



(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)



1-0049046

(51)^{2022.01} C11D 3/00; C11D 11/00; C11D 17/00; (13) B
C11D 3/37; C11D 3/34; C11D 1/02;
C11D 17/04

(21) 1-2022-07711

(22) 10/05/2021

(86) PCT/EP2021/062327 10/05/2021

(87) WO 2021/239453 A1 02/12/2021

(30) 20177450.2 29/05/2020 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/05/2023 422A

(73) Unilever Global IP Limited (GB)

Port Sunlight Wirral, Merseyside CH62 4ZD, United Kingdom

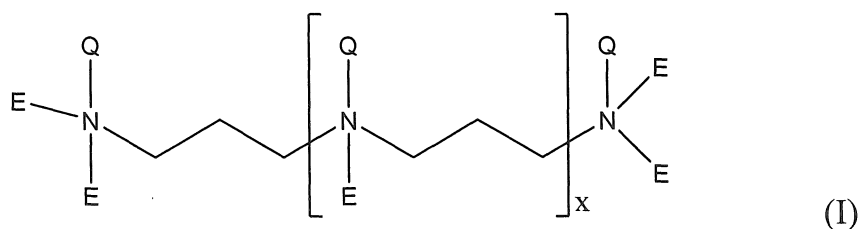
(72) BENNETT Julie (GB); CARSWELL Robert John (GB); TÜRK Holger Michael (DE); ENGERT Susanne Carina (DE); HAYDL Alexander Michael (DE).

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

(54) CHẾ PHẨM GIẶT TÂY DẠNG LÔNG, PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ VẾT BẨN VÀ SẢN PHẨM GIẶT TÂY CHỨA NÓ

(21) 1-2022-07711

(57) Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng gồm có: (i) chất hoạt động bề mặt được chọn từ các chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng, chất hoạt động bề mặt không ion, và hỗn hợp của chúng với lượng từ 1% đến 60% trọng lượng toàn bộ chế phẩm; và (ii) oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính với lượng từ 0,05% đến 10% trọng lượng và có công thức sau (I)



trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(\text{RO})_n\text{-R}'(\text{I})$, trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50, tốt hơn là từ 10 đến 40; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 80%, tốt hơn nữa là ít nhất 90% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và x có giá trị trong khoảng từ 1 đến 3.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng bao gồm một số etoxylat oligopropylenimin được biến đổi lưỡng tính và việc sử dụng chế phẩm này để loại bỏ vết bẩn bám khỏi đồ vải, đặc biệt là vết bẩn dạng hạt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất lỏng giặt vẫn đang là đề tài trong lĩnh vực nghiên cứu và phát triển hiện thời. Ngày nay, người tiêu dùng ngày càng nhận thức được tác động môi trường và phát thải khí nhà kính, do đó ngày càng có nhiều người chuyển sang giặt tẩy ở nhiệt độ thấp hơn và chu trình ngắn hơn. Đồng thời, họ tìm các sản phẩm giặt tẩy có chứng nhận về môi trường có thể cải thiện hiệu suất giặt sạch trong các điều kiện giặt ôn hoà hơn như vậy.

Do chất lỏng giặt tẩy thường chứa các chất hoạt động bề mặt, nên cách thức để đáp ứng yêu cầu này là đưa vào chế phẩm các thành phần có trọng số hiệu năng cao, có thể hoạt động ghép đôi với các chất hoạt động bề mặt đã có. Những thành phần này có thể thay thế một phần các chất hoạt động bề mặt và hỗ trợ hiệu năng làm sạch cho các chất hoạt động bề mặt được giữ lại. Do đó, có thể làm sạch nhiều đồ giặt hơn khi dùng cùng một lượng hóa chất hoạt tính hoặc chỉ cần lượng hóa chất ít hơn để loại bỏ với cùng lượng vết bẩn, vết bẩn. Các thành phần thích hợp đã được nghiên cứu sâu rộng, đó là các polyme có chức năng làm sạch, ví dụ polyme chống lắng đọng, chúng có thể hỗ trợ cho hệ thống chất hoạt động bề mặt trong việc loại bỏ vết bẩn khỏi đồ vải.

Công bố đơn sáng chế WO03/015906A1 đề cập đến các chất phân tán kỵ nước oligomeric mới và các chế phẩm giặt tẩy bao gồm các chất phân tán oligomeric. Sáng chế cũng mô tả một trong các phương án đó là chất phân

tán thích hợp để sử dụng trong hệ thống chất phân tán theo sáng chế này có chứa polyalkylenimin.

Công bố đơn sáng chế EP1865050B1 mô tả chế phẩm thích hợp để xử lý đồ vải bị bám bẩn bao gồm chất tẩy trắng hypohalit và chất tạo huyền phù cho vết bẩn được chọn từ nhóm bao gồm diamin được etoxyl hóa, polyamin được etoxyl hóa, polyme amin được etoxyl hóa, và hỗn hợp của chúng.

Công bố đơn sáng chế EP2961821B1 mô tả việc sử dụng polypropylenimin được alkoxyl hóa, được chọn từ những chất có chuỗi trực chính polypropylenimin mạch thẳng với trọng lượng phân tử (Mn) trong khoảng từ 300 g/mol đến 4000 g/mol để chăm sóc cho đồ giặt là. Chế phẩm giặt tẩy cũng được mô tả bao gồm ít nhất một polyme nói trên, ít nhất một chất hoạt động bề mặt anion và ít nhất một chất phụ gia làm mềm nước được chọn từ xitrat, phosphat, silicat, cacbonat, phosphonat, cacboxylat amin và polycarboxylat. Sáng chế cũng mô tả quy trình sản xuất chế phẩm giặt tẩy nói trên.

Theo tình trạng kỹ thuật, vẫn còn đó nhu cầu về cải thiện hiệu quả của polyme chống lắng đọng liên quan đến việc loại bỏ vết bẩn, đặc biệt là loại bỏ vết bẩn dạng hạt. Hơn nữa, người ta nhận thấy rằng việc đưa vào cả polyme chống lắng đọng như vậy có thể làm giảm độ nhớt của chất lỏng được tạo ra, dẫn đến làm giảm sự đón nhận của người tiêu dùng, và do đó cần phải có thêm công nghệ làm tăng độ nhớt.

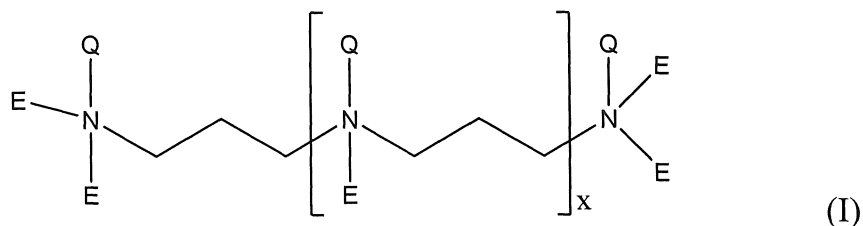
Do đó, mục đích của sáng chế này là cung cấp chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa polyme chống lắng đọng có thể cải thiện khả năng loại bỏ vết bẩn. Mục đích khác của sáng chế này là cung cấp chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng với khả năng loại bỏ vết bẩn được cải thiện mà không phải thỏa hiệp với đặc trưng nhớt của chế phẩm này. Mục đích khác nữa của sáng chế

này là cung cấp chế phẩm như trên mà giảm được lượng tổng thể các chất hóa học.

Điều không ngờ là, các tác giả sáng chế lại phát hiện ra rằng loại polyme chống lắng đọng đặc thù, gọi là oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính, có thể cải thiện khả năng loại bỏ vết bẩn như mong muốn khi được sử dụng trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng. Ngoài ra, lợi ích nói trên là có thể đạt được mà không phải thỏa hiệp với độ nhớt của sản phẩm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Khía cạnh thứ nhất của sáng chế này là cung cấp chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng bao gồm: (i) một hoặc một số chất hoạt động bề mặt được chọn từ các chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng, chất hoạt động bề mặt không ion và hỗn hợp của chúng với lượng từ 1% đến 60% trọng lượng toàn bộ chế phẩm; và (ii) từ 0,05 đến 10 % oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính có công thức sau (I)



trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(\text{RO})_n\text{-R}'$ (I), trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50, tốt hơn là từ 10 đến 40; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 80%, tốt hơn nữa là ít nhất 90% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và x có giá trị trong khoảng từ 1 đến 3.

Theo khía cạnh thứ hai của sáng chế, cung cấp việc sử dụng chế phẩm theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế này để loại bỏ vết bẩn khỏi đồ vải. Ngoài ra còn cung cấp phương pháp để loại bỏ vết bẩn khỏi đồ vải, bao gồm các bước theo trình tự: (a) pha loãng một liều chế phẩm theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế này để tạo thành chất lỏng giặt tẩy, với liều lượng này là từ 10g đến 100g; và (b) giặt đồ vải bằng chất lỏng giặt tẩy trên. Tốt hơn là, vết bẩn là loại vết bẩn dạng hạt.

Theo khía cạnh thứ ba của sáng chế này, cung cấp sản phẩm bao gồm chế phẩm theo khía cạnh thứ nhất của sáng chế, trong đó chế phẩm này được chứa đựng trong túi chứa nhiều liều dùng, tốt hơn là túi chứa nhiều liều dùng này có đo liều lượng hoặc ở trong gói liều đơn vị bằng màng polymêphù hợp để không bị hòa tan cho đến khi cho vào nước.

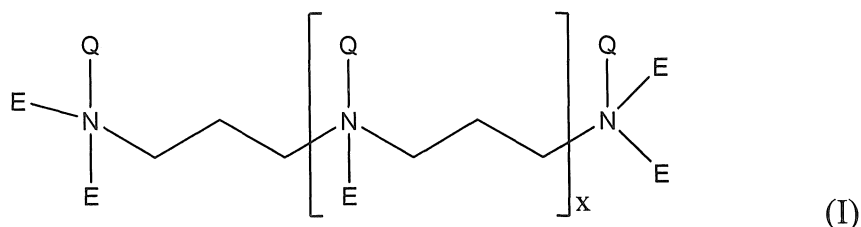
Những khía cạnh, tính năng và lợi ích này sẽ trở nên rõ ràng đối với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi đọc phần mô tả chi tiết sau đây và các yêu cầu bảo hộ được đưa ra.

Mô tả chi tiết sáng chế

Bất kỳ tính năng nào của một khía cạnh thuộc sáng chế này có thể được sử dụng trong bất kỳ khía cạnh nào khác của sáng chế. Bất kỳ tính năng nào được mô tả là “ưu tiên” phải được hiểu là được ưu tiên đặc biệt khi kết hợp với tính năng hoặc các tính năng được ưu tiên hơn nữa. Ở đây, bất kỳ tính năng nào của một phương án cụ thể có thể được sử dụng trong bất kỳ phương án nào khác của sáng chế này. Từ “bao gồm” ở đây có nghĩa là “bao hàm” nhưng không nhất thiết là “tạo thành từ” hoặc “cấu thành từ”. Nói cách khác, các bước hoặc tùy chọn được liệt kê không cần phải đầy đủ. Cần lưu ý rằng các ví dụ được đưa ra trong mô tả dưới đây nhằm làm rõ sáng chế này và không nhằm mục đích giới hạn sáng chế này trong các ví dụ đó. Tất cả các tỷ lệ phần trăm là tỷ lệ phần trăm theo trọng lượng của

chất đó so với tổng trọng lượng của chế phẩm trừ khi có chỉ định khác. Ngoại trừ trong các ví dụ thử nghiệm sáng chế, hoặc trong trường hợp được chỉ dẫn khác đi một cách rõ ràng, tất cả các số liệu trong bản mô tả này để chỉ lượng chất liệu hoặc các điều kiện phản ứng, tính chất vật lý của chất liệu và/hoặc việc sử dụng phải được hiểu là đã được điều chỉnh bởi từ “khoảng”. Trừ khi được chỉ định cụ thể, phạm vi số liệu được biểu thị theo dạng "từ x đến y" được hiểu là bao gồm cả x và y. Đối với một dấu hiệu cụ thể, khi nhiều phạm vi được ưu tiên được mô tả theo dạng "từ x đến y", phải hiểu rằng tất cả các phạm vi kết hợp các điểm cuối khác nhau cũng phải được tính đến.

Oligopropylenimin etoxylat theo sáng chế này được biến đổi lưỡng tính và có công thức sau (I)



trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(RO)_n-R'$ (I), trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và x có giá trị trong khoảng từ 1 đến 3.

Các ion trung hòa điện tích của nguyên tử nitơ bậc bốn trong công thức (I) có thể là ion SO_3^- hoặc ion alkyl sulfat (monoalkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon). Những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực hiểu rằng sau khi trung hòa theo tùy chọn trong quy trình sản xuất và/hoặc bước tùy chọn pha loãng với nước thì các anion và cation khác có thể xuất hiện cùng với oligome có dạng theo công thức (I).

Tốt hơn là, ít nhất 80% của tất cả các đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, ít nhất 90% của tất cả các đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Tốt nhất là, từ 93% đến 97% của tất cả các đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là, ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- .

Tốt hơn là, tỷ lệ giữa Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon so với R' là SO_3^- trong khoảng từ 1:1 đến 1:0,8.

Tốt hơn là, x có giá trị là 2 hoặc 3.

Tốt hơn là, ít nhất 90% của tất cả các đơn vị Q là metyl và/hoặc x có giá trị là 2 hoặc 3.

Tốt hơn là, n có giá trị trung bình từ 10 đến 40, tốt hơn nữa là từ 15 đến 30.

Tốt hơn là, x có giá trị là 2 và/hoặc n có giá trị trung bình từ 15 đến 30, và/hoặc ít nhất 90% của tất cả các đơn vị Q là metyl.

