(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0021316**

(51)[7] **C11D 3/04**, 17/00, 3/40

(13) **B**

(21) 1-2014-03292
(22) 15.02.2013
(86) PCT/EP2013/053126 15.02.2013
(87) WO2013/149755A1 10.10.2013
(30) 12163027.1 03.04.2012 EP
(45) 25.07.2019 376
(43) 25.02.2015 323
(73) UNILEVER N.V. (NL)
Weena 455, 3013 AL Rotterdam, the Netherlands
(72) BATCHELOR, Stephen Norman (GB), CHAPPLE, Andrew Paul (GB), KENINGLEY, Stephen Thomas (GB)
(74) Công ty TNHH Trần Hữu Nam và Đồng sự (TRAN H.N & ASS.)

(54) HẠT TẨY GIẶT VÀ CHẾ PHẨM CHỨA NÓ

(57) Sáng chế đề cập đến hạt tẩy giặt hình đậu hoặc đĩa chứa (i) chất hoạt động bề mặt, (ii) muối vô cơ và (iii) thuốc nhuộm, trong đó muối vô cơ có mặt trong lớp bao của hạt tẩy giặt và chất hoạt động bề mặt và thuốc nhuộm có mặt trong phần lõi. Các hạt theo sáng chế làm giảm sự ố màu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hạt tẩy giặt lớn và chế phẩm chứa nó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

WO9932599 mô tả một phương pháp sản xuất các hạt tẩy giặt, là phương pháp đùn, trong đó một chất nền và chất hoạt động bề mặt chứa thành phần chính là chất hoạt động bề mặt anion sulfat hoặc sulfonat hóa, được đưa vào máy đùn, để hoạt động cơ học ở nhiệt độ ít nhất là 40°C, tốt hơn là ít nhất là nhiệt độ 60°C, và được đùn qua một đầu đùn nhiều lỗ đùn. Trong hầu hết các ví dụ, chất hoạt động bề mặt được đưa vào máy đùn cùng với chất nền với tỷ lệ trọng lượng là hơn 1 phần chất nền với 2 phần chất hoạt động bề mặt. Chất ép ra rõ ràng cần phải được sấy thêm. Trong ví dụ 6, bột nhão PAS được sấy khô và đùn. Các sợi PAS như thế đã được biết đến rõ trong lĩnh vực kỹ thuật. Các sợi thường cơ bản có dạng hình trụ và chiều dài của nó vượt quá đường kính của nó, như mô tả trong ví dụ 2.

US 7022660 bộc lộ một quá trình điều chế hạt tẩy giặt có một lớp bao.

WO 2010/122051 bộc lộ các hạt tẩy giặt được bao và một loại thuốc nhuộm.

EP 2166 077 bộc lộ hạt chứa lõi và một loại thuốc nhuộm.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hạt tẩy giặt được bao chứa thuốc nhuộm trong lõi. Chúng tôi nhận thấy rằng việc chứa thuốc nhuộm trong lõi làm giảm sự ố màu. Sáng chế cũng có thể làm tăng tính bền của thuốc nhuộm trong sản phẩm khi lưu trữ.

Trong một khía cạnh, sáng chế đề xuất hạt tẩy giặt được bao có các kích thước theo các chiều vuông góc x, y, z, trong đó x là từ 0,5 đến 2 mm, y là từ 2 đến 8mm, và z là từ 2 đến 8 mm, trong đó hạt chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt với lượng từ 20 đến 39% trọng lượng được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion và không ion;

(ii) muối vô cơ với lượng từ 10 đến 40% trọng lượng được chọn từ: natri cacbonat và/hoặc natri sulfat trong đó ít nhất 5% trọng lượng của muối vô cơ là natri cacbonat; và,

(iii) thuốc nhuộm với lượng từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ: thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm anion, và thuốc nhuộm không ion,

trong đó muối vô cơ có mặt trong lớp bao của hạt tẩy giặt, và chất hoạt động bề mặt và thuốc nhuộm có mặt trong lõi, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm có: màu anthraquinon, mono-azo, bis-azo, xanten, phthaloxyanin, và màu phenazin.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm tẩy giặt đóng gói chứa từ 50 đến 100% trọng lượng các hạt tẩy giặt được bao, trong đó các hạt chứa từ 1 đến 5% trọng lượng nước.

Các hạt tẩy giặt được bao tốt hơn là chứa từ 15 đến 40% trọng lượng, tốt nhất là từ 20 đến 35% trọng lượng, tốt hơn là từ 25 đến 30% trọng lượng hoạt chất được chọn từ: axit xitric và các muối natri của nó và từ 2 đến 8% trọng lượng, tