về các họ proteaza thích hợp bao gồm proteaza aspartic; proteaza xystein; glutamic proteaza; asparagin peptit lyaza; proteaza serin và proteaza threonin. Các họ proteaza như vậy được mô tả trong cơ sở dữ liệu MEROPS peptidaza (<http://merops.sanger.ac.uk/>). Proteaza serin được ưu tiên hơn. Proteaza serin loại subtilaza được ưu tiên hơn. Thuật ngữ "các subtilaza" dùng để chỉ một nhóm phụ của serin proteaza theo Siezen và cộng sự, Protein Engng. 4 (1991) 719-737 và, Siezen và các cộng sự. Protein Science 6 (1997) 501 -523. Proteaza serin là một phân nhóm của proteaza có đặc điểm là có serin ở vị trí hoạt động, tạo thành cộng hóa trị với bề mặt đồ vật. Các subtilaza có thể được chia thành 6 phân bộ, tức là họ Subtilisin, họ Thermitaza, họ Proteinaza K, họ Lantibiotic peptidaza, họ Kexin và họ Pyrolysin.

Ví dụ về subtilaza là những loại có nguồn gốc từ *Bacillus* như *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* được mô tả trong; US7262042 và WO09/021867, và subtilisin lentus, subtilisin Novo, subtilisin Carlsberg, *Bacillus licheniformis*, subtilisin BPN¹, subtilisin 309, subtilisin 147 và subtilisin 168 được mô tả trong WO 89/06279 và proteaza PD138 được mô tả trong (WO 93/18140). Các proteaza hữu ích khác có thể được mô tả trong WO 92/175177, WO 01/016285, WO 02/026024 và WO 02/016547. Ví dụ về các proteaza giống trypsin là trypsin (ví dụ nguồn gốc từ lợn hoặc bò) và proteaza *Fusarium* được mô tả trong WO 89/06270, WO 94/25583 và

WO 05/040372, và các proteaza chymotrypsin có nguồn gốc từ *Cellulomonas* được mô tả trong WO 05/052161 và WO 05/052146.

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

Ví dụ về subtilaza là những loại có nguồn gốc từ *Bacillus* như *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* được mô tả trong; US7262042 và WO09/021867, và subtilisin lentus, subtilisin Novo, subtilisin Carlsberg, *Bacillus 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 *Bacillus*, ưu tiên là *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* và *Bacillus gibsonii* như được mô tả trong US 6.312.936 B1, US 5.679.630, US 4.760.025, US7.262.042 và WO 09/021867. Ưu tiên hơn cả là subtilisin có nguồn gốc từ *Bacillus gibsonii* hoặc *Bacillus Lentus*.

Các enzym proteaza có bán trên thị trường thích hợp bao gồm các enzym được bán dưới tên thương mại Alcalase®, Blaze®; Duralase™, Durazym™, Relase®, Relase® Ultra, Savinase®, Savinase® Ultra, Primase®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Liquanase® Ultra, Ovozime®, Coronase®, Coronase® Ultra, Neutrase®, Everlase® và Tất cả Esperase® đều có thể được bán dưới dạng Ultra® hoặc Evity® (Novozymes A/S).

Chế phẩm có thể sử dụng 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 các cutinaza có nguồn gốc vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn, nấm hoặc nấm men.

Các amylaza thích hợp (alpha và/hoặc beta) bao gồm các amylaza có nguồn gốc vi khuẩn hoặc nấm. Gồm cả các đột biến biến đổi hóa học hoặc biến đổi protein được thiết kế. Amylaza bao gồm, ví dụ, alpha-amylaza thu được từ *Bacillus*, ví dụ một chủng *B. licheniformis* đặc biệt, được mô tả chi tiết hơn trong GB 1.296.839, hoặc *Bacillus* sp. các chủng được bộc lộ trong WO 95/026397 hoặc WO 00/060060. Các amylaza có sẵn trên thị trường là Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™,

Natalase™, Stainzyme™, Amplify™, Fungamyl™ và BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ và Purastar™ (từ Genencor International Inc.).

Xenlulaza thích hợp bao gồm những chất có nguồn gốc vi khuẩn hoặc nấm. Gồm cả các đột biến biến đổi hóa học hoặc biến đổi protein. Các xenlulaza thích hợp bao gồm xenlulaza từ các chi *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, ví dụ: xenlulaza nấm được tạo ra từ để *Humicola*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, và *Fusarium oxysporum* được bộc lộ ở 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. Xenlulaza có sẵn 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™ được ưu tiên hơn.

Các peroxidaza/oxidaza thích hợp bao gồm các loại có nguồn gốc thực vật, vi khuẩn hoặc nấm. Gồm cả các đột biến biến đổi hóa học hoặc biến đổi protein. 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. Các 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 WO 2009/087524, WO 2009/090576, WO 2009/107091, WO 2009/111258 và WO 2009/148983.

Ưu tiên là dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này có enzym. Ưu tiên là enzym có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp ở nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10ppm, ưu tiên là 0,05 đến 1ppm.

Chất ổn định Enzym

Bất kỳ enzym nào có trong chế phẩm đều có thể được ổn định bằng cách sử dụng 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 boronic 4-formylphenyl, và

chế phẩm có thể được tạo thành công thức như mô tả trong ví dụ WO 92/19709 và WO 92/19708.

Chất tạo chelat

Có thể có hoặc không có chất tạo chelat trong các chế phẩm tẩy rửa.

Nếu có, thì chất tạo chelat có mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% trọng lượng.

Ví dụ các chất tạo chelat hóa axit photphonic (hoặc muối của chúng) là: axit 1-Hydroxyetyliden-1,1-diphosphonic (HEDP); Dietylentriaminpenta (axit metylenphosphonic) (DTPMP); Hexametylendiamintetra (axit metylenphosphonic) (HDTMP); Aminotris (axit metylenphosphonic) (ATMP); Etylendiamintetra (axit metylenphosphonic) (EDTMP); Tetrametylendiamintetra (axit metylenphosphonic) (TDTMP); và, axit photphonobutandioxylic (PBTC).

Các chất liệu khác

Các chất liệu tùy chọn nhưng được ưu tiên có thể có trong chế phẩm tẩy rửa (ưu tiên là chế phẩm tẩy giặt) bao gồm chất huỳnh quang, hương liệu, thuốc nhuộm và polyme.