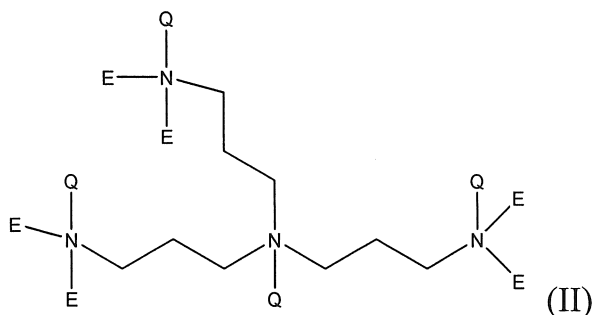
Theo một số phương án được ưu tiên, x có giá trị là 1, 2 hoặc 3, ít nhất 80% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và tỷ lệ giữa Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon so với R' là SO_3^- trong khoảng từ 1:1 đến 1:0,8.

Theo các phương án được ưu tiên hơn nữa, ít nhất 90% trong số tất cả các đơn vị Q là metyl, và x có giá trị là 2 hoặc 3, và tỷ lệ giữa Q là metyl so với R' là SO_3^- trong khoảng từ 1:1 đến 1:0,8.

Theo các phương án vẫn được ưu tiên hơn nữa, x có giá trị là 2, ít nhất 90% của tất cả các đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn đó là C1, và n có giá trị trung bình từ 15 đến 30, và tỉ lệ giữa Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon so với R' là SO_3^- trong khoảng từ 1:1 đến 1:0,8.

Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Tốt hơn là, chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo sáng chế này bao gồm oligopropyleneimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính phù hợp với công thức (I), trong đó x có giá trị là 2, và một hoặc một số chất đồng phân có công thức sau (II)



trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(RO)_n-R'$ (I), trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 80%, tốt hơn nữa là ít nhất 90% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế này có tỷ lệ mol giữa oligopropyleneimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính có công thức (I) so với chất đồng phân có công thức (II) ít nhất có tỉ lệ là 10:1.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế này còn bao gồm sulfat của kim loại kiềm và/hoặc amin. Ví dụ đại diện là muối sulfat của amin, chẳng hạn như muối sulfat của alkanolamin.

Oligopropyleneimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính phù hợp với công thức (I) có thể được sản xuất bằng quy trình theo trình tự: (a) cung cấp amin được chọn từ amoniac, 1,3-propylendiamin, bis-(3,3'-aminopropyl) amin, bis-(3,3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin, và hỗn hợp của chúng, (b) theo tùy ý tiến hành xanoetyl hóa chất amin nói trên với acrylonitril theo tỷ lệ từ 100:1 đến 1:2,5, tốt hơn là từ 10:1 đến 1:2,5,

còn tốt hơn nữa là từ 3:1 đến 1:2,1, tiếp theo là hydro hóa, để thu được oligopropylenimin với đơn vị lặp 2, 3 và 4, (c) theo tùy ý tính chế oligopropylenimin thu được từ bước (b), (d) etoxyl hóa chất amin nói trên và/hoặc oligopropylenimin từ bước (a), (b) hoặc (c), và (e) ít nhất một phần được bậc bốn hóa và transsulfat hóa bằng di-alkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn là, bước tinh chế (c) được thực hiện để thu được oligopropylenimin với đơn vị lặp 2, 3 và 4 và hỗn hợp của chúng với độ tinh khiết ít nhất là 80%, tốt hơn là ít nhất 90% trọng lượng. Tốt hơn là, bước etoxyl hóa (d) được thực hiện trong hai bước phụ, cụ thể là (d.1) chuyển đổi với tối đa một mol EO cho mỗi nhóm chức N-H, tiếp theo là (d.2) chuyển đổi với nhiều EO hơn dưới xúc tác kiềm. Tốt hơn là, quá trình bậc bốn hóa ở bước (e) được thực hiện với dimetyl sulfat. Tốt hơn là, quá trình transsulfat hóa ở bước (e) được thực hiện với axit sulfuric làm chất xúc tác. Tốt hơn là, quá trình transsulfat ở bước (e) được thực hiện theo định lượng ($\geq 80\%$) và thu được cation yếu hoặc oligome trung tính.

Ngoài ra, quá trình này có thể bao gồm bước trung hòa axit sulfuric tiếp theo với chất bazơ được chọn từ các chất hydroxit của kim loại kiềm và amin. Tốt hơn là, chất bazơ được chọn từ các amin, tốt hơn nữa là có thể sử dụng các alkanolamin, hoặc các dung dịch nước của chúng.

Các bước quy trình từ (a) đến (c) có thể được thực hiện thông qua tiến trình A hoặc tiến trình B.

Tiến trình A: một đương lượng của acrylonitril có thể được thêm từng giọt vào lượng dư 1,3-propylendiamin, bis-(3,3'-aminopropyl) amin, hoặc bis-(3,3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin, hoặc hỗn hợp của chúng (lên đến 100 đương lượng), theo tùy chọn được hòa tan trong dung môi, trong bình phản ứng ở nhiệt độ từ 5°C đến 80°C, như được mô tả trong bằng sáng chế CN107311891. Sau khi việc bổ sung hoàn tất, phản ứng có

thể được khuấy ở nhiệt độ chỉ định cho đến khi nguyên liệu ban đầu được tiêu thụ hết và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau khi theo tùy chọn thực hiện việc tinh chế, hỗn hợp thô đó có thể được hydro hóa trong lò phản ứng áp suất với xúc tác bởi chất xúc tác [Cu], [Co], [Ni], [Pd], [Pt] hoặc [Ru], có hoặc không có dung môi ở áp suất cao của hydro và theo tùy chọn là của amoniac, như được mô tả trong bằng sáng chế DD238043 và/hoặc JP08333308 và/hoặc WO2018046393. Trong quá trình hydro hóa, nhiệt độ có thể từ 70°C đến 200°C, tốt hơn là từ 70°C đến 150°C, và áp suất hydro từ 1 đến 250 bar, tốt hơn là từ 50 đến 250 bar. Chất xúc tác có thể được loại bỏ, ví dụ bằng cách lọc, và các chất bay hơi có thể được loại bỏ bằng việc hạ áp suất. Sau đó, hỗn hợp thu được của các hợp chất oligoamin mong muốn có thể được tách ra trong bước tiếp theo thông qua chưng cất dưới áp suất thấp (<1 bar) để thu được các hợp chất mong muốn tinh khiết, bis-(3,3'-aminopropyl) amin, bis-(3, 3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin hoặc tris-(3,3', 3' '- aminopropyl)-1,3-propylendiamin.

Tiến trình B: acrylonitril (lên đến 2,5 đương lượng) có thể được cho thêm từng giọt vào một đương lượng của amoniac, 1,3-propylendiamin, bis-(3,3'-aminopropyl) amin, hoặc bis-(3,3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin, hoặc hỗn hợp của chúng, được hòa tan tùy ý trong dung môi, trong bình phản ứng ở nhiệt độ từ 5°C đến 80°C, như được mô tả trong sáng chế CN102941160 và/hoặc WO9214709. Cho đến khi phản ứng bổ sung được hoàn toàn, phản ứng có thể được khuấy ở nhiệt độ chỉ định cho đến khi các nguyên liệu ban đầu được tiêu thụ hết và sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sau khi theo tùy chọn được tinh chế thì hỗn hợp thô đó có thể được hydro hóa trong lò phản ứng áp suất được xúc tác bởi chất xúc tác [Cu], [Co], [Ni], [Pd], [Pt] hoặc [Ru] có hoặc không có dung môi ở áp suất cao của hydro và theo tùy chọn là của amoniac, như được mô tả trong sáng chế DD238043 và/hoặc JP08333308 và/hoặc WO 2018046393. Trong

quá trình hydro hóa, nhiệt độ có thể từ 70°C đến 200°C, tốt hơn là từ 70°C đến 150°C, và áp suất hydro từ 1 bar đến 250 bar, tốt hơn là từ 50 bar đến 250 bar. Chất xúc tác có thể được loại bỏ, ví dụ bằng cách lọc, và các chất bay hơi có thể được loại bỏ bằng việc hạ áp suất. Sau đó, hỗn hợp thu được của các hợp chất oligoamin mong muốn có thể được tách ra trong bước tiếp theo thông qua chưng cất dưới áp suất thấp (<1 bar) để thu được các hợp chất sản phẩm được tinh chế, bis-(3,3'-aminopropyl) amin, bis-(3, 3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin hoặc tris-(3,3', 3' '- aminopropyl)-1,3-propylendiamin.

Hỗn hợp thô theo tiến trình (A) hoặc (B) chứa chủ yếu (>50% mol) oligoamin mạch thẳng, tốt hơn là hơn 70% mol, tốt hơn nữa là oligoamin mạch thẳng với hơn 80% mol. Tốt hơn là, hỗn hợp thô theo tiến trình (A) hoặc (B) được tinh chế bằng cách chưng cất, để loại bỏ bất kỳ tạp chất nào từ monome, oligome khác hoặc cấu trúc mạch nhánh và đồng phân mạch nhánh tương ứng, để thu được các hợp chất sản phẩm mạch thẳng, bis-(3, 3'-aminopropyl) amin, bis-(3,3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin hoặc tris-(3,3', 3''-aminopropyl)-1,3-propylendiamin, hoặc hỗn hợp của chúng, với độ tinh khiết ít nhất là 80% trọng lượng, tốt hơn nữa là ít nhất 90% trọng lượng và tốt hơn nữa là > 95% trọng lượng. Theo một phương án, oligoamin có thể chứa thêm hợp chất đồng phân sau khi được etoxyl hóa và biến đổi lưỡng tính, tương ứng với công thức (II) như đã mô tả ở trên.

Bước (d) của quy trình có thể được thực hiện như sau. Oxit etylen được cho thêm vào bước thứ nhất (i) của bước quy trình (d) với lượng từ 0,2 đến 1,0 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI), tốt hơn là từ 0,5 đến 0,99, tốt hơn nữa là từ 0,6 đến 0,95 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI), thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,70 đến 0,95 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI) (dưới điều kiện hydroxyetyl hóa). Theo một

phương án được ưu tiên, lượng đơn vị oxit etylen tối thiểu cho mỗi nhóm NH được cho thêm vào trong bước (i) ít nhất phải giống với lượng chất xúc tác cơ bản C được thêm vào sau đó trong bước (ii), hoặc cao hơn, để ngăn sự hình thành polyetylen glycol thông qua phản ứng trực tiếp của chất xúc tác C với oxit etylen trong bước (ii). Tốt hơn là, tổng lượng oxit etylen EO được cho thêm vào trong các bước (i) và (ii) nằm trong khoảng từ 5 đến 50 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI), tốt hơn nữa là từ 10 đến 40 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI), vẫn còn tốt hơn là từ 15 đến 30 đơn vị oxit etylen trên mỗi nhóm NH của oligopropylenimin (PPI). Tốt hơn là, bước thứ nhất (i) của bước quy trình (d) được thực hiện trong điều kiện không có chất xúc tác cơ bản. Tốt hơn là, có thể cho thêm nước ở bước (i). Theo một phương án, bước thứ hai (ii) của bước (d) được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác cơ bản. Bazơ thích hợp là LiOH, NaOH, KOH, CsOH và hỗn hợp của chúng, các chất alkoxit của natri hoặc kali như kali metylat (KOCH_3), kali tert-butoxit, natri metylat (NaOCH_3), natri n-hexanolat và natri etoxit. Các ví dụ khác về chất xúc tác là hidrua của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ như natri hidrua và canxi hidrua, và các muối cacbonat kim loại kiềm như natri cacbonat và kali cacbonat. Ưu tiên cho các hydroxit của kim loại kiềm, ưu tiên hơn nữa là cho kali hydroxit và natri hydroxit, và các alkoxit của kim loại kiềm, vẫn còn được ưu tiên hơn nữa cho kali metylat (KOCH_3) và natri metylat (NaOCH_3). Đặc biệt ưu tiên là kali hydroxit và kali metylat (KOCH_3). Lượng thường dùng cho chất bazơ, ví dụ như KOH, là từ 0,02% đến 10%, cụ thể là từ 0,05% đến 1%, tính theo trọng lượng oligopropylenimin được etoxyl hóa (EPPI). Theo một phương án được ưu tiên, chất xúc tác cơ bản C chỉ được sử dụng trong bước thứ hai (ii) và được chọn từ nhóm bao gồm kim loại kiềm thổ có chứa chất xúc tác cơ bản. Chất xúc tác cơ bản được ưu tiên đặc biệt là KOH; KOH có thể được

sử dụng như một dung dịch trong nước. Theo một phương án, chất xúc tác cơ bản C được cho thêm vào với lượng từ 0,05% đến 0,3%, tốt hơn là từ 0,15% đến 0,25%, tính theo trọng lượng của oligopropylenimin được etoxyl hóa (EPPI).

Theo một phương án, nhiệt độ trong khâu thứ nhất (i) của bước (d) nằm trong khoảng từ 90°C đến 160°C, tốt hơn là từ 100°C đến 150°C, tốt hơn nữa là từ 110°C đến 140°C. Theo một phương án, nhiệt độ trong khâu thứ hai (ii) của bước (d) trong khoảng từ 100°C đến 180°C, tốt hơn là từ 120°C đến 160°C, tốt hơn nữa là từ 120°C đến 145°C. Nhiệt độ cao hơn quy định nêu trên trong các bước alkoxyl hóa cũng có thể được thực hiện, nhưng không được ưu tiên, vì chúng thường dẫn đến (nhiều) sản phẩm bị nhuốm màu hơn. Tốt hơn là, khâu thứ nhất (i) của bước (d) có thể được thực hiện ở áp suất tổng cho đến 15 bar, tốt hơn là đến 10 bar, ví dụ từ 1 đến 6 bar. Tốt hơn là, khâu thứ hai (ii) của bước (d) có thể được thực hiện ở áp suất tổng cho đến 15 bar, tốt hơn là cho đến 10 bar, ví dụ từ 2 đến 10 bar. Các bình được ưu tiên để thực hiện phản ứng là nồi hấp và lò phản ứng hình ống. Phản ứng trong khâu thứ hai (ii) của bước (d) có thể gián đoạn với các chất trung gian khác nhau (tức là nồng độ alkoxyl hóa) và có thể được tiếp tục với sự tham gia hoặc không tham gia của chất xúc tác bổ sung.

Sản phẩm thu được sau khâu (ii) của bước (d), tức là oligopropylenimin được etoxyl hóa (EPPI), có thể được xử lý bằng chất tẩy trắng. Tốt hơn là, chất tẩy trắng được chọn từ nhóm bao gồm borat, hypoclorit, borohydrat và hydro peroxit.