Chất huỳnh quang

Chế phẩm ưu tiên là bao gồm chất huỳnh quang (chất tăng trắng quang học). Các chất huỳnh quang đã được biết đến nhiều và nhiều chất huỳnh quang như vậy được bán trên thị trường. Thông thường, các chất huỳnh quang này được cung cấp và sử dụng dưới dạng muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ, muối natri.

Tổng lượng chất huỳnh quang hoặc các chất được sử dụng trong chế phẩm nói chung là từ 0,0001 đến 0,5 trọng lượng, ưu tiên 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 Tinopal (Thương hiệu) CBS-X, các hợp chất axit di-amin stilben di-sulphonic, ví dụ Tinopal DMS tinh khiết Xtra và Blankophor (Thương hiệu) HRH, và các hợp chất Pyrazolin, ví dụ Blankophor SN.

Chất huỳnh quang được ưu tiên là chất huỳnh quang có CAS-No 3426-43-5; CAS-No 35632-99-6; CAS-No 24565-13-7; CAS-No 12224-16-7; CAS-No 13863-31-5; CAS-No 4193-55-9; CAS-No 16090-02-1; CAS-No 133-66-4; CAS-No 68444-86-0; CAS-No 27344-41-8.

Các chất huỳnh quang được ưu tiên hơn cả là: natri 2 (4-styryl-3-sulfophenyl) - 2H-naphthol [1,2-d] triazol, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilino-6- (N metyl-N -2 hydroxyetyl) amino 1,3,5-triazin-2-yl)] amino} stilben-2-2 'disulphonat, dinatri 4,4'-bis {[(4-anilino-6-morpholino-1,3, 5-triazin-2-yl)] amino} stilben-2-2 'disulfonat, và dinatri 4,4'-bis (2-sulphostyryl) biphenyl.

Dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này có chất huỳnh quang. Chất huỳnh quang có mặt trong dung dịch nước được sử dụng trong phương pháp này ưu tiên là với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 g/l đến 0,1 g/l, ưu tiên hơn là 0,001 đến 0,02 g/l.

Hương liệu

Chế phẩm ưu tiên là chứa hương liệu. Nhiều ví dụ phù hợp về hương liệu được cung cấp trong Hướng dẫn Người mua hàng Quốc tế năm 1992 của CTFA (Mỹ phẩm, Đồ vệ sinh và Hương liệu), được xuất bản bởi CFTA Publications và OPD 1993 Chemicals Buyers Directory Phiên bản hàng năm lần thứ 80, được xuất bản bởi Schnell Publishing Co.

Ưu tiên là hương liệu chứa ít nhất một nốt hương (hợp chất) từ: alpha-isometyl ionon, benzyl salicylat; citronellol; coumarin; hexyl cinnamal; linalool; axit pentanoic, 2-metyl-, etyl este; octanal; benzyl axetat; 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimetyl-, 3-axetat; xiclohexanol, 2- (1,1-dimetyletyl) -, 1-axetat; delta-damascon; beta-ionon; verdyl axetat; dodecanal; hexyl xinnamic aldehyt; xiclopentadecanolit; axit benzenaxetic, 2-phenyletyl este; amyl salicylat; beta-caryophyllen; etyl undecylenat; geranyl anthranilat; alpha-iron; beta-phenyl etyl benzoat; alpa-santalol; cedrol; cedryl axetat; cedry format; xyclohexyl salicyat; gamma-dodecalacton; và, beta phenyletyl phenyl axetat.

Các thành phần hữu ích của hương liệu bao gồm các chất liệu có nguồn gốc tự nhiên và tổng hợp. Chúng bao gồm các hợp chất đơn và hỗn hợp. Các ví dụ cụ thể về các thành phần như vậy có thể được tìm thấy trong các tài liệu hiện tại, ví dụ, trong Sổ tay Thành phần Hương liệu của Fenaroli, 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 của M. B. Jacobs, do Van Nostrand biên tập; hoặc Hương liệu và Hương liệu Hóa chất của S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (Mỹ).

Việc có nhiều thành phần hương liệu trong một công thức là điều bình thường. Trong các chế phẩm của sáng chế, dự kiến rằng sẽ có bốn hoặc nhiều hơn, ưu tiên là năm hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí bảy hoặc nhiều thành phần hương liệu khác nhau.

Trong hỗn hợp hương liệu, ưu tiên hàm lượng hương đầu là từ 15 đến 25% trọng lượng. Hương đầu được xác định bởi Poucher (Tập chí của Hiệp hội các nhà hóa mỹ phẩm 6 (2): 80 [1955]). Hương đầu được ưu tiên lựa chọn từ dầu cam quýt, linalool, 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 hương thơm (hương liệu) vào năm 2011. (<http://www.ifraorg.org/en-us/ingredient#.U7Z4hPldWzk>)

Viện Nghiên cứu Vật liệu Hương liệu cung cấp cơ sở dữ liệu về hương liệu (hương liệu) với thông tin an toàn.

Hương đầu của hương liệu có thể được sử dụng để thể hiện lợi ích về độ trắng và độ sáng của sáng chế.

Một số hoặc tất cả hương liệu có thể được đóng thành viên nang, các thành phần hương liệu điển hình có lợi khi đóng thành viên nang, bao gồm các thành phần có nhiệt độ sôi tương đối thấp, ưu tiên là các thành phần có nhiệt độ sôi nhỏ hơn 300, ưu tiên là 100-250 độ C. Nó cũng có lợi khi đóng thành viên nang các thành phần hương liệu có CLog P thấp (tức là những thành phần sẽ có xu hướng phân tách thành nước nhiều hơn), ưu tiên là với CLog P nhỏ hơn 3.0. Những nguyên liệu này, có nhiệt độ sôi tương đối thấp và CLog P tương đối thấp được gọi là thành phần hương liệu

"khuếch tán trễ" và bao gồm một hoặc nhiều nguyên liệu sau: allyl caproat, amyl axetat, amyl propionat, anisic aldehyt, anisol, benzaldehyt, benzyl axetat, benzyl axeton, rượu benzyl, benzyl format, benzyl iso valerat, benzyl propionat, beta gamma hexenol, gôm camphor, laevo-carvone, d-carvon, rượu xinnamic, xinamyl format, cis-jasmon, cis-3-hexenyl axetat, cuminic alcohol, 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 (tricyclco decenyl propionat), geraniol, hexenol, hexenyl axetat, hexyl axetat, hexyl format, rượu hydratropic, hydroxycitronellal, indon, rượu isoamyl, iso menthon, isopulegyl axetat, isoquinolon, ligustral, linalool, linalool oxit, linalyl format, menthone, mentyl axetphenol, 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 carbiny axetat, metyl salicylat, metyl-n-metyl anthranilat, nerol, octalacton, rượu octyl, p-cresol, p-cresol metyl ete, p-metoxi axetophenon, p-metyl axetophenon, phenoxy ethanol, phenyl axetaldehyt, phenyl etyl axetat, rượu etylic phenyl, phenyl etyl dimetyl carbinol, prenyl axetat, propyl bornat, pulegon, oxit hoa hồng, safrol, 4-terpinenol, alpha-terpinenol và/hoặc viridin. Việc có nhiều thành phần hương liệu trong một công thức là điều bình thường. Trong các chế phẩm của sáng chế, dự kiến rằng sẽ có bốn hoặc nhiều hơn, ưu tiên là năm hoặc nhiều hơn, ưu tiên hơn là sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí bảy hoặc nhiều thành phần hương liệu khác nhau từ danh sách các chất hương liệu phát tán được nêu ở trên có mặt trong hương liệu.

Một nhóm hương liệu khác mà sáng chế có thể được áp dụng là các nguyên liệu được gọi là 'liệu pháp hương thơm'. Chúng bao gồm nhiều thành phần cũng được sử dụng trong hương liệu, bao gồm các thành phần của tinh dầu như Clary Sage, Eucalyptus, Geranium, Lavender, Mace Extract, Neroli, Nutmeg, Spearmint, Sweet Violet Leaf và Valerian.

Chế phẩm xử lý đồ giặt ưu tiên là không chứa chất tẩy peroxygen, ví dụ, natri percarbonat, natri perborat và peraxit.

Thuốc nhuộm

Ưu tiên khi chế phẩm này là chế phẩm tẩy giặt, thì chế phẩm này bao gồm thuốc nhuộm làm bóng, mờ màu. Ưu tiên là thuốc nhuộm có mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng của chế phẩm.

Thuốc nhuộm được mô tả trong Tổng hợp Hóa học Màu, Tính chất và Ứng dụng của Thuốc nhuộm và Chất màu hữu cơ, (H Zollinger, Wiley VCH, Zürich, 2003) và, Hóa học Thuốc nhuộm Công nghiệp, Ứng dụng Tính chất. (K Hunger (ed), Wiley-VCH Weinheim 2003).

Thuốc nhuộm đề dùng trong các chế phẩm tẩy giặt ưu tiên hơn cả nên có hệ số tắt ở mức hấp thụ tối đa trong phạm vi nhìn thấy (400 đến 700nm) lớn hơn 5000 L mol⁻¹ cm⁻¹, ưu tiên là lớn hơn 10000 L mol⁻¹ cm⁻¹. Thuốc nhuộm có màu xanh lam hoặc tím.

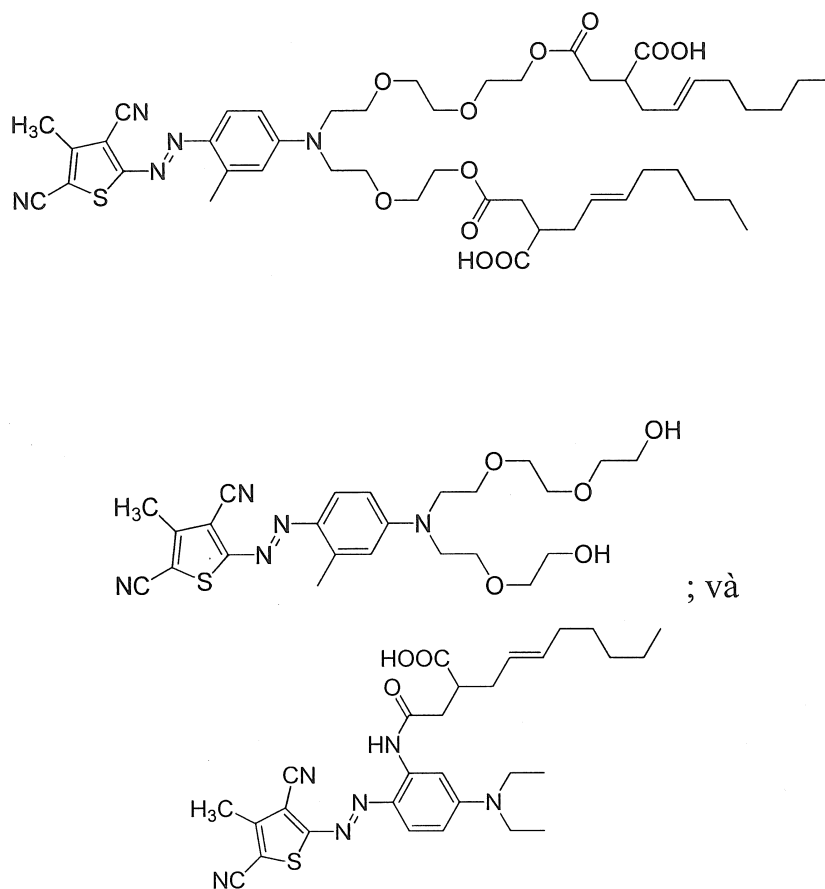
Các tế bào sắc tố của thuốc nhuộm được ưu tiên là azo, azin, anthraquinon và triphenylmetan.

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

Thuốc nhuộm tạo bóng 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),

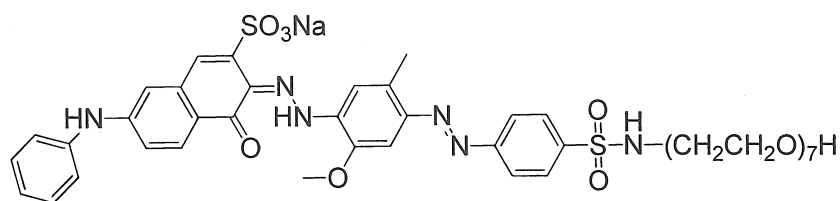
WO 2008/087497 (P&G), WO 2011/011799 (P&G), WO 2012/054820 (P&G), WO 2013/142495 (P&G) và WO 2013/151970 (P&G).