Bước bậc bốn hóa và transsulfat hóa (e) có thể là một quá trình dựa trên sự tổ hợp của các nhóm amino được bậc bốn hóa trên chuỗi trực chính của EPPI và sự sulfat hóa của các vị trí đầu chuỗi của gốc hydroxyl trong chuỗi bên polyetylen oxit. Theo quan điểm tổng quát hơn, bước bậc bốn

hóa và transsulfat hóa (e) bao gồm bước phụ (e1) để tạo thành dạng sulfat hóa (là bậc bốn hóa) và bước phụ (e2) cung cấp quá trình sulfat hóa có thể kiểm soát cho một hoặc một số gốc hydroxyl (là transsulfat hóa). Bước phụ bắt buộc thứ nhất (e1) của quy trình có thể được tiến hành trong điều kiện môi trường bazơ hoặc gần như pH trung tính. Bước phụ thứ hai (e2) của quy trình có thể được tiến hành trong điều kiện môi trường axit.

Bước phụ (e1) (bậc bốn hóa): tốt hơn là có từ 0,5 đến 1,0 đương lượng của chất sulfat hóa, tốt hơn nữa là từ 0,8 đến 0,99 đương lượng, và tốt nhất là từ 0,9 đến 0,99 đương lượng được phản ứng với nhóm amin bậc ba của oligopropyleneimin được etoxyl hóa, để tạo thành các ion amoni bậc bốn trong chuỗi trực chính oligoamin và một lượng tương đương các dòng được sulfat hóa. Nếu muốn, quá trình này có thể được tiến hành khi có dung môi, tốt hơn là các dung môi không phản ứng có thể được sử dụng như toluen, glym hoặc diglym. Tốt hơn là, chất sulfat hóa theo sáng chế này là dialkyl sulfat, tốt hơn là di-alkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là di-alkyl sulfat có từ 1 đến 2 nguyên tử cacbon, và tốt nhất là dimetyl sulfat. Bước phụ (e1) được tiến hành trong điều kiện môi trường bazơ hoặc gần như pH trung tính, ở nhiệt độ từ 0°C đến 180°C, tốt hơn là từ 40°C đến 100°C, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 50°C đến 90°C. Phản ứng tỏa nhiệt có thể được kiểm soát bằng bất kỳ cách thức nào thích hợp, ví dụ: làm mát bình phản ứng hoặc bằng cách dùng bình ngưng hồi lưu.

Bước phụ (e2) (transsulfat hóa): cần một đương lượng của chủng sulfat hóa trên mỗi gốc hydroxyl sẽ được sulfat hóa. Số lượng các chủng sulfat hóa giống với số lượng các ion amoni bậc bốn trong chuỗi trực chính oligoamin. Tùy thuộc vào mức độ chuyển đổi trong bước transsulfat hóa, sản phẩm thu được sau bước phụ (e2) sẽ là polyme được biến đổi lưỡng tính với hoặc là (i) điện tích thực bằng 0 (bằng với polyme trung tính), tức

là số lượng giống nhau của ion amoni bậc bốn trong chuỗi trực chính oligoamin và của các nhóm hydroxyl được sulfat hóa, trong trường hợp chuyển đổi hoàn toàn (100%) các chủng sulfat hóa trong bước transsulfat hóa; hoặc là (ii) điện tích thực dương (bằng với polyme có mức cation nhẹ), tức là số lượng ion amoni bậc bốn trong chuỗi trực chính oligoamin là cao hơn một chút so với các nhóm hydroxyl được sulfat hóa, trong trường hợp chỉ chuyển đổi một phần (<100%) trong bước transsulfat hóa. Để kiểm soát mức độ chuyển hóa trong bước transsulfat hóa, chế phẩm có thể được loại bỏ rượu, tốt hơn là rượu có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt nhất là metanol (tùy thuộc vào loại di-alkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon được sử dụng trong bước (e1)), được tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ. Trên thực tế, một lượng tương đối của sản phẩm phụ dạng rượu được loại bỏ có thể sử dụng như công cụ để kiểm soát mức độ chuyển hóa của bước transsulfat hóa. Bất kỳ quy trình nào thuận tiện cho việc tạo chế phẩm, ví dụ: có thể sử dụng phương pháp chưng cất, hấp thụ vào rây phân tử, kết tinh hoặc kết tủa, tốt hơn là phương pháp chưng cất. Trong nhiều trường hợp, việc loại bỏ sản phẩm phụ dạng rượu tốt hơn là đã có trong phản ứng, tốt hơn là bằng cách chưng cất.

Sản phẩm cuối cùng sau bước phụ (e2) thường thu được dưới dạng ion lưỡng tính bên trong, có khả năng bổ sung điện tích cation trong trường hợp chuyển hóa không hoàn toàn (<100%) của các chất được sulfat hóa trong bước transsulfat hóa. Các ion làm trung hòa điện tích của nguyên tử nitơ bậc bốn là ion SO_3^- , dẫn đến sự hình thành các ion lưỡng tính bên trong, và có khả năng bổ sung các ion alkyl sulfat (monoalkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon), tốt hơn là ion metyl sulfat, trong trường hợp chuyển đổi không hoàn toàn trong bước transsulfat hóa.

Bước phụ (e2) có thể được tiến hành trong điều kiện môi trường axit. Các axit thích hợp là, cụ thể như axit sulfuric, axit clohydric, axit

metansulfonic hoặc axit Lewis (ví dụ: bo triflorua). Tốt hơn là, sử dụng axit sulfuric. Axit có thể được cho thêm vào với bất kỳ lượng nào đủ để tạo thành sản phẩm mong muốn, tuy nhiên, quá trình được tiến hành ở độ pH nhỏ hơn khoảng 6, tốt hơn là nhỏ hơn khoảng 4, tốt hơn nữa là nhỏ hơn khoảng 3, và tốt nhất là ở độ pH khoảng 2. Trên thực tế, tốt hơn là tỉ lệ mol của axit so với oligopropylenimin được etoxyl hóa là từ khoảng 0,01 mol đến 1. Chất xúc tác có thể được đưa vào bằng bất kỳ cách nào thuận tiện cho việc sản xuất chế phẩm, tuy nhiên, nên sử dụng cách trộn đều hoàn toàn. Ngoài ra, axit có thể được tạo ra tại chỗ bằng cách cho thêm chất sulfat dư và cho phép chất dư này phản ứng với một lượng hạn chế các proton cùng với các chất khác như nước. Bước phụ (e2) của quy trình theo sáng chế này có thể được tiến hành ở nhiệt độ từ 0°C đến 200°C, tốt hơn là từ 40°C đến 150°C và tốt hơn nữa là từ 70°C đến 120°C. Phản ứng khi tỏa nhiệt có thể được kiểm soát bằng bất kỳ phương thức nào thích hợp, ví dụ: làm mát bình phản ứng hoặc bằng cách dùng bình ngưng hồi lưu. Việc sử dụng axit sulfuric có thể dẫn đến việc sulfat hóa bổ sung các nhóm hydroxyl của oligopropylenimin được etoxyl hóa như một phản ứng phụ ở một mức độ nhỏ, bên cạnh việc chuyển đổi các nhóm hydroxyl thành nhóm sulfat từ quá trình transsulfat hóa (tức là thông qua việc sử dụng di-alkyl sulfat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon).

Sản phẩm cuối cùng sau bước phụ (e2) có thể được tinh chế thêm để loại bỏ các sản phẩm phụ dễ bay hơi và/hoặc chất xúc tác có tính axit, tốt hơn là axit sulfuric, hoặc có thể được phân lập dưới dạng hỗn hợp. Các sản phẩm phụ dễ bay hơi, ví dụ: 1,4-dioxan, có thể được loại bỏ, ví dụ: thông qua chưng cất hoặc tách trong chân không. Trong trường hợp chất xúc tác axit không bị loại bỏ khỏi sản phẩm cuối cùng sau bước phụ (e2), hỗn hợp có thể được phân lập như trên hoặc chất xúc tác axit có thể được trung hòa. Tốt hơn là, chất xúc tác có tính axit không bị loại bỏ mà được trung hòa.

Bất kỳ bazơ thích hợp nào cũng có thể được sử dụng để trung hòa axit amoni hydroxit, liti hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit, magie hydroxit, canxi hydroxit, bari hydroxit hoặc các amin. Tốt hơn là, sử dụng liti hydroxit, natri hydroxit, kali hydroxit hoặc các amin, thậm chí tốt hơn nữa là natri hydroxit, alkanolamin hoặc dung dịch dạng lỏng của chúng. Tốt hơn là, các alkanolamin được sử dụng để trung hòa chất xúc tác có tính axit. Trong trường hợp axit được sử dụng là axit sulfuric, thì muối sulfat của alkanolamin được tạo thành và các oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính theo công thức (I) của sáng chế cuối cùng thu được trong một hỗn hợp bao gồm thêm muối sulfat của alkanolamin và nước, nếu sử dụng dung dịch bazơ dạng lỏng.

Thành phẩm oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính thu được có công thức (I) có thể có trọng lượng phân tử trung bình (được xác định bởi GPC, xem phần thực nghiệm) là từ 1000g/mol đến 20000g/mol, tốt hơn là từ 1500g/mol đến 15000g/mol, được ưu tiên hơn nữa là từ 2000g/mol đến 10000g/mol, và tốt nhất là từ 2500g/mol đến 8000g/mol.

Sản phẩm cuối cùng sau bước phụ (e2), nếu có thể dùng sau khi loại bỏ hoặc trung hòa chất xúc tác axit, để trộn với nước theo tỷ lệ trọng lượng trong khoảng từ 100:1 đến 1:100. Tốt hơn là, sản phẩm cuối cùng sau bước phụ (e2) được trộn với nước với tỉ lệ nước từ 1% đến 80% trọng lượng, tốt hơn nữa là nước từ 1% đến 60% trọng lượng, thậm chí tốt hơn nữa là nước từ 5% đến 50% trọng lượng, và tốt nhất là nước từ 10% đến 40% trọng lượng, để giảm độ nhớt và cải thiện việc lưu giữ vận chuyển. Ở đây, tất cả tỉ lệ phần trăm trọng lượng của nước là so với với trọng lượng toàn bộ hỗn hợp.

Bước tùy chọn tiếp theo cũng có thể bao gồm việc điều chỉnh độ pH của sản phẩm thành phẩm, đặc biệt nếu sản phẩm thu được dưới dạng dung

dịch nước. Có thể sử dụng bất kỳ chất bazơ hoặc axit nào thích hợp để điều chỉnh độ pH. Tốt hơn là, natri hydroxit, kali hydroxit hoặc các amin được sử dụng làm chất bazơ; axit sulfuric, axit clohydric hoặc axit metansulfonic dưới dạng chất axit. Theo một phương án của sáng chế, các alkannol được sử dụng để điều chỉnh độ pH. Độ pH từ trung tính đến hơi kiềm của dung dịch nước chứa polyme theo sáng chế này tốt hơn là để bảo vệ các nhóm sulfat không bị thủy phân và phân cắt thành các nhóm hydroxyl tự do. Do đó, pH của sản phẩm thành phẩm trong nước tốt hơn là được điều chỉnh độ pH ở mức từ 6 đến 14, tốt hơn nữa là pH từ 6 đến 11, và thậm chí tốt hơn nữa là pH từ 7 đến 10. Hơn nữa, các chất kháng khuẩn có thể được cho thêm vào để cải thiện việc bảo quản dung dịch dạng lỏng của sản phẩm thành phẩm. Tốt hơn là sử dụng 2-phenoxyetanol (CAS-số 122-99-6, ví dụ Protectol® PE hiện có tại BASF) hoặc 4,4'-dichloro-2-hydroxydiphenylet (CAS: 3380-30-1), và các dạng tổ hợp của chúng. Có thể được sử dụng dưới dạng dung dịch 4,4'-dichloro-2-hydroxydiphenylet, ví dụ: dung dịch 4,4'-dichloro-2-hydroxydiphenylet 30% trong 1,2-propylenglycol, ví dụ: Tinosan® HP 100 hiện có tại BASF. Chất kháng khuẩn có thể được thêm vào với nồng độ từ 0,0001% đến 10%. Tốt hơn là, các chất kháng khuẩn là 2-phenoxyetanol có nồng độ từ 0,01% đến 5%, tốt hơn nữa là từ 0,1% đến 2% và/hoặc 4,4'-dichloro 2-hydroxydiphenyl ete ở nồng độ từ 0,001% đến 1%, tốt hơn nữa là từ 0,002% đến 0,6%. Ở đây, Tất cả các nồng độ đều liên quan đến tổng trọng lượng của chất đồng phân oligom phù hợp với công thức (I).

Trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng theo sáng chế này, mức hàm lượng của oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính phù hợp với công thức (I) trong khoảng từ 0,05% đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,10% đến 5% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 0,15% đến 3% trọng lượng.

Thuật ngữ “chế phẩm giặt tẩy” trong khuôn khổ sáng chế này là để chỉ các chế phẩm được điều chế nhằm mục đích và có khả năng làm ướt và làm sạch đồ giặt trong nhà như quần áo, khăn trải giường và các loại hàng dệt gia dụng khác. Thuật ngữ “đồ bằng vải lạnh” thường được sử dụng để mô tả một số loại đồ giặt tẩy là khăn trải giường, vỏ gối, khăn tắm, khăn trải bàn, khăn ăn và đồng phục. Hàng dệt may có thể bao gồm vải dệt thoi, vải không dệt và vải dệt kim; và có thể bao gồm các loại sợi tự nhiên hoặc tổng hợp như sợi tơ tằm, sợi lạnh, sợi bông, sợi polyeste, sợi polyamit như nylon, sợi acrylic, sợi axetat và hỗn hợp của chúng bao gồm cả hỗn hợp sợi bông và polyeste.

Ví dụ về các chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng bao gồm các chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng cho đồ bị bẩn nhiều được dùng trong chu trình giặt của máy giặt tự động, cũng như các chế phẩm giặt dạng lỏng cho đồ giặt nhẹ nhàng và chế phẩm dạng lỏng để chăm sóc màu, chẳng hạn như các chế phẩm thích hợp để giặt quần áo mỏng (ví dụ như các sản phẩm làm từ lụa hoặc len) được giặt bằng tay hoặc trong chu trình giặt của máy giặt tự động.