Thuốc nhuộm mono-azo ưu tiên là chứa một vòng dị vòng và ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm thiophen. Thuốc nhuộm mono-azo ưu tiên là được alkoxy hóa và ưu tiên là không tích điện hoặc tích điện anion ở độ pH = 7. Thuốc nhuộm thiophen được alkoxy hóa được thảo luận trong WO/2013/142495 và WO/2008/087497. Dưới đây là các ví dụ được ưu tiên về thuốc nhuộm thiophen:



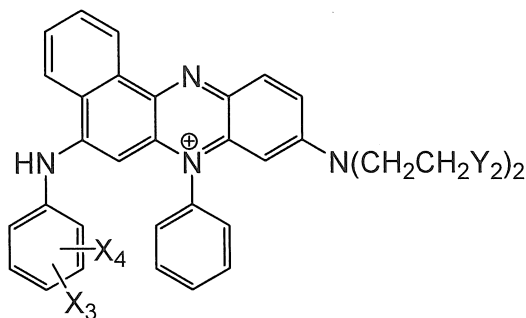
Thuốc nhuộm bis-azo ưu tiên là thuốc nhuộm bis-azo được sunfua hóa. Các ví dụ ưa thích về các hợp chất bis-azo được sunfua hóa là màu tím trực tiếp 7, màu tím trực tiếp 9, màu tím trực tiếp 11, màu tím trực tiếp 26, màu tím trực tiếp 31, màu tím trực tiếp 35, màu tím trực tiếp 40, màu tím trực tiếp 41, màu tím trực tiếp 51, màu tím trực tiếp 66, trực tiếp violet 99 và các phiên bản alkoxy hóa của chúng. Thuốc nhuộm bis-azo được alkoxy hóa được thảo luận trong WO2012/054058 và WO2010/151906.

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



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

Thuốc nhuộm azin ưu tiên là được chọn từ thuốc nhuộm phenazin đã sunfua hóa và thuốc nhuộm phenazin cation. Các ví dụ được ưu tiên là màu xanh axit 98, màu tím axit 50, thuốc nhuộm có CAS-No 72749-80-5, màu xanh axit 59 và thuốc nhuộm phenazin được chọn từ:



trong đó:

X₃ được chọn từ: -H; -F; -CH₃; -C₂H₅; -OCH₃; và, -OC₂H₅;

X₄ được chọn từ: -H; -CH₃; -C₂H₅; -OCH₃; và, -OC₂H₅;

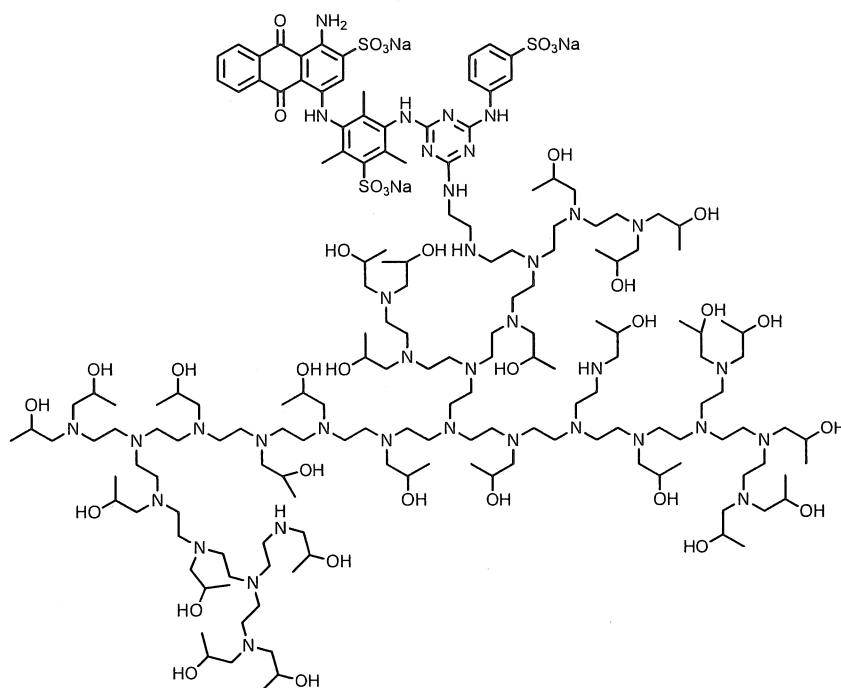
Y₂ được chọn từ: -OH; -OCH₂CH₂OH; -CH(OH)CH₂OH; -OC(O)CH₃; và, C(O)OCH₃.

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

Có thể sử dụng hỗn hợp thuốc nhuộm.

Thuốc nhuộm ưu tiên hơn cả là thuốc nhuộm anthraquinon xanh phản ứng liên kết cộng hóa trị với polyetylenimin được alkoxyl hóa. Ưu tiên là alkoxyl hóa được chọn từ etoxyl hóa và propoxy hóa, ưu tiên hơn cả là propoxy hóa. Ưu tiên là 80 đến 95 mol% các nhóm N-H trong polyetylen imin được thế bằng các nhóm rượu isopropyl bằng phương pháp propoxyl hóa. Ưu tiên là polyetylen imin trước khi phản ứng với thuốc nhuộm và propoxyl hóa có trọng lượng phân tử từ 600 đến 1800.

Một cấu trúc ví dụ của anthraquinon phản ứng được ưu tiên liên kết cộng hóa trị với một polyetylen imin được propoxyl hóa là:



(Cấu trúc I).

Polyme

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

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được chứng minh bằng các ví dụ không giới hạn sau đây.

Xác định sinh hóa hoạt tính lipaza

Hoạt tính lipaza được xác định bằng phương pháp so màu sử dụng 4-nitrophenyl-valerat (C5) và 4-nitrophenyl-dodecanoat (C12) làm bề mặt vãi. 4-nitrophenyl-dodecanoat (25mg) hoặc 4-nitrophenyl-valerat (18mg) được hòa tan trong 10mL dung môi (metanol) để chuẩn bị dung dịch gốc 8mM. Trước khi tiến hành thử nghiệm, 1mL dung dịch gốc được thêm vào 7mL nước đã axit hóa (pH 4,5), để có nồng độ cuối cùng là 1mM. Trong các đĩa vi mô 96 hố, 60 μ L dH₂O, 115 μ L đệm Tris-HCl (pH 8.5, 50mM), 5 μ L dung dịch enzym pha loãng và 20 μ L cơ chất (đã kênh ở cuối) đã được thêm vào. Đối với các mẫu trắng, dung dịch enzym được thay thế bằng dH₂O. Sau khi bổ sung thuốc thử, sự giải phóng sản phẩm (4-nitrophenol) được theo dõi ở 405nm trong 15 phút ở nhiệt độ môi trường trong máy đọc đĩa Varioskan.

Lưu trữ lipaza và SRP trong công thức giặt tẩy

Trong một công thức giặt có chứa chất polyme giải phóng vết bẩn Texcare UL với hàm lượng 2% w/w, các lipaza khác nhau đã được thêm vào để có cùng hoạt tính đơn vị/mL như bổ sung 0,4% w/v của enzym chuẩn Lipex 100L (Novozymes), dựa trên đặc điểm cụ thể hoạt động như được trích dẫn bởi nhà cung cấp thương mại của lipaza. Mức bổ sung này tương ứng với lần bổ sung lipaza cuối cùng là 400 đơn vị/mL, trong trường hợp của Lipex 100L là nồng độ lipaza cuối cùng là 0,08mg/mL. Quá trình ủ đối chứng không có lipaza cũng được thực hiện. Các công thức có và không có lipaza được bảo quản trong tủ ẩm ở 37°C hoặc 45°C trong tối thiểu 4 tuần. Sau các khoảng thời gian khác nhau, 1mL mẫu được chuyển vào ống Eppendorf và được bảo quản ở -20°C trước khi phân tích NMR. Sau 4 tuần ủ, hoạt tính lipaza được đánh giá trong mẫu bảo quản còn lại.

Các nghiên cứu ¹H-NMR về cấu trúc SRP

Các thí nghiệm định tính và định lượng tiêu chuẩn được thực hiện bằng máy quang phổ Bruker Avance DRX 400 MHz. Các mẫu được chuẩn bị dưới dạng dung dịch polyme trong D₂O để theo dõi độ ổn định của polyme như chất lỏng giặt có công thức hoàn chỉnh sau khi bảo quản. D₂O chứa 0,05% 3 - (trimetylsilyl) axit propionic,

muối natri (TSP) làm chất chuẩn nội. Tín hiệu được trích dẫn theo phần triệu (ppm) so với TSP.

Nghiên cứu giặt trong MTP cho hiệu suất giặt của lipaza

Vải bông dệt thoi được nhuộm bằng mỡ rán (CS46B) hoặc mỡ bò (CS61) (Trung tâm Vật liệu thử nghiệm - Hà Lan) được cắt thành các đĩa vi mô 96 hố rỗng và thực hiện các bài đọc trước khi giặt để đo cường độ vết bẩn. Dung dịch lipaza được chuẩn bị trong nước FH32, và sau đó được chuyển (200 μ L) vào vết bẩn bằng cách sử dụng pipet đa kênh ngay trước khi ủ ở 40°C, với lắc ở 200 vòng/phút trong 20 phút. Sau khi rửa, nước rửa sạch ngay lập tức được loại bỏ bằng cách sử dụng một pipet đa kênh, và các đĩa vết bẩn được rửa 3 lần với 200 μ L dH₂O, trước khi để qua đêm trong tủ cho khô. Sau khi khô, các tấm vết bẩn được quét kỹ thuật số và đo deltaE của chúng. Giá trị này được sử dụng để thể hiện hiệu quả làm sạch và được định nghĩa là sự khác biệt về màu sắc giữa vải trắng và vải bị ô sau khi giặt. Về mặt toán học, định nghĩa của deltaE là:

$$\text{deltaE} = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

trong đó ΔL là số đo sự khác biệt về độ tối giữa vải đã giặt và vải trắng; Δa và Δb là số đo sự khác biệt về độ đỏ và độ vàng tương ứng giữa cả hai tấm vải. Từ phương trình này, rõ ràng là giá trị của deltaE càng thấp thì vải sẽ càng trắng. Liên quan đến kỹ thuật đo màu sắc này, tham khảo Ủy ban Quốc tế về quyền lưu hành (CIE); Khuyến nghị về Không gian màu đồng nhất, phương trình chênh lệch màu, thuật ngữ màu đo tâm lý, bổ sung số 2 đến CIE Publication, số 15, Phép đo màu, Văn phòng Trung tâm Ia CIE, Paris 1978.

Ở đây, hiệu quả làm sạch được biểu thị dưới dạng chỉ số loại bỏ vết bẩn (SRI):

$$\text{SRI} = 100 - \text{deltaE}.$$

SRI càng cao thì vải càng sạch, SRI = 100 (màu trắng).

Nghiên cứu giặt trong chai nhỏ để có lợi ích làm sạch SRP/lipaza

Giặt sơ vải:

Vải polyeste dệt kim đã rửa sạch được cắt thành các hình vuông 5x5cm. Cho vào một chai thủy tinh 250mL 0,5g chế phẩm chứa SRP và lipaza đã được pha loãng với 200mL nước Prenton và thêm vải polyeste trước khi ủ ở 30°C trong 30 phút. Điều này cho ra nồng độ SRP cuối cùng là 50ppm (khi rửa). Vải được xả hai lần trong nước Prenton và để khô, trước khi giặt lại lần nữa với công thức và điều kiện tương tự. Đối chứng được sử dụng là công thức không có SRP và cũng có đối chứng cộng với SRP không có lipaza.

Cấp vết bẩn:

Vết bẩn được sử dụng cho các thí nghiệm này là dầu hướng dương có chứa 0,2% thuốc nhuộm Macrolex Violet. Một thể tích 100 μ L cho mỗi mẫu vết bẩn đã được cấp và để khô và ủ trong 5 ngày ở tốc độ r/t, trước khi thực hiện phép đọc 'trước giặt' về cường độ vết bẩn (giá trị DE*).