Thuật ngữ “dạng lỏng” trong ngữ cảnh của sáng chế này biểu thị pha liên tục hoặc phần chủ yếu của chế phẩm là dạng lỏng và chế phẩm có thể chảy được ở nhiệt độ 15°C trở lên. Theo đó, thuật ngữ “dạng lỏng” có thể bao gồm nhũ tương, huyền phù và các chế phẩm vẫn có thể chảy nhưng cứng hơn, được gọi là gel hoặc bột nhão. Độ nhớt của chế phẩm có thể trong khoảng thích hợp là từ 200 mPa.s đến 10,000 mPa.s ở điều kiện nhiệt độ 23°C, được đo bằng máy đo lưu biến quay Rheolab QC (Anton Paar Ostfildern, Đức) với trục chính CC27 ở tốc độ cắt từ 0 lần/giây đến 1200 lần/giây. Các chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng thường có độ nhớt từ 200 mPa.s đến 2,500 mPa.s, tốt hơn là từ 200 mPa.s đến 1,500 mPa.s. Các chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng là gel có thể rót được thường có độ nhớt từ 1,500 mPa.s đến 6,000 mPa.s, tốt hơn là từ 1,500 mPa.s đến 2,000 mPa.s.

Chế phẩm theo sáng chế này thường có thể bao gồm nước với lượng từ 3% đến 95% trọng lượng, tốt hơn là từ 10% đến 90% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 15% đến 85% trọng lượng. Chế phẩm cũng có thể bao gồm các chất mang không chứa nước như chất tăng tan, chất đồng dung môi và chất ổn định pha. Những chất liệu này thường là dạng chất lỏng hữu cơ có trọng lượng phân tử thấp, có khả năng hòa tan trong nước hoặc hòa lẫn trong nước, chẳng hạn như rượu đơn chức có từ 1 đến 5 nguyên tử cacbon (chẳng hạn như etanol và n-propanol hoặc i-propanol); Diol có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon (chẳng hạn như monopropylen glycol và dipropylen glycol); triol có từ 3 đến 9 nguyên tử cacbon (chẳng hạn như glycerol); polyetylen glycol có trọng lượng phân tử trung bình (M_w) trong khoảng từ 200 đến 600; alkanolamin có từ 1 đến 3 nguyên tử cacbon như mono-, di- và trietanolamin; và alkyl aryl sulfonat có tối đa 3 nguyên tử cacbon trong nhóm alkyl thấp hơn (chẳng hạn như natri và kali xylen, toluen, etylbenzen và isopropyl benzen (cumen) sulfonat). Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Chất mang không chứa nước, khi được bao gồm, có thể tham gia với lượng trong khoảng từ 0,1% đến 20% trọng lượng, tốt hơn là từ 1% đến 15% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 3% đến 12% trọng lượng.

Chế phẩm theo sáng chế này tốt hơn là có độ pH trong khoảng từ 5 đến 9, tốt hơn nữa là từ 6 đến 8, khi được đo bằng cách pha loãng chế phẩm thành dung dịch 1% bằng nước khử khoáng.

Chế phẩm theo sáng chế này bao gồm một hoặc một số chất hoạt động bề mặt được chọn từ chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng, chất hoạt động bề mặt không ion hoặc hỗn hợp của chúng, với lượng từ 1% đến 60% trọng lượng.

Chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng theo sáng chế này thường là muối của sulfat hữu cơ và sulfonat có gốc alkyl chứa từ 8 đến 22

nguyên tử cacbon, thuật ngữ “alkyl” được sử dụng để bao gồm phần alkyl của các gốc axyl cao hơn. Ví dụ về các chất liệu này bao gồm alkyl sulfat, alkyl ete sulfat, alkaryl sulfonat, alpha-olefin sulfonat và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, các gốc alkyl có chứa từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon và có thể không bão hòa. Các alkyl ete sulfat có thể chứa từ một đến mười đơn vị etylen oxit hoặc propylen oxit trên mỗi phân tử, và tốt hơn là chứa từ một đến ba đơn vị etylen oxit trên mỗi phân tử. Ion làm trung hòa điện tích cho chất hoạt động bề mặt anion nói chung là kim loại kiềm như natri hoặc kali; hoặc ion làm trung hòa điện tích amoniac như monoetanolamin, (MEA) dietanolamin (DEA) hoặc trietanolamin (TEA). Hỗn hợp của các ion làm trung hòa điện tích trên cũng có thể được sử dụng.

Tốt hơn là, chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng theo sáng chế này bao gồm alkylbenzen sulfonat, đặc biệt là alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (LAS) với chiều dài chuỗi alkyl từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon. LAS thương mại là một hỗn hợp các đồng phân có liên quan chặt chẽ, và mỗi đồng phân chứa một vòng thơm được sulfonat hóa ở vị trí “para” và được gắn vào chuỗi alkyl mạch thẳng ở bất kỳ vị trí nào ngoại trừ các vị trí cacbon đầu chuỗi. Chuỗi alkyl mạch thẳng thường có chiều dài chuỗi từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon, với các chất liệu chủ yếu có chiều dài chuỗi là 12 nguyên tử cacbon. Mỗi chất đồng đẳng chuỗi alkyl bao gồm hỗn hợp của tất cả các đồng phân sulfophenyl có thể có ngoại trừ đồng phân 1-phenyl. LAS thường được điều chế thành các chế phẩm ở dạng axit (tức là HLAS) và sau đó ít nhất được trung hòa một phần tại chỗ.

Cũng thích hợp là các alkyl ete sulfat có nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có từ 10 đến 18, tốt hơn nữa là từ 12 đến 14 nguyên tử cacbon, và chứa trung bình từ 1 đến 3 đơn vị EO trên mỗi phân tử. Một ví dụ được ưu tiên là natri lauryl ete sulfat (SLES) trong đó nhóm lauryl alkyl

có 12 nguyên tử cacbon chủ yếu đã được etoxyl hóa với trung bình 3 đơn vị EO trên mỗi phân tử.

Có thể sử dụng một số chất hoạt động bề mặt alkyl sulfat (PAS), chẳng hạn như alkyl sulfat bậc một và bậc hai không được etoxyl hóa với chiều dài chuỗi alkyl từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon.

Hỗn hợp của các chất liệu được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Hỗn hợp chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng được ưu tiên theo sáng chế này bao gồm (ai) alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (tốt hơn là alkyl benzen sulfonat mạch thẳng có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon) và (aii) alkyl ete sulfat (tốt hơn là alkyl sulfat có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon, được etoxyl hóa với giá trị trung bình từ 1 đến 3 đơn vị EO).

Tỷ lệ trọng lượng của (ai) so với (aii) tốt hơn là trong khoảng từ 20:1 đến 1:20, tốt hơn nữa là từ 10:1 đến 1:10, và vẫn tốt hơn nữa là từ 4:1 đến 1:4.

Trong chế phẩm theo sáng chế này, tổng lượng chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng có thể nằm trong khoảng thích hợp là từ 5% đến 30% trọng lượng, tốt hơn là từ 8% đến 25% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 10% đến 20% trọng lượng.

Chất hoạt động bề mặt không ion theo sáng chế này thường là các hợp chất polyoxyalkylen, tức là sản phẩm phản ứng của các alkylen oxit (chẳng hạn như etylen oxit hoặc propylen oxit hoặc hỗn hợp của chúng) với các phân tử khởi động có nhóm kỵ nước và nguyên tử hydro phản ứng để phản ứng với alkylen oxit. Các phân tử khởi động như vậy bao gồm rượu, axit, amit hoặc alkyl phenol. Trong đó phân tử khởi động là một rượu, sản phẩm phản ứng được gọi là rượu alkoxylat. Các thành phần polyoxyalkylen có thể có nhiều cấu trúc khối và cấu trúc dị biệt (ngẫu nhiên). Ví dụ, chúng có thể bao gồm khối alkylen oxit đơn lẻ, hoặc chúng

có thể là các khối đôi alkoxylat hoặc khối ba alkoxylat. Trong cấu trúc khối, các khối có thể là tất cả etylen oxit hoặc tất cả propylen oxit, hoặc các khối có thể chứa hỗn hợp các alkylen oxit. Ví dụ về các chất liệu này bao gồm các etoxylat rượu béo như etoxylat rượu bậc 1 hoặc bậc 2, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon với trung bình từ 2 đến 40 mol etylen oxit trên mỗi mol rượu.

Nhóm chất hoạt động bề mặt không ion được ưu tiên theo sáng chế này bao gồm chất béo có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là etoxylat của rượu mạch thẳng bậc 1, có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon, với trung bình từ 3 đến 20, tốt hơn nữa là từ 5 đến 10 mol etylen oxit trên mỗi mol rượu.

Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Trong chế phẩm theo sáng chế, tổng nồng độ chất hoạt động bề mặt không ion có thể trong khoảng thích hợp từ 0,2% đến 25% trọng lượng, tốt hơn là từ 1% đến 15% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 2% đến 10% trọng lượng.

Tốt hơn là, tổng lượng chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng và chất hoạt động bề mặt không ion trong chế phẩm theo sáng chế này trong khoảng từ 5% đến 40% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 10% đến 30% trọng lượng, và tốt nhất là từ 15% đến 20% trọng lượng.

Tốt hơn là, tỷ lệ trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng và chất hoạt động bề mặt không ion trong chế phẩm trong khoảng từ 20:1 đến 1:20, tốt hơn nữa là từ 10:1 đến 1:10 và tốt nhất là từ 5:1 đến 1:5.

Chế phẩm được ưu tiên đặc biệt theo sáng chế này bao gồm: (i) một hoặc một số alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (tốt hơn là alkyl benzen sulfonat mạch thẳng có từ 11 đến 15 nguyên tử cacbon) với lượng từ 2%

đến 25% trọng lượng, (ii) một hoặc một số alkyl ete sulfat (tốt hơn là từ alkyl sulfat có từ 10 đến 18 nguyên tử cacbon, được etoxyl hóa với trung bình từ 1 đến 3 đơn vị EO) với lượng từ 2% đến 20% trọng lượng, và/hoặc một hoặc một số chất hoạt động bề mặt không ion là etoxylat của rượu béo (tốt hơn là etoxylat của rượu mạch thẳng bậc một có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon, với trung bình từ 5 đến 10 mol etylen oxit trên một mol rượu) với lượng từ 2% đến 25% trọng lượng. Trong chế phẩm được ưu tiên như vậy, tỷ lệ trọng lượng giữa chất hoạt động bề mặt anion nói trên và chất hoạt động bề mặt không ion nói trên có thể trong khoảng thích hợp là từ 20:1 đến 1:20, tốt hơn là từ 10:1 đến 1:10, và tốt hơn nữa là từ 5:1 đến 1:5.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể chứa các thành phần tùy chọn để nâng cao hơn nữa hiệu năng làm sạch và/hoặc khả năng chấp nhận của người tiêu dùng đối với độ nhớt.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể chứa một hoặc nhiều chất đồng hoạt động bề mặt là chất hoạt động bề mặt lưỡng tính (ion lưỡng tính) và/hoặc cation, ngoài các chất hoạt động bề mặt anion và/hoặc không ion đã được mô tả ở trên.

Các chất hoạt động bề mặt cation cụ thể bao gồm alkyl dimetyl amoni halogenua có từ 8 đến 18 nguyên tử cacbon và các dẫn xuất của chúng, trong đó một hoặc hai nhóm hydroxyetyl được thay thế một hoặc hai trong số các nhóm metyl, và hỗn hợp của chúng. Chất hoạt động bề mặt cation, khi được bao gồm, có thể có mặt với lượng trong khoảng từ 0,1% đến 5% trọng lượng.

Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính (ion lưỡng tính) cụ thể bao gồm các oxit alkyl amin, alkyl betain, alkyl amidopropyl betain, alkyl sulfobetain (sultain), alkyl glyxinat, alkyl carboxyglyxinat, alkyl amphotaxetat, alkyl amphopropionat, alkylamphoglyxinat, alkylamphoglyxinat, alkyl amidopropyl hydroxysultain, axyl taurat và axyl

glutamat có các gốc alkyl chứa từ 8 đến 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ “alkyl” được sử dụng để bao gồm phần alkyl của các gốc axyl cao hơn. Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính (ion lưỡng tính), khi được bao gồm, có thể có với lượng trong khoảng từ 0,1% đến 5%. Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể chứa một hoặc một số chất phụ gia làm mềm nước. Chất phụ gia làm mềm nước làm tăng cường hoặc duy trì hiệu quả làm sạch của chất hoạt động bề mặt, chủ yếu bằng cách làm giảm độ cứng của nước. Điều này được thực hiện bằng cách cô lập hoặc chelat hóa (giữ các khoáng chất làm cứng nước trong dung dịch), bằng cách kết tủa (tạo thành chất không hòa tan), hoặc bằng cách trao đổi ion (trao đổi các hạt mang điện). Trong phạm vi của sáng chế này, không có sự phân biệt nào giữa chất phụ gia làm mềm nước và các thành phần như vậy ở nơi khác được gọi là "chất đồng phụ gia làm mềm nước" hoặc "chất tạo chelat". Ngoài lợi ích được mô tả ở trên, các chất tạo chelat có thể giúp cải thiện tính ổn định của chế phẩm và bảo vệ, ví dụ chống lại sự phân hủy do kim loại chuyển tiếp xúc tác đối với một số thành phần nhất định.