Lần giặt chính:

Lần giặt chính để làm sạch vết dầu hướng dương/thuốc nhuộm macrolex là lặp lại các điều kiện giặt trước mặc dù sử dụng 3 hình vuông vải bị ố và 2 hình vuông vải bông dệt. Sau khi giặt, vải được xả hai lần trong nước Prenton và để khô trước khi đo cường độ vết bẩn sau khi giặt và tính toán SRI như một thước đo làm sạch.

Nghiên cứu giặt ở Tergo cho lợi ích làm sạch SRP/lipaza

Giặt sơ vải:

Vải polyeste dệt kim đã rửa sạch được cắt thành các hình vuông 5x5cm. Cho vào nồi Tergo 1L, 2,5g chế phẩm chứa SRP và lipaza đã được pha loãng với 1L nước FH26 và thêm vải polyeste trước khi ủ ở 30°C trong 30 phút. Vải bông dệt được thêm vào để đảm bảo tỷ lệ chất lỏng: vải là 20:1 được duy trì. Điều này cho ra nồng độ SRP cuối cùng là 50ppm (khi rửa). Vải được xả hai lần trong nước FH26 và để khô, trước khi giặt lại lần nữa với công thức và điều kiện tương tự. Đối chứng được sử dụng là công thức có chứa SRP nhưng không có lipaza.

Cấp vết bẩn:

Vết bẩn được sử dụng cho các thí nghiệm này là dầu Dende. Thể tích 200 μ L cho mỗi mẫu nhuộm polyeste được cấp và để khô và ủ trong 3 ngày ở tốc độ r/t.

Lần giặt chính:

Lần giặt chính để làm sạch vết dầu Dende là lặp lại các điều kiện trước khi giặt bằng cách sử dụng 4 hình vuông vải nhuộm dầu Dende cộng với 3 miếng bông nhuộm mỡ lợn (để làm sạch lipaza). Vải bông dệt được thêm vào để đảm bảo tỷ lệ chất lỏng: vải là 20:1. Sau khi giặt, vải được xả hai lần trong nước FH26 và để khô trước khi đo 'cường độ vết bẩn' sau khi giặt và tính toán SRI như một thước đo làm sạch.

Ví dụ 1 - Sàng lọc các lipaza khác nhau để đảm bảo tính ổn định trong bảo quản công thức

Để so sánh với lipaza chuẩn có sẵn trên thị trường là Lipex 100L (một loại lipaza từ nấm) được biết là làm phân hủy polyme loại bỏ vết bẩn Texcare UL (SRP), ba loại lipaza thuộc loại nấm khác nhau có sẵn trên thị trường, cộng với hai loại lipaza có nguồn gốc vi khuẩn và một loại từ thực vật được ủ trong SRP chứa công thức tẩy giặt trong thời gian 4 tuần, từ đó 1mL mẫu được chiết xuất để kiểm tra hoạt tính lipaza và tính toàn vẹn của SRP. SRP là một polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste, polyme gốc polypropylen terephthalat.

Ba loại lipaza thuộc loại nấm được mua từ Sigma Aldrich có nguồn gốc từ các sinh vật khác nhau: *Rhizomucor miehei* (cat. No: L4277), *Thermomyces lanuginosus* (cat. No: L0777), *Candida rugosa* (cat. No: L1754). Amano lipaza của vi khuẩn từ *Burkholderia cepacia* cũng được mua từ Sigma (cat. Số: 534641). Lipaza vi khuẩn thứ hai được sử dụng trong các nghiên cứu này (PinLip) có nguồn gốc từ *Psychromonas ingrahamii*, và được cung cấp dưới dạng enzym tinh khiết bởi Đại học Exeter (enzym được sử dụng giống với enzym được bộc lộ trong WO 2017/036901). Lipaza từ mầm lúa mì (Mua từ Sigma Aldrich - cat. Số: L3001) cũng được thử nghiệm trong các nghiên cứu này. Dựa trên hoạt tính lipaza cụ thể như được trích dẫn bởi nhà cung cấp thương mại hoặc được xác định từ quá trình làm việc trước đó, lipaza được đưa vào các mẫu bảo quản để tạo ra hoạt tính đơn vị/mL tương tự như khi bổ sung 0,4% w/v của enzym chuẩn Lipex 100L - tương ứng với chất cuối cùng bổ sung lipaza 400 Đơn vị/mL. Trong số sáu lipaza được thử nghiệm so với Lipex,

chỉ hai trong số này được chứng minh là giữ được hoạt tính của lipaza sau 4 tuần bảo quản trong công thức giặt là (có chứa SRP). Cả hai loại lipaza vi khuẩn đều hoạt động sau thời gian lưu trữ 4 tuần, với Amano lipaza từ *Burkholderia cepacia* duy trì mức độ hoạt động tương tự như điểm chuẩn Lipex 100L. Không có loại lipaza thuộc loại nấm/thực vật nào được mua từ Sigma Aldrich được chứng minh là hoạt động sau khi bảo quản 4 tuần trong công thức giặt là ở 37°C.

Thí nghiệm này cho thấy rằng các lipaza của vi khuẩn vẫn giữ được chức năng làm sạch hiệu quả sau khi bảo quản trong chế phẩm tẩy rửa có chứa polyme loại bỏ vết bẩn.

Ví dụ 2 - So sánh hoạt động của lipaza đối với sự thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn

Các mẫu chế phẩm từ những mẫu vẫn giữ được hoạt tính lipaza sau 4 tuần bảo quản (tức là đối chứng Lipex 100L, PinLip từ *Psychromonas ingrahamii* và Amano lipaza từ *Burkholderia cepacia*) được kiểm tra tính toàn vẹn SRP thông qua NMR.

Hình 1 cho thấy phổ NMR của công thức chứa SRP đã được ủ trong 4 tuần trong điều kiện không có lipaza. Hình này cho thấy rằng đỉnh NMR tương ứng với SRP vẫn giữ nguyên hình dạng của nó sau khi bảo quản ở cả 37°C và 45°C trong 4 tuần (tức là phổ giống hệt với $T = 0$).