Các chất phụ gia làm mềm nước để sử dụng trong sáng chế này có thể thuộc loại chất hữu cơ hoặc vô cơ, hoặc hỗn hợp của chúng. Các chất phụ gia làm mềm nước vô cơ thích hợp bao gồm hydroxit, cacbonat, sesquicacbonat, bicacbonat, silicat, phosphat, zeolit và hỗn hợp của chúng. Ví dụ cụ thể về các chất liệu như vậy bao gồm natri và kali hydroxit, natri và kali cacbonat, natri và kali bicacbonat, natri sesquicacbonat, natri silicat và các hỗn hợp của chúng. Các chất phụ gia làm mềm nước hữu cơ thích hợp bao gồm polycarboxylat, ở dạng axit và/hoặc muối. Khi sử dụng ở dạng muối, các muối kim loại kiềm (ví dụ như natri và kali) hoặc alkanolamoni được ưu tiên hơn. Các ví dụ cụ thể về các chất liệu này bao gồm natri và kali xitrat, natri và kali tartrat, muối natri và kali của axit

tartaric monosuxinat, muối natri và kali của axit tartaric disuxinat, natri và kali etylendiamintetraaxetat, natri và kali N(2-hydroxyetyl)-etylen triaxetat, natri và kali nitrilotriaxetat và natri và kali N-(2-hydroxyetyl)-nitrilodioxetat. Các polyme polycarboxylat cũng có thể được sử dụng, chẳng hạn như các polyme của axit monocarboxylic không bão hòa (ví dụ: axit acrylic, metacrylic, vinylaxetic và crotonic) và/hoặc axit dicarboxylic không bão hòa (ví dụ: maleic, fumaric, itaconic, mesaconic và xitraconic và các anhydrit của chúng). Ví dụ cụ thể về những vật liệu này bao gồm axit polyacrylic, axit polymaleic, và các copolyme của axit acrylic và axit maleic. Các polyme có thể ở dạng axit, muối hoặc được trung hòa một phần và có thể có trọng lượng phân tử (M_w) trong khoảng 1,000 đến 100,000, tốt hơn là khoảng từ 2,000 đến 85,000, và tốt hơn nữa là khoảng từ 2,500 đến 75,000.

Các chất phụ gia làm mềm nước thích hợp khác có thể được gọi là “chất tạo chelat” bao gồm các phosphonat ở dạng axit và/hoặc muối. Khi sử dụng ở dạng muối, các muối kim loại kiềm (ví dụ như natri và kali) hoặc alkanolamoni là được ưu tiên hơn. Ví dụ cụ thể về các chất liệu như vậy bao gồm aminotris (axit metylen phosphonic) (ATMP), axit 1-hydroxyetyliden diphosphonic (HEDP) và dietylenetriamin penta (axit metylen phosphonic (DTPMP) và các muối natri hoặc kali tương ứng của chúng. Tốt hơn là sử dụng HEDP.

Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Tốt hơn là, các chất kiềm theo sáng chế này có thể được chọn từ xitrat, phosphat, silicat, cacbonat, phosphonat, amino cacboxylat, polyme polycarboxylat hoặc hỗn hợp của chúng. Các chất phụ gia làm mềm nước, khi được bao gồm, có thể với lượng trong khoảng từ 0,1% đến 10% trọng

lượng, tốt hơn là từ 0,5% đến 8% trọng lượng, và tốt hơn nữa là từ 1% đến 5% trọng lượng.

Chế phẩm theo sáng chế này trong một số trường hợp có thể chứa một hoặc một số axit béo và/hoặc muối của chúng.

Các axit béo thích hợp theo sáng chế này bao gồm các axit cacboxylic béo có công thức RCOOH , trong đó R là chuỗi alkyl hoặc alkenyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh chứa từ 6 đến 24, tốt hơn nữa là từ 10 đến 22, và tốt nhất là từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon, và có 0 hoặc 1 liên kết đôi. Các ví dụ về những chất liệu này được ưu tiên bao gồm axit béo bão hòa có 12 đến 18 nguyên tử cacbon như axit lauric, axit myristic, axit palmitic hoặc axit stearic; và hỗn hợp axit béo, trong đó chiếm 50% đến 100% (tính theo trọng lượng toàn bộ hỗn hợp) là axit béo bão hòa có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon. Những hỗn hợp như vậy thường có thể có nguồn gốc từ chất béo tự nhiên và/hoặc dầu tự nhiên, theo tùy chọn được hydro hóa (chẳng hạn như dầu dừa, dầu hạt cọ hoặc mỡ động vật). Các axit béo có thể ở dạng muối natri, kali hoặc amoni và/hoặc ở dạng muối hòa tan của gốc hữu cơ, chẳng hạn như mono-, di- hoặc trietanolamin. Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Các axit béo và/hoặc muối của chúng, khi được bao gồm, có thể có với lượng trong khoảng từ 0,25% đến 15% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 0,5% đến 5% trọng lượng, tốt nhất là từ 0,75% đến 4% trọng lượng.

Đối với mục đích tính toán công thức, trong chế phẩm này, các axit béo và/hoặc muối của chúng (như được chỉ định ở trên) không được bao gồm trong lượng chất hoạt động bề mặt hoặc trong lượng chất phụ gia làm mềm nước.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế này bao gồm một hoặc nhiều polyme giải phóng vết bẩn (SRP) giúp làm cải thiện việc tách vết bẩn khỏi vải bằng cách biến đổi bề mặt vải trong quá trình giặt. Sự hấp phụ của SRP

trên bề mặt vải được thúc đẩy bởi ái lực giữa cấu trúc hóa học của SRP và sợi mục tiêu.

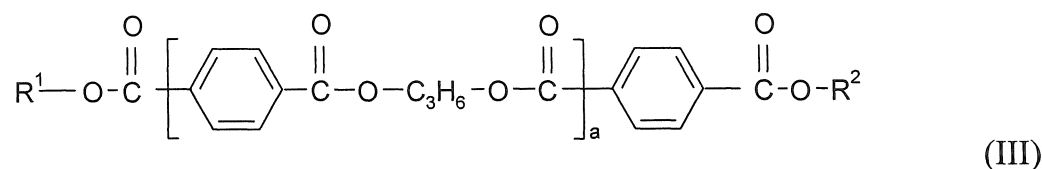
SRP được sử dụng trong sáng chế này có thể bao gồm nhiều loại đơn vị monome tích điện cũng như không tích điện và cấu trúc có thể là chuỗi thẳng, mạch nhánh hoặc hình sao. Cấu trúc SRP cũng có thể bao gồm các nhóm bất để kiểm soát trọng lượng phân tử hoặc để thay đổi các đặc tính của polyme như hoạt động bề mặt. Trọng lượng phân tử trung bình (M_w) của SRP có thể trong khoảng từ 1000 đến khoảng 20,000 và tốt hơn là trong khoảng từ 1500 đến 10,000.

SRP sử dụng trong sáng chế này có thể được lựa chọn một cách thích hợp từ các chất copolyme của axit dicarboxylic (ví dụ axit adipic, axit phthalic hoặc axit terephthalic), diol (ví dụ etylen glycol hoặc propylen glycol) và polydiol (ví dụ polyetylen glycol hoặc polypropylen glycol). Copolyeste cũng có thể bao gồm các đơn vị monome được thay thế bằng các nhóm anion, chẳng hạn như các đơn vị isophtaloyl được sulfonat hóa. Ví dụ về những vật liệu như vậy bao gồm các este oligomeric được sản xuất bằng cách chuyển hóa/oligome hóa poly (etylen glycol) methyl ete, dimethyl terephthalat ("DMT"), propylen glycol ("PG") và poly (etylen glycol) ("PEG"); este oligomeric có một phần và toàn bộ là đầu bất anion như oligome từ etylen glycol ("EG"), PG, DMT và Na-3,6-dioxa-8-hydroxyoctanesulfonat; các hợp chất oligomeric polyeste khối bất không ion, chẳng hạn như các hợp chất được sản xuất từ DMT, Me-Ned PEG và EG và/hoặc PG, hoặc sự kết hợp của DMT, EG và/hoặc PG, Me-capped PEG và Na-dimethyl-5-sulfoisophtalat, và các khối copolyme của etylen terephthalat hoặc propylen terephthalat với polyetylen oxit hoặc polypropylen oxit terephthalat.

Các loại SRP khác được sử dụng trong sáng chế này bao gồm các dẫn xuất xenluloza như polyme hydroxyete xenluloza, alkylxenluloza có từ

1 đến 4 nguyên tử cacbon và hydroxyalkyl xenluloza có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; polyme với các phân đoạn kỵ nước poly (vinyl este), chẳng hạn như copolyme ghép của poly (vinyl este), ví dụ vinyl este có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon (như poly (vinyl axetat)) được ghép vào chuỗi trục chính polyalkylen oxit; poly (vinyl caprolactam) và các copolyme có liên quan với các monome như vinyl pyrrolidon và/hoặc dimethylaminoethyl metacrylat; và polyme polyeste-polyamit được điều chế bằng cách ngưng tụ axit adipic, caprolactam và polyetylen glycol.

Tốt hơn là, SRP sử dụng trong sáng chế này bao gồm các copolyme được tạo thành bằng cách ngưng tụ este và diol của axit terephthalic, tốt hơn là 1,2 propanediol, và còn bao gồm nút cuối được tạo thành từ các đơn vị lặp của alkylen oxit được giới hạn bằng nhóm alkyl. Ví dụ về các chất liệu này có cấu trúc tương ứng với công thức chung (III):



trong đó R^1 và R^2 độc lập với nhau và là $X-(OC_2H_4)_w-(OC_3H_6)_z$;

trong đó X là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, và tốt hơn là methyl;

w có giá trị từ 12 đến 120, tốt hơn là từ 40 đến 50;

z có giá trị từ 1 đến 10, tốt hơn là từ 1 đến 7; và

a có giá trị từ 4 đến 9.

Bởi vì chúng là số trung bình, nên w, z và a không nhất thiết phải là số nguyên trong polyme dạng khối.

Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng.

Khi được đưa vào sử dụng, chế phẩm theo sáng chế này thường sẽ bao gồm một hoặc một số SRP (chẳng hạn như các chất copolyme có công

thức chung (III) như được mô tả ở trên) với lượng chiếm từ 0,05% đến 5% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,1% đến 2% trọng lượng.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể bao gồm một hoặc một số chất điều chỉnh lưu biến. Ví dụ về các chất liệu như vậy bao gồm chất làm dày polyme và/hoặc chất có cấu trúc như chất copolyme nhũ tương có thể trương nở kiềm (HASE) được biến đổi ưa nước. Các chất copolyme HASE được lấy làm minh họa để sử dụng trong sáng chế bao gồm các copolyme mạch thẳng hoặc liên kết chéo, được điều chế bằng cách trùng hợp thêm hỗn hợp monome bao gồm ít nhất một monome vinyl có tính axit, chẳng hạn như (met) axit acrylic (tức là axit metacrylic và/hoặc axit acrylic); và ít nhất một đơn phân kết hợp. Thuật ngữ “monome kết hợp” trong phạm vi của sáng chế này để biểu thị monome có phần không bão hòa về etylen (để trùng hợp thêm với các monome khác trong hỗn hợp) và phần kỵ nước. Tốt hơn là, loại monome kết hợp bao gồm phần polyoxyalkylen nằm giữa phần không bão hòa về etylen và phần kỵ nước. Các copolyme HASE được ưu tiên sử dụng trong sáng chế này bao gồm các copolyme mạch thẳng hoặc liên kết chéo được điều chế bằng phản ứng trùng hợp bổ sung (met) axit acrylic với (i) ít nhất một monome kết hợp được chọn từ alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có từ 8 đến 40 nguyên tử cacbon (tốt hơn là alkyl mạch thẳng có từ 12 đến 22 nguyên tử cacbon), (met) acrylat được polyetoxylat hóa; và (ii) ít nhất một monome khác được chọn từ alkyl (meth) acrylat có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, monome vinyl polyaxidic (như axit maleic, anhydrit maleic và/hoặc muối của chúng), và hỗn hợp của chúng. Phần được polyetoxyl hóa của monome kết hợp (i) thường bao gồm khoảng từ 5 đến 100, tốt hơn là khoảng từ 10 đến 80, và tốt hơn nữa là khoảng từ 15 đến 60 đơn vị lặp oxyetylen. Hỗn hợp của bất kỳ chất liệu nào được mô tả ở trên cũng có thể được sử dụng. Khi được đưa vào sử dụng, chế phẩm theo sáng chế này tốt hơn là bao gồm một hoặc một số chất làm dày polyme như

copolymer HASE đã được mô tả ở trên với lượng từ 0,1% đến 5% trọng lượng.

Các chế phẩm theo sáng chế này cũng có thể được biến đổi đặc tính lưu biến của chúng bằng cách sử dụng một hoặc nhiều chất cấu trúc bên ngoài, tạo thành mạng lưới cấu trúc bên trong chế phẩm. Ví dụ về các chất liệu như vậy bao gồm dầu thầu dầu đã được hydro hóa, xenluloza dạng sợi nhỏ và sợi cùi cam, quýt. Sự tham gia của chất cấu trúc bên ngoài có thể cung cấp đặc tính lưu biến mỏng khi cắt và cũng có thể cho phép các chất liệu như vỏ nang và các biểu hiện trực quan lơ lửng một cách ổn định trong chất lỏng.

Tốt hơn là, chế phẩm theo sáng chế này cũng có thể không có các chất điều chỉnh lưu biến và/hoặc các chất cấu trúc. Thông thường, chế phẩm có thể không chứa chất polyme làm dày và/hoặc chất có cấu trúc, chẳng hạn như copolymer nhũ tương có thể trương nở kiềm (HASE) được biến đổi ưa nước. Các copolymer HASE đã được mô tả như trên. Ở đây, “không chứa” dùng để chỉ chế phẩm có chứa ít hơn 0,1% trọng lượng là các chất điều chỉnh lưu biến và/hoặc chất cấu trúc, tốt hơn là ít hơn 0,01% trọng lượng, và tốt hơn nữa là 0% trọng lượng.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể bao gồm một lượng hữu hiệu của một hoặc nhiều enzym được chọn từ nhóm bao gồm, pectat lyaza, proteaza, amylaza, xenlulaza, lipaza, mananaza và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, các enzym này tham gia với các chất ổn định enzym tương ứng.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể chứa các thành phần tùy chọn khác để nâng cao hiệu năng và/hoặc khả năng chấp nhận của người tiêu dùng. Ví dụ về các thành phần như vậy bao gồm chất làm tăng bọt, chất bảo quản, chất điện ly cao phân tử, chất chống co ngót, chất chống nhão, chất chống oxy hóa, chất chống nắng, chất chống ăn mòn, chất tạo lớp màng, chất chống tĩnh điện, chất hỗ trợ là uì, chất tạo màu, chất tạo ánh

ngọc trai và/hoặc chất làm mờ, và thuốc nhuộm tạo bóng. Mỗi thành phần này sẽ tham gia với một lượng có hiệu quả để đạt được mục đích của nó. Nhìn chung, các thành phần tùy chọn này được bao gồm riêng lẻ với lượng lên đến 5% trọng lượng.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể được đóng gói dưới dạng từng liều dùng bằng màng polymephù hợp để không bị hòa tan cho đến khi cho vào nước. Ở đây, "không bị hòa tan" nên được hiểu là màng có độ hòa tan trong nước lên đến 0,1g/100ml, tốt hơn là lên đến 0,01g/100ml, và tốt hơn nữa là lên đến 0,001g/100ml, được đo ở nhiệt độ 20°C. Ngoài ra, chế phẩm theo sáng chế này có thể được cung cấp trong gói gồm nhiều liều dùng. Gói chứa nhiều liều dùng có thể có nắp bên trên hoặc bên dưới. Thước đo liều lượng có thể được cung cấp cùng với gói chứa nhiều liều, dưới dạng một phần của nắp hoặc dưới dạng một bộ phận được tích hợp.

Chế phẩm theo sáng chế này có thể được sử dụng để loại bỏ vết bẩn bám trên vải, đặc biệt là vết bẩn dạng hạt. Phương pháp tương ứng bao gồm việc pha loãng một lượng chế phẩm theo sáng chế này để thu được dung dịch giặt tẩy và giặt tẩy vải bằng dung dịch giặt được tạo thành đó. Việc loại bỏ vết bẩn phù hợp có thể được thực hiện trong máy giặt tự động cửa trên hoặc cửa trước hoặc có thể được thực hiện bằng tay.

Trong máy giặt tự động, chế phẩm giặt tẩy thường được cho một liều dùng vào bộ phân phối và từ đó nó được xả vào máy giặt bởi lượng nước chảy vào máy giặt, do đó tạo thành nước giặt. Liều dùng cho máy giặt cửa trước điển hình (sử dụng 10 đến 15 lít nước để tạo thành dung dịch giặt) có thể dao động khoảng từ 10g đến khoảng 100g, tốt hơn là khoảng từ 15g đến 75g. Liều dùng cho máy giặt cửa trên điển hình (sử dụng từ 40 đến 60 lít nước để tạo thành dung dịch giặt) có thể cao hơn, ví dụ: 100 g trở lên. Có thể sử dụng liều dùng chất giặt tẩy thấp hơn (ví dụ 50g hoặc ít hơn) cho các

phương pháp giặt tay (sử dụng khoảng 1 đến 10 lít nước để tạo thành dung dịch giặt). Tốt hơn là, tiếp theo thực hiện bước xả nước và làm khô đồ giặt.

Để loại bỏ vết bẩn một cách hiệu quả, liều dùng chế phẩm theo sáng chế này có thể được pha loãng theo cách sao cho dung dịch giặt tẩy thu được có chứa từ 0,01g/l đến 5g/l chất hoạt động bề mặt, và từ 1ppm đến 100ppm chất etoxylat oligopropyleneimin được biến đổi lưỡng tính phù hợp với công thức (I). Tốt hơn là, dung dịch giặt tẩy thu được có chứa từ 0,035g/l đến 0,8g/l chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng, và từ 1ppm đến 50ppm oligome phù hợp với công thức (I).

Chế phẩm theo sáng chế này có thể được điều chế bằng cách cho thêm oligopropyleneimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính phù hợp với công thức (I) ở mức được mong muốn vào trong dung dịch nước của chất hoạt động bề mặt. Hỗn hợp được khuấy trong môi trường xung quanh cho đến khi đồng nhất, tức là không có bất kỳ cục vón nào có thể nhìn thấy được. Nếu sử dụng chất điều chỉnh lưu biến, thì chất điều chỉnh lưu biến này tốt hơn nên được pha loãng với nước trước để thu được dung dịch. Tốt hơn là, dung dịch này ít nhất được trung hòa một phần trước khi cho thêm vào hỗn hợp oligopropyleneimin và chất hoạt động bề mặt. Việc trung hòa trước như vậy có thể dễ dàng sản xuất liên quan đến thời gian chu kỳ lô ngắn và/hoặc giảm năng lượng để trộn. Ngoài ra, quá trình trung hòa có thể xảy ra sau khi cho thêm dung dịch như vậy vào hỗn hợp nói trên. Sau đó, các thành phần tùy chọn khác được thêm vào để trộn cho đến khi thu được chất lỏng có độ đồng nhất. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng thành phẩm được đóng vào bao bì theo tùy chọn, chẳng hạn như đóng gói theo từng liều hoặc đóng gói nhiều liều.

Sáng chế này có thể sẽ được minh họa bằng các ví dụ không giới hạn sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Điều chế các chất chống lắng đọng oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính của (I) và các chất chống lắng đọng so sánh

Tổng hợp Bis-(3,3'-aminopropyl)amin (Dipropylentriamin, DPTA): Acrylonitril (7,8 kg, 0,15 kmol, 1,0 đương lượng) được nhỏ từng giọt vào một lượng dư 1,3-diaminopropan (27,0 kg, 0,36 kmol, 2,5 đương lượng) trong bình phản ứng ở nhiệt độ 60°C và giữ dưới 65°C. Sau khi phản ứng cộng hoàn toàn, phản ứng này được khuấy trong 2 giờ ở nhiệt 60°C và sau đó làm mát đến nhiệt độ phòng. Tiếp theo, hỗn hợp thô được phân tích thông qua máy sắc ký GC và cho thấy sự phân bố của 45% (khu vực GC-%) nguyên liệu ban đầu là chưa được phản ứng, 47% (khu vực GC-%) hợp chất monoxanoethyl hóa mong muốn và 7% (khu vực GC-%) thành phần được dixanoethyl hóa (34,8 kg). Sau đó và không cần tinh chế thêm, hỗn hợp thô nói trên được hydro hóa trong lò phản ứng áp suất cố định, được xúc tác bởi chất xúc tác [Co] ở nhiệt 90°C và áp suất hydro 200 bar cùng với amoniac (28-45 đương lượng). Hỗn hợp oligoamin thô được chưng cất phân đoạn dưới áp suất giảm (140 đến 20 mbar) và ở nhiệt độ cao (nhiệt độ cột 120-220°C) để tạo ra DPTA (134°C; 20 mbar; độ tinh khiết > 99%) là dạng chất lỏng không màu. Phân tích GC (cột Amin 30 m RTX5; nhiệt độ phun ở 60°C sau đó được gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút đến 280°C): Rt = 11,39 phút (DPTA) và Rt = 17,25 phút (TPTA). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2,75 (m, 8 H), 1,59 (m, 4 H), 1,09 (bs, 5 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 40,0, 39,9, 39,7 37,6, 37,4, 37,3 ppm.

Tổng hợp Bis-(3,3'-aminopropyl)-1,3-propylendiamin (tripropylentetramin, TPTA): Acrylonitril (795g, 15,0mol, 2,05 đương lượng) được đưa vào từng giọt 1,3-diaminopropan (542g, 7,3 mol, 1,0 đương lượng) trong bình phản ứng ở nhiệt độ 13°C trong 4 giờ và giữ ở nhiệt độ dưới 15°C. Sau khi phản ứng cộng hoàn toàn, phản ứng được

khuấy thêm 2 giờ ở nhiệt độ 15°C và sau đó được làm ấm đến nhiệt độ phòng. Sau đó và không cần tinh chế thêm, hỗn hợp thô nói trên được hydro hóa trong lò phản ứng áp suất theo lô được xúc tác bởi chất xúc tác Raney-Ni-(5% trọng lượng) ở nhiệt độ 100°C và áp suất hydro 200 bar, và được khuấy trong 12 giờ. Sau khi phản ứng hoàn toàn, phản ứng được ngưng lại bằng cách tẩy bình phản ứng bằng nitơ, chất xúc tác được loại bỏ bằng cách lọc và các chất bay hơi được loại bỏ dưới áp suất giảm. Hợp chất mục đích mong muốn thu được sau khi chưng cất dưới áp suất giảm (3 mbar) và ở nhiệt độ cao (nhiệt độ cột 170°C) và tạo ra TPTA (130°C; 3 mbar; độ tinh khiết > 99%) dưới dạng chất lỏng không màu. Phân tích GC (cột Amin 30 m RTX5; nhiệt độ bơm ở 60°C sau đó được gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút đến 280°C): Rt = 17,25 phút (TPTA). ¹H-NMR (500 MHz, MeOD): δ = 4,6 (m, 6 H), 2,7-2,6 (m, 12 H), 1,7-1,6 (bs, 6 H) ppm. ¹³C-NMR (125 MHz, MeOD): δ = 49,1, 48,9, 48,8, 48,7, 48,5, 48,3, 40,6, 33,6, 30,1 ppm.

Tổng hợp Tris-(3,3', 3''-aminopropyl)-1,3-propylendiamin (Tetrapropylenpentamin, TPPA): Acrylonitril (339g, 6,4mol, 2,0 đương lượng) được đưa từng giọt vào hỗn hợp của tripropylentetraamin (TPTA, 598g, 3,2mol, 1,0 đương lượng) trong THF (750ml) trong bình phản ứng ở nhiệt độ 50°C. Sau khi phản ứng cộng hoàn toàn, phản ứng được khuấy trong 2 giờ nữa ở nhiệt độ 50°C và sau đó làm mát đến nhiệt độ phòng. Sau đó và không cần tinh chế thêm, hỗn hợp thô nói trên được hydro hóa trong lò phản ứng áp suất theo lô, được xúc tác bởi chất xúc tác Raney-Co (5% trọng lượng) trong THF ở nhiệt độ 120°C và áp suất hydro 100 bar, và được khuấy trong 8 giờ. Sau khi phản ứng hoàn toàn, phản ứng được ngưng bằng cách tẩy bình phản ứng bằng nitơ, chất xúc tác được loại bỏ bằng cách lọc và loại bỏ dung môi dưới áp suất giảm. Hợp chất mục đích mong muốn thu được cùng pentapropylenhexamin (PPHA) sau khi chưng cất dưới áp

suất giảm (2 mbar) và ở nhiệt độ cao (nhiệt độ cột 270°C) và cho TPPA (147°C; 2 mbar; độ tinh khiết 93%) như là dầu màu vàng. Phân tích GC (cột Amin 30 m RTX5; nhiệt độ bơm ở 80°C sau đó gia nhiệt với tốc độ 15°C/phút đến 280°C): $R_t = 20,23$ phút (TPPA).

Tổng hợp oligome 1 (P1) theo công thức (I): 96,03g dipropylen triamin (DPTA, 0,83mol, 1 đương lượng) và 10g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 100°C và 130g etylen oxit (2,95mol, 3,56 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng bảy giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở 100°C để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 221,5g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được đưa ra khỏi lò phản ứng. 39,8g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và thêm 2,4g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 120°C và 548g etylen oxit (12,4 mol, 99,7 đương lượng) được cho thêm vào trong vòng sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 589g chất rắn màu nâu. 200g etoxylat thu được (0,044mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 16,2g dimetyl sulfat (0,13mol, 2,9 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được cho thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,6g axit sulfuric (0,036mol, 0,9 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi hoàn thành phản ứng, 5,4g natri hydroxit (50% dung dịch nước) và

40g nước khử khoáng được cho thêm vào, và sản phẩm dạng lỏng màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp oligome 2 (P2) theo công thức (I): 297,9g tripropylen tetraamin (TPTA, 1,58mol, 1 đương lượng) và 29,8g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 100°C và 335g etylen oxit (7,61mol, 4,81 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng mười giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong điều kiện chân không và 626,4g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 100g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 5,5g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 120°C và 1,270g etylen oxit (28,8mol, 115,2 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong vòng 16 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1374,2 g chất rắn có màu nâu. 705,1g etoxylat thu được (0,13mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 62,1g dimetyl sulfat (0,49mol, 3,8 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 8,0g axit sulfuric (0,08 mol, 0,6 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi hoàn thành phản ứng, 11,0g natri hydroxit (50% dung dịch nước) và 650g nước khử

khoáng được cho thêm vào. Sản phẩm dạng lỏng được lấy ra khỏi bình phản ứng.

Tổng hợp oligome 3 (P3) theo công thức (I): 138,9g tripropylen tetraamin (TPTA, 0,74mol, 1 đương lượng) và 13,9g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 100°C và 156g etylen oxit (3,54mol, 4,81 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng mười giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong năm giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong điều kiện chân không và 290g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được đưa ra khỏi lò phản ứng. 63g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,0g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 120°C và 696g etylen oxit (15,8 mol, 100,3 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 10 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 754,8g chất rắn có màu nâu. 556g etoxylat thu được (0,12mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến 60°C và được đưa vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 57,4 g dimetyl sulfat (0,49mol, 3,8 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1 ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Ngoài ra, nhiệt độ tăng lên 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 7,0g axit sulfuric (0,07mol, 0,6 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 10,0g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 500g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi bình phản ứng.

Tổng hợp oligome 4 (P4) theo công thức (I): 173,8g tripropylen tetraamin (TPTA, 0,92mol, 1 đương lượng) và 17,3g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 100°C và 195g etylen oxit (4,43mol, 4,81 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng mười giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 366,8g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 60g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 4,9g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 1159g etylen oxit (26,2 mol, 174,6 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 15 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1233g chất rắn có màu nâu. 488,1g etoxylat thu được (0,06mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và được cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 29,3g dimetyl sulfat (0,23mol, 3,87 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1 ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 6,7g axit sulfuric (0,07mol, 0,6 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, thêm 8,5g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 488,1 g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi bình phản ứng.