Ngược lại, hình 2 cho thấy độ nguyên vẹn cao nhất bị mất đi khi Lipex 100L được bao gồm trong công thức giặt SRP. Điều này được chuyển thành sự giảm pic polyme, cũng như tăng cường độ pic tương ứng với đơn vị monome (axit terephthalic) và các pic liên quan đến oligome. Điều thú vị là khi được ủ với Amano lipaza từ *Burkholderia cepacia*, NMR cho thấy rõ ràng SRP giữ được tính toàn vẹn của cấu trúc mặc dù thời gian ủ 4 tuần ở cả 37°C và 45°C (hình 3). Các phép đo hoạt động lipaza lấy từ cùng một mẫu này trước đây đã được mô tả trong ví dụ 1. Điều thú vị là lipaza từ *Psychromonas ingrahamii* (PinLip) cũng không cho thấy hoạt động thủy phân đối với Texcare SRP, với thời gian của các mẫu NMR trong hình 4 cho thấy sự bảo quản SRP NMR cao nhất trong suốt thời gian bảo quản ở 45°C.

Kết quả này cho thấy lipaza có nguồn gốc vi khuẩn thích hợp hơn để tương thích với SRP, vì nấm Lipex 100L đặc biệt tích cực đối với quá trình thủy phân SRP, thậm chí chỉ sau 1 tuần ủ.

Ví dụ 3 Đo lường lợi ích làm sạch SRP còn lại sau khi bảo quản lipaza trong công thức chứa SRP - Lipex 100L so với Amano lipaza so với PinLip

Với phân tích NMR của các công thức được lưu trữ trước đây cho thấy sự bảo toàn tính toàn vẹn cấu trúc SRP (ví dụ 2) và các xét nghiệm sinh hóa cho thấy hoạt động lipaza vẫn duy trì (ví dụ 1), các kết quả sau đây cung cấp một thước đo về lợi ích làm sạch phát sinh do sự hiện diện của SRP và lipaza.

Bảng 1 cho thấy rằng trong các công thức kiểm soát, sự hiện diện của SRP dẫn đến sự gia tăng đáng kể trong việc làm sạch (~ 10 dSRI). Trong công thức SRP có chứa Lipex 100L, mức độ làm sạch sẽ giảm đi khi so sánh với công thức SRP của chính nó. Điều này cho thấy lợi ích làm sạch do SRP lớn hơn so với Lipex 100L và nhấn mạnh tầm quan trọng của việc bảo quản SRP trong kho. Lợi ích làm sạch do polyme loại bỏ vết bẩn còn nguyên vẹn về cấu trúc và lipaza vi khuẩn hoạt động (Amano hoặc PinLip) cũng được thể hiện trong bảng. Lợi ích làm sạch bổ sung từ việc lipaza cùng có mặt với SRP được quan sát thấy trong những trường hợp này.

Mẫu	SRI
Đối chứng âm tính (công thức - SRP)	$85,45 \pm 2,42$
Đối chứng dương tính (công thức + SRP)	$93,96 \pm 0,72$
A Công thức + SRP + Lipex 100L	$92,03 \pm 0,22$
1 Công thức + SRP + Amano lipaza	$95,85 \pm 0,45$
2 Công thức + SRP + PinLip	$95,91 \pm 0,77$

Bảng 1 Cho thấy tác động tích cực của lipaza vi khuẩn với SRP

Công thức không có SRP hoặc lipaza có SRI là ~ 85 . Việc thêm SRP đã cải thiện SRI lên ~ 94 . Việc bổ sung Lipex 100L, một loại enzym lipaza thuộc loại nấm, vào đối chứng dương tính, có tác động tiêu cực, do đó SRI thậm chí còn thấp hơn đối chứng dương tính. Việc bổ sung một trong hai enzym vi khuẩn (Amano lipaza hoặc PinLip) không cho thấy tác động tiêu cực lên SRP và đã đưa ra một cải thiện thống kê nhỏ so với đối chứng dương tính.

Yêu cầu bảo hộ

1. Chế phẩm tẩy rửa chứa:

(i) polyme loại bỏ vết bẩn với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% trọng lượng, ưu tiên là từ 0,2 đến 9% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,25 đến 8, thậm chí ưu tiên hơn nữa là từ 0,5 đến 6% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 1 đến 5% trọng lượng; và,

(ii) enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0005 đến 2,5% trọng lượng, ưu tiên là từ 0,005 đến 2% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,01 đến 1% trọng lượng,

trong đó polyme loại bỏ vết bẩn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste,

trong đó polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyetylen và/hoặc polypropylen terephtalat; và,

trong đó enzym lipaza không có nguồn gốc từ nấm là enzym lipaza của vi khuẩn có nguồn gốc từ *Burkholderia cepacia*, *Pseudomonas fluorescence* hoặc *Psychromonas ingrahamii*.

2. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm tẩy rửa chứa chất hoạt động bề mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 60% trọng lượng, ưu tiên là từ 2,5 đến 50% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 4 đến 40% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 8 đến 35% trọng lượng.

3. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm 3, trong đó chế phẩm tẩy rửa chứa chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion, ưu tiên là chứa cả chất hoạt động bề mặt anion và không ion.

4. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm tẩy rửa này là chế phẩm tẩy giặt.

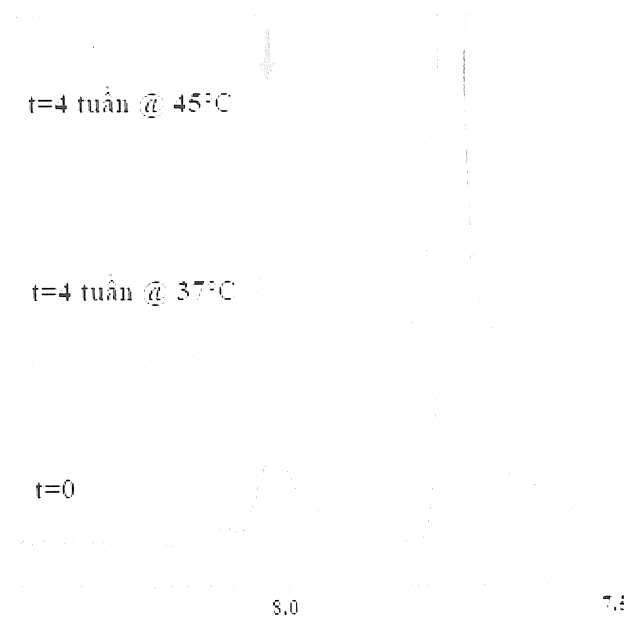
5. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm 4, trong đó chế phẩm tẩy giặt này ở dạng lỏng hoặc bột, ưu tiên là chất tẩy rửa dạng lỏng.

6. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 5, trong đó chế phẩm tẩy giặt chứa polyamin được alkoxyl hóa, ưu tiên là với hàm lượng từ 0,1 đến 8% trọng lượng, ưu tiên hơn là từ 0,2 đến 6% trọng lượng, ưu tiên hơn cả là từ 0,5 đến 5% trọng lượng.

7. Chế phẩm tẩy rửa theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó chế phẩm này còn chứa enzym khác được chọn từ nhóm bao gồm: proteaza, xenlulaza, alpha-amylaza, peroxidaza/oxidaza, pectat lyaza và/hoặc mannaza.

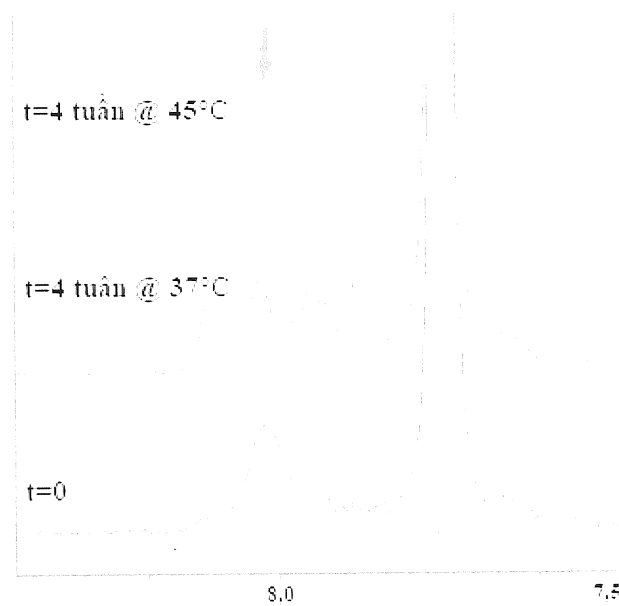
8. Phương pháp xử lý bề mặt đồ vật bằng chế phẩm tẩy rửa chứa i) enzym lipaza; và ii) polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste, tốt hơn là polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste của polyetylen và/hoặc polypropylen terephthalat; để cung cấp khả năng làm sạch bằng phân giải lipit mà không làm thoái hóa polyme loại bỏ vết bẩn gốc polyeste nêu trên, phương pháp này bao gồm việc kết hợp chế phẩm tẩy rửa của enzym lipaza vi khuẩn vào chế phẩm tẩy rửa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7; và xử lý tiếp bề mặt đồ vật, ưu tiên là vải dệt, với chế phẩm nêu trên.

Hình 1



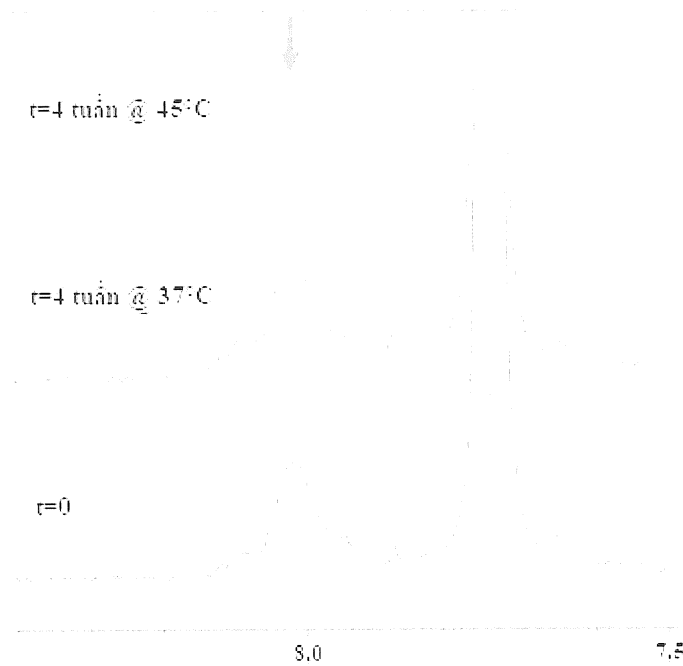
Hình 1: Kiểm soát quá trình ủ của công thức trừ lipaza. Đỉnh chính cho SRP được đánh dấu.

Hình 2



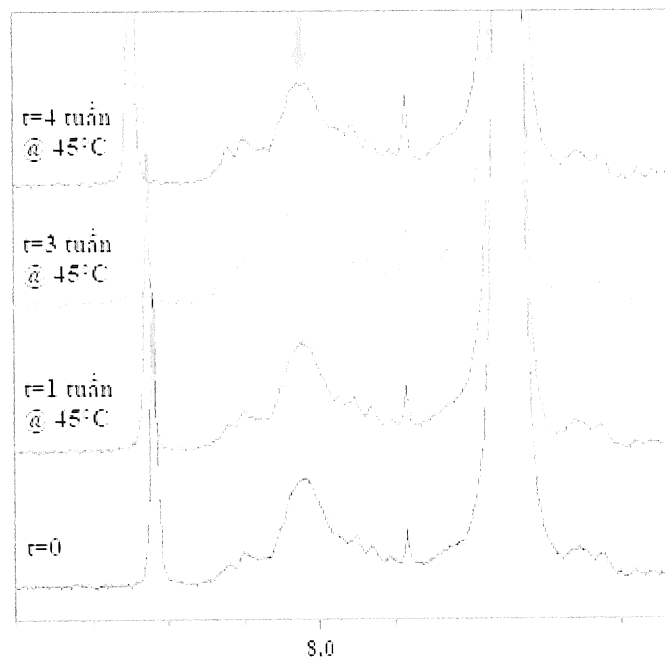
Hình 2: Công thức cộng với Lipex 100L (Fungal Lipaza). Đỉnh chính cho SRP được đánh dấu.

Hình 3



Hình 3: Công thức cộng với Amano lipaza từ *Burkholderia cepacia*. Đỉnh chính cho SRP được đánh dấu.

Hình 4



Hình 4: Công thức cộng với PinLip. Đỉnh chính cho SRP được đánh dấu.