Tổng hợp oligome 5 (P5) theo công thức (I): 83,3g tripropylen tetraamin (TPTA, 0,44 mol, 1 đương lượng) và 8,3g nước được nạp vào lò

phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 93,5g etylen oxit (2,12mol, 4,83 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng sao cho áp suất bên trong không vượt quá 5,5 bar. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 120°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng sau. 9,1g kali hydroxit (dung dịch nước 50%) được cho thêm vào và loại bỏ nước dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 140°C và 844g etylen oxit (19,2mol, 43,6 đương lượng) được cho thêm vào sao cho áp suất bên trong không vượt quá 5,5 bar. Hỗn hợp được để cho phản ứng trong 6 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 952,2g chất lỏng nhớt có màu nâu. 494g alkoxylat thu được trước đó được đưa vào lò phản ứng áp suất bằng thép, được làm trơ bằng nitơ, được gia nhiệt đến 140°C. Thiết lập áp suất trước đó của nitơ 2,5 bar và 667,4g etylen oxit (15,15mol, 34,4 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng sao cho áp suất bên trong vẫn dưới 5,5 bar. Hỗn hợp được để sau phản ứng trong sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1060,8 g chất rắn có màu nâu. 326,3g etoxylat thu được (0,06mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và được đưa vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 29,9g dimetyl sulfat (0,24mol, 3,9 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 4,0g axit sulfuric(0,04mol, 0,68 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi hoàn thành phản ứng,

cho thêm 9,14g trietanolamin và 143,1g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp oligome 6 (P6) theo công thức (I): 62,9g tetrapropylen pentaamin (TPPA, 0,26 mol, 1 đương lượng) và 6,3g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 3,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 60g etylen oxit (1,36mol, 5,2 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong bảy giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 6,2g kali hydroxit (dung dịch nước 50%) được cho thêm vào. Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 1435g etylen oxit (32,575mol, 125 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 12 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1589,2 g chất rắn có màu nâu. 314,2 g etoxylat thu được (0,05mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 31,4g dimetyl sulfat (0,25mol, 4,9 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,5g axit sulfuric (0,036mol, 0,7 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi hoàn thành phản ứng, 5,0g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 300g nước khử khoáng được cho thêm vào, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh (CP1): 297,9g tripropylen tetraamin (TPTA, 1,58mol, 1 đương lượng) và 29,8g nước được nạp vào lò phản ứng

áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 335g etylen oxit (7,61mol, 4,81 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong mười giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 626,4g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 100g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 5,5g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 1270 g etylen oxit (28,8mol, 115,2 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 16 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1374,2 g chất rắn có màu nâu.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 2 (CP2): 99,1g tripropylen tetraamin (TPTA, 0,53mol, 1 đương lượng) và 9,9g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 112g etylen oxit (2,54mol, 4,83 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng và giữ trong sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 210g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 39,2g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 1,1g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 498g etylen oxit (11,3mol, 115,2 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 10 giờ.

Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 536g chất rắn có màu nâu. 115g etoxylat thu được (0,02 mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 10,3g dimetyl sulfat (0,08mol, 3,9 đương lượng) được cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bỏ sung, nhiệt độ tăng lên 70°C. Sau khi hoàn thành việc bỏ sung, hỗn hợp được để cho phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. Natri hydroxit (dung dịch hệ nước 50%) được cho thêm vào để thiết lập độ pH đến 8,2. Sản phẩm thu được là chất rắn có màu nâu nhạt.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 3 (CP3): 500g polypropylenimin và 17g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 348g etylen oxit được đưa vào lò phản ứng và giữ trong sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở 120°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong điều kiện chân không và 825g sản phẩm có màu vàng và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 90g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,5g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 783g etylen oxit (17,8 mol) được cho thêm vào và giữ trong 16 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 875g chất rắn có màu nâu.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 4 (CP4): 500g polypropylenimin và 17g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 348g etylen oxit được đưa vào lò phản ứng và giữ trong sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở

nhệt độ 120°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong điều kiện chân không và 825g sản phẩm màu vàng và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 90g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,5g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 783g etylen oxit (17,8 mol) được cho thêm vào và giữ trong 16 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 875g chất rắn có màu nâu. 78,1g etoxylat thu được được nung nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 6,6g dimetyl sulfat (0,05mol) được định lượng để cho vào lò phản ứng sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để cho phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ và được trung hòa bằng 5,4g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và thu được 82,2 g chất rắn có màu nâu. 33,0g chất rắn có màu nâu được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và 1,2g axit sulfuric được cho thêm vào lò phản ứng, nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 2,7g natri hydroxit (dung dịch nước 50%). Sản phẩm thu được là chất rắn có màu nâu.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 5 (CP5): 98,9g 1,3-propylendiamin (1,3-PDA, 1,33 mol, 1 đương lượng) và 9,9g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến 100°C và 189g etylen oxit (4,29mol, 3,23 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi

được loại bỏ trong chân không và 210g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 50,05g sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,3g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 120°C và 788g etylen oxit (17,9mol, 76,9 đương lượng) được cho thêm vào và giữ trong 10 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 838,1g chất rắn có màu nâu. 200g etoxylat thu được (0,06mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 13,8g dimetyl sulfat (0,11mol, 1,9 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1 ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,6g axit sulfuric (0,04mol, 0,6 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi hoàn thành phản ứng, 5,0g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 40g nước khử khoáng được cho thêm vào, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 6 (CP6): 364g hexametylendiamin (HMDA, 3,13 mol, 1 đương lượng) và 36,4g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 442g etylen oxit (10,0mol, 3,19 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong điều kiện chân không và 795,2 g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 80g (0,43mol, 1,0

đương lượng) sản phẩm thu được trước đó được cho vào bình phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,3g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 130°C và 1.053g etylen oxit (23,9mol, 55,7 đương lượng) được thêm vào trong 15 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 1.149,4 g chất rắn màu nâu. 364g etoxylat thu được (0,1mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 24,8g dimetyl sulfat (0,20mol, 1,9 đương lượng) được định lượng cho vào lò phản ứng sao cho có 1 ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để cho phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,4g axit sulfuric (0,03mol, 0,3 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 3,27g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 384g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 7 (CP7): 97,9g etylendiamin (EDA, 1,63mol, 1 đương lượng) và 9,7g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 230g etylen oxit (5,22mol, 3,2 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ để thực hiện phản ứng. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 327g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 42,6g (0,21 mol, 1,0 đương lượng) sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và

cho thêm 3,0 g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 130°C và 717g etylen oxit (16,3mol, 77,5 đương lượng) được cho thêm vào trong vòng 15 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 752,8g chất rắn màu nâu. 200g etoxylat thu được (0,06 mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 13,9g dimetyl sulfat (0,11mol, 1,9 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 4,2g axit sulfuric (0,04mol, 0,6 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 7,8g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 40g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 8 (CP8): 96,7g diethylendiamin (DETA, 0,94mol, 1 đương lượng) và 9,7g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 136g etylen oxit (3,08 mol, 3,3 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 231g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 45,9g (0,16 mol, 1,0 đương lượng) sản phẩm thu được trước đó được cho vào bình phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 2,9g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm.

Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 130°C và 696g etylen oxit (15,8mol, 98,8 đương lượng) được cho thêm vào trong vòng 15 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 732,7g chất rắn có màu nâu. 200g etoxylat thu được (0,04mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 16,5g dimetyl sulfat (0,13mol, 2,9 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,9g axit sulfuric (0,04mol, 0,8 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 6,8g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 40g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 9 (CP9): 233,6g trietylentetraamin (TETA, 1,60mol, 1 đương lượng) và 23,3g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 1,0 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 338g etylen oxit (7,67mol, 4,8 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng sáu giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 571g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 46,3g (0,13mol, 1,0 đương lượng) sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và 2,8g kali hydroxit (dung dịch nước 50%) được cho thêm vào. Nước được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết

lập áp suất nitơ 1 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 130°C và 658g etylen oxit (14,9mol, 114,9 đương lượng) được cho thêm vào trong vòng 15 giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 694g chất rắn có màu nâu. 200g etoxylat thu được (0,04mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 17,4g dimetyl sulfat (0,14mol, 3,75 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng theo cách sao cho có 1 ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 3,0g axit sulfuric (0,03mol, 0,8 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 7,6g natri hydroxit (50% dung dịch nước) và 40g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng nhớt được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 10 (CP10): được tổng hợp như mô tả trong bằng sáng chế WO9532272 hoặc US9738754 (PEI600 + 20 EO/NH).

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 11 (CP11): 400g tripropylentetraamin (TPTA, 2,12mol, 1 đương lượng) và 40g nước được nạp vào lò phản ứng áp suất bằng thép. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2,5 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 100°C và 450g etylen oxit (10,22mol, 4,8 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng mười giờ. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được giữ sau phản ứng ở nhiệt độ 100°C trong sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và 945g sản phẩm trong suốt và có độ nhớt cao được lấy ra khỏi lò phản ứng. 50,0g (0,13mol, 1,0 đương lượng) sản phẩm thu được trước đó được cho vào lò phản ứng áp suất bằng thép và cho thêm 3,0g kali hydroxit (dung dịch nước 50%). Nước

được loại bỏ dưới áp suất giảm. Lò phản ứng được làm sạch bằng nitơ để loại bỏ không khí và thiết lập áp suất nitơ 2 bar. Lò phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 130°C và 337g etylen oxit (7,65mol, 61,1 đương lượng) được cho thêm vào trong vòng sáu giờ. Hỗn hợp được để sau phản ứng trong sáu giờ. Sau đó, 87g propylen oxit (1,50mol, 12,0 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng trong vòng hai giờ. Hỗn hợp được để sau phản ứng trong sáu giờ ở nhiệt độ 130°C. Sau đó, 264g etylen oxit (5,99mol, 48,0 đương lượng) được đưa vào lò phản ứng ở nhiệt độ 130°C và hỗn hợp được để sau phản ứng trong sáu giờ. Các hợp chất dễ bay hơi được loại bỏ trong chân không và thu được 755g chất lỏng nhớt có màu vàng. 451,6g etoxylat thu được (0,08mol, 1 đương lượng) được đun nóng đến nhiệt độ 60°C và cho vào lò phản ứng thủy tinh trong môi trường nitơ. 39,1g dimetyl sulfat (0,31mol, 3,9 đương lượng) được định lượng và cho vào lò phản ứng sao cho có 1ml DMS được thêm vào trong mỗi phút. Khi bổ sung, nhiệt độ được tăng lên đến 70°C. Sau khi hoàn thành việc bổ sung, hỗn hợp được để sau phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong hai giờ. 5,80g axit sulfuric (0,06mol, 0,7 đương lượng) được cho thêm vào lò phản ứng và nhiệt độ được tăng lên đến 90°C và lò phản ứng được đặt trong chân không (15 mbar) trong ba giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, cho thêm 7,9g natri hydroxit (dung dịch nước 50%) và 440g nước khử khoáng, và sản phẩm dạng lỏng có màu da cam được lấy ra khỏi lò phản ứng.

Tổng hợp chất của ví dụ so sánh 12 (CP12): được tổng hợp như mô tả trong bằng sáng chế WO2020/030469 (PEI2000 + 32,5 EO/NH, Polyme P.2).

Đặc trưng hóa của cấu trúc theo sáng chế này và cấu trúc so sánh: trọng lượng phân tử của các ví dụ được xác định bằng máy sắc ký thẩm gel (GPC). Các điều kiện được dùng là hexafluoroisopropanol, và muối kali của axit trifluoroaxetic có nồng độ 0,05% được sử dụng làm dung môi.

Nhiệt độ của lò cột được đặt ở 35°C và tốc độ dòng là 1 ml/phút. Lấy 50 μ L chất mẫu đem tiêm vào và đặt mức nồng độ của mẫu là 1,5mg/ml. Các mẫu được lọc sau khi hòa tan polyme bằng bộ lọc Millipore Milliflex FG (0,2 μ m) để tránh tắc cột. Các cột sau được sử dụng: cột HFIP Guard (đường kính: 8mm, dài 5cm), cột PL HFIP Gel (chất tách styren-divinylbenzen, đường kính: 7,5mm, dài:30cm) và cột PL HFIPGel (chất tách styren-divinylbenzen, đường kính: 7,5mm, dài:30 cm, kích thước loại trừ: 100-100000 g/mol). Hệ thống GPC đã được hiệu chuẩn bằng cách sử dụng các chuẩn PMMA trong phạm vi trọng lượng phân tử từ 800 g/mol đến 2200000 g/mol. Dịch rửa giải được phát hiện bằng máy dò chỉ số khúc xạ (RI) (DRI Agilent 1000).

Bảng 1. Đặc tính hóa học của các ví dụ

Ví dụ	Chất liệu amin ban đầu (chuỗi trực chính)	Alkoxy hóa (chuỗi bên)	Loại biến đổi	Trọng lượng phân tử [g/mol]
P1	DPTA	20 EO/NH	lượng tĩnh	2930
P2	TPTA	20 EO/NH	lượng tĩnh	4400
P3	TPTA	17.5 EO/NH	lượng tĩnh	3730
P4	TPTA	30 EO/NH	lượng tĩnh	7030
P5	TPTA	20 EO/NH	lượng tĩnh	4010
P6	TPPA	20 EO/NH	lượng tĩnh	4450
CP1	TPTA	20 EO/NH	không	5110
CP2	TPTA	20 EO/NH	cation	4510
CP3	Polypropylenimindựa trên 1,3-PDA) ^{\$}	20 EO/NH	không biến đổi	5390
CP4	giống như CP3 ^{\$}	20 EO/NH	lượng tĩnh	2860
CP5	1,3-Propylendiamin	20 EO/NH	lượng tĩnh	3360

	("Monome")			
CP6	1,6-Diaminohexan (HMDA)	20 EO/NH	lượng tĩnh	3950
CP7	Etylendiamin (EDA)	20 EO/NH	lượng tĩnh	3110
CP8	Dietylentriamin (DETA)	20 EO/NH	lượng tĩnh	3380
CP9	Trietylentetramin (TETA)	20 EO/NH	lượng tĩnh	4080
CP10	Polyetylenimin ⁻	20 EO/NH	không biến đổi	8820
CP11	TPTA	11 EO/NH + 2 PO/NH + 8 EO/NH	lượng tĩnh	3580
CP12	Polyetylenimin*	32,5 EO/NH	không biến đổi	42000

^{\$} Mw = 523 g/mol, Mn = 349 g/mol, *PDI* 1,5. Mw của chuỗi trực chính được mô tả trong sáng chế EP2961821, cao hơn Mw của chuỗi trực chính của oligome phù hợp với công thức (I).

↪ Chuỗi trực chính là polyetylenimin gốc Aziridin, Mw 600 g/mol, như được mô tả trong sáng chế WO9532272 hoặc US9738754.

* Trực chính là polyetylenimin gốc Aziridine Mw 2000 g/mol, như được mô tả trong sáng chế WO2020/030469. Mw được xác định bằng máy dò MALLS.

Các phép đo hiệu năng làm sạch và độ nhớt

Bảng 2. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng (sử dụng cho hiệu năng làm sạch)

Thành phần	% trọng lượng
Axit alkylbenzensulfonic mạch thẳng có từ 12 đến 14 nguyên tử cacbon	8,00
Rượu béo có 12 nguyên tử cacbon x 3 đơn vị EO sulfat	6,00

Rượu béo có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon x 7 đơn vị EO	6,00
Mono propylen glycol (MPG)	6,00
Trietanolamin	2,50
Natri hydroxit	0,40
Ví dụ về chất lắng đọng	0,83 hoặc 2,50
Demin. nước	cho đến 100
Giá trị pH	7,4

Bảng 3. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng (được sử dụng cho độ nhớt)

Thành phần	% trọng lượng
Axit alkylbenzensulfonic mạch thẳng có từ 12 đến 14 nguyên tử cacbon	2,72
Rượu béo có 12 nguyên tử cacbon x 3 đơn vị EO sulfat	2,04
Rượu béo có từ 12 đến 15 nguyên tử cacbon x 7 đơn vị EO	2,04
Axit béo có từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon	0,40
Polyme làm dày HASE	0,85
1-Hydroxyetan-1, axit 1-diphosphonic (HEDP)	0,70
Trietanolamin	3,52
Hương liệu	0,65
Chất bảo quản	0,03
Ví dụ về chất chống lắng đọng	0,50 or 1,45
Demin.nước	cho đến 100
Giá trị pH	7,5

Hiệu năng làm sạch vết bẩn chất gồm hình tròn có màu đỏ và có màu vàng trên vải polyeste (vải polyeste và vải dẫn để tạo ra tỷ lệ 1:1 giữa vải

polyeste/vải bông cho mỗi thí nghiệm, Warwick Equest, Consett, Anh) được đo bằng cách xác định sự khác biệt về màu sắc (delta E) giữa các vết bẩn sau khi giặt và vải trắng không bị bẩn bằng máy đo phản xạ (Datacolor SF600 plus). 4 vết bẩn bằng chất gồm hình tròn có màu đỏ và 4 vết bẩn bằng chất gồm màu vàng được sử dụng trong 1 thí nghiệm (tức là 2 mảnh vải thử nghiệm bằng polyeste có 2 vết bẩn chất gồm màu đỏ có hình tròn và 2 vết bẩn chất gồm màu vàng có hình tròn), mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, như vậy có tổng cộng 12 vết bẩn được giặt cho cả vết bẩn chất gồm màu đỏ và màu vàng trong mỗi điều kiện thử nghiệm đã được thu được để tính giá trị chênh lệch E trung bình. Bằng cách sử dụng các giá trị delta E này, cái gọi là “hiệu năng làm sạch được chuẩn hóa” (delta delta E) là đã được tính toán. “Hiệu năng làm sạch được chuẩn hóa” (delta delta E) là sự khác biệt về hiệu năng của chất giặt tẩy có chứa các chất chống lắng đọng theo sáng chế và ví dụ so sánh, tương ứng với chất giặt tẩy không chứa bất kỳ chất chống lắng đọng nào. Tổng giá trị delta delta E càng lớn thì sự đóng góp tích cực của chất chống lắng đọng tương ứng vào hiệu năng làm sạch càng lớn. Trong mỗi lần giặt, 200ml nước giặt tẩy được sử dụng trong thiết bị giặt Linitest+ (SDL Atlas Rock Hill, Hoa Kỳ) với tỷ lệ giữa vải và rượu là 1:10. Nồng độ chất giặt tẩy dạng lỏng là 3,0g/l. Thời gian giặt tẩy là 30 phút, ở nhiệt độ 40°C với độ cứng của nước là 12° fH. Sau khi giặt, các loại vải được xả hai lần, tiếp theo là làm khô qua đêm ở điều kiện thường trước khi được đo bằng máy đo phản xạ.

Độ nhớt của các chế phẩm được đo bằng máy đo lưu biến quay Rheolab QC (Anton Paar, Ostfildern, Đức), với trục chính CC27, ở nhiệt độ phòng (23°C). Phép đo được thực hiện ở tốc độ cắt từ 0 1/s đến 1200 1/s.

Bảng 4. Kết quả về hiệu năng làm sạch

Ví dụ về các chất	% trọng lượng	Hiệu năng làm sạch được chuẩn
-------------------	---------------	-------------------------------

chống lắng đọng trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng	theo các ví dụ trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng	hóa của chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng(tổng delta delta E) **
P1	0,83	17,8
P2	0,83	23,3
P3	0,83	20,4
P4	0,83	21,1
P5	0,83	24,0
P6	0,83	22,9
CP1	0,83	7,4
CP2	0,83	16,3
CP3	0,83	13,6
CP4	0,83	2,8
CP5	0,83	11,4
CP6	0,83	8,5
CP7	0,83	11,1
CP8	0,83	14,7
CP9	0,83	9,8
CP10	0,83 / 2,50	6,5/9,1
CP11	0,83	22,5
CP12	2,50	6,9

** A 95% khoảng tin cậy của các phương pháp được sử dụng để tính tổng delta delta E là +/- 1,5.

Có thể thấy rằng khi các chất oligome không được biến đổi lưỡng tính thì hoặc là hiệu năng làm sạch của các chế phẩm tương ứng là kém hơn đáng kể (CP1) hoặc là kém hơn về hướng (CP2) so với các chế phẩm có chứa những oligome được biến đổi lưỡng tính theo công thức (I). Cũng có thể thấy rằng khi propylenimin của chuỗi trực chính có trọng lượng phân tử

cao hơn (CP3 và CP4) hoặc thấp hơn (CP5) so với trọng lượng phân tử tương ứng theo công thức (I), thì hiệu năng làm sạch cũng bị ảnh hưởng bất lợi, thậm chí không phụ thuộc vào loại biến đổi (polyme không ion: CP3; polyme biến tính lưỡng tính: CP4 và CP5). Còn có thể thấy thêm rằng nếu cấu trúc chuỗi trực chính khác với propylenimin cần thiết (CP6-9), thì hiệu năng làm sạch cho thấy bị giảm đi đáng kể. Cuối cùng, khi các chất chống lắng đọng dựa trên polyetylenimin (PEI) đã được biết trong lĩnh vực kỹ thuật này trước (CP10 và CP12), các chế phẩm tương ứng vẫn thể hiện hiệu năng kém hơn đáng kể, ngay cả ở mức hàm lượng cao hơn.

Bảng 5. Kết quả về độ nhớt

Ví dụ về các chất chống lắng đọng trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng	% trọng lượng theo các ví dụ trong chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng	Độ nhớt của chế phẩm giặt tẩy [mPas]
P1	0,50	1100 +/- 10
P2	0,50	1040 +/- 10
P3	0,50	1060 +/- 10
P4	0,50	1110 +/- 10
P5	0,50	1010 +/- 10
P6	0,50	1190 +/- 10
CP1	0,50	885 +/- 10
CP2	0,50	750 +/- 10
CP3	0,50	550 +/- 10
CP10	1,45	580 +/- 10
CP11	0,50	645 +/-10
CP12	1,45	1470 +/-10

Kết quả đo độ nhớt xác nhận rõ ràng tính ưu việt của các oligome theo công thức (I). Tất cả các chế phẩm chứa những oligome nói trên thể

hiện có độ nhớt cao hơn đáng kể so với các ví dụ chứa chế phẩm đối sánh ngoại trừ CP12. Tuy nhiên, CP12 cần phải chứa mức hàm lượng cao hơn nhiều và thậm chí cao như vậy thì hiệu năng làm sạch của nó vẫn kém hơn so với các chất oligome theo sáng chế này (xem bảng 4). Chế phẩm chứa CP11 (với chuỗi bên là hỗn hợp EO/PO khác với EO) thể hiện hiệu năng làm sạch tương đương (xem bảng 4) nhưng độ nhớt kém hơn đáng kể.

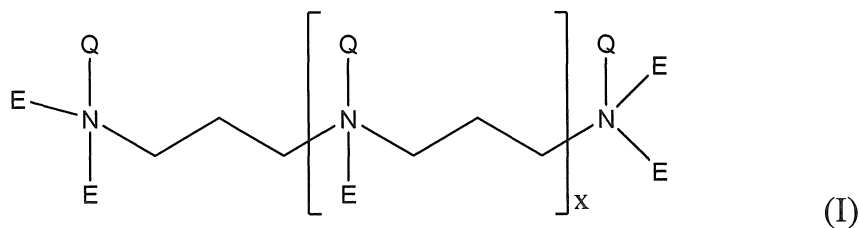
Sự kết hợp của các kết quả từ bảng 4 và bảng 5 chứng minh rõ ràng rằng chỉ các oligome phù hợp với công thức (I) có thể dẫn đến việc cải thiện hiệu năng loại bỏ vết bẩn cũng như duy trì đặc trưng độ nhớt của chế phẩm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm giặt tẩy dạng lỏng chứa:

(i) một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt được chọn từ các chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng, chất hoạt động bề mặt không ion, và hỗn hợp của chúng với lượng từ 1% đến 60% trọng lượng; và

(ii) oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính với lượng từ 0,05% đến 10% trọng lượng và có công thức sau (I)



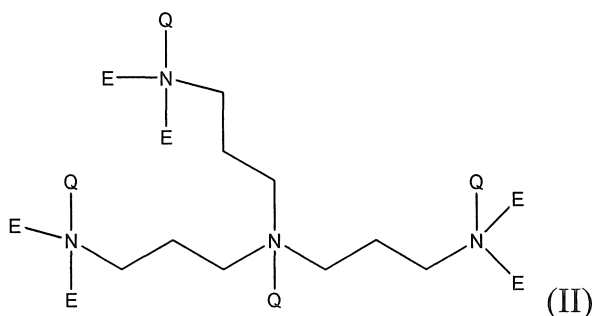
trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(RO)_n-R'$ (I), trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50, tốt hơn là từ 10 đến 40; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 80%, tốt hơn nữa là ít nhất 90% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và x có giá trị trong khoảng từ 1 đến 3.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó x có giá trị là 1, 2 hoặc 3; ít nhất 80% của đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon; và tỉ lệ giữa Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon so với R' là SO_3^- là trong khoảng từ 1:1 đến 1:0,8.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó x có giá trị là 2 hoặc 3, và ít nhất 90% đơn vị Q là metyl.

4. Chế phẩm theo điểm 3, trong đó x có giá trị là 2 và n có giá trị trung bình từ 15 đến 30.

5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó x có giá trị là 2 và chế phẩm còn bao gồm một hoặc một số thành phần đồng phân theo công thức sau (II)



trong đó E là chuỗi bên etoxy tương ứng với công thức $-(RO)_n-R'$ (I), trong đó đơn vị R là etylen; n có giá trị trung bình từ 5 đến 50; từng đơn vị R' được chọn độc lập từ chất hydro và SO_3^- , trong đó ít nhất 30%, tốt hơn là ít nhất 50% đơn vị R' là SO_3^- ; từng đơn vị Q được chọn độc lập từ alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, H và cặp điện tử tự do, trong đó ít nhất 50%, tốt hơn là ít nhất 80%, tốt hơn nữa là ít nhất 90% đơn vị Q là alkyl có từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon.

6. Chế phẩm theo điểm 5, trong đó tỉ lệ mol giữa oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính theo công thức (I) so với thành phần đồng nhân theo công thức (II) ít nhất là 10:1.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, còn bao gồm chất sulfat của kim loại kiềm và/hoặc amin.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, bao gồm oligopropylenimin etoxylat được biến đổi lưỡng tính như mô tả theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 với lượng từ 0,10% đến 5%, tốt hơn là từ 0,15% đến 3% trọng lượng.

9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, bao gồm một hoặc một số chất hoạt động bề mặt anion không xà phòng với lượng từ 5% đến 30% trọng lượng.

10. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, bao gồm một hoặc một số polyme giải phóng vết bẩn (SRP) được chọn copolyeste của axit dicarboxylic, diol và polydiol với lượng từ 0,05% đến 5% trọng lượng.

11. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, bao gồm:

(i) một hoặc một số alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (LAS) với lượng từ 2% đến 25% trọng lượng toàn bộ chế phẩm;

(ii) một hoặc một số alkyl ete sulfat (AES) với lượng từ 2% đến 20% trọng lượng và/hoặc một hoặc một số chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại rượu aliphatic được etoxylat hóa với lượng từ 2% đến 25% trọng lượng;

(iii) oligopropyleniminetoxyat được biến đổi lưỡng tính như mô tả theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 với lượng từ 0,10% đến 5%, tốt hơn là từ 0,15% đến 3% trọng lượng; và

(iv) một hoặc một số polyme giải phóng vết bẩn (SRP) được chọn từ copolyeste của axit dicarboxylic, diol và polydiol với lượng từ 0,1 đến 2% trọng lượng.

12. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, còn bao gồm một hoặc một số axit béo là loại axit béo cacboxylic có chuỗi alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh hoặc chuỗi alkenyl có chứa từ 6 đến 24 nguyên tử cacbon, với lượng từ 0,25% đến 15% trọng lượng toàn bộ chế phẩm.

13. Phương pháp loại bỏ vết bẩn khỏi vải, bao gồm tuần tự các bước: (a) pha loãng một liều dùng chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12 để thu được chất lỏng giặt tẩy, trong đó liều dùng chế phẩm này là từ 10g đến 100g; và (b) giặt vải bằng chất lỏng giặt tẩy đó.

14. Sản phẩm giặt tẩy bao gồm chế phẩm giặt tẩy theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, trong đó chế phẩm này được chứa trong túi có nhiều liều dùng, tốt hơn là túi có nhiều liều dùng này có thước đo liều dùng hoặc ở dạng từng liều dùng được đóng gói bằng màng polyme phù hợp để không bị hòa tan cho đến khi cho vào nước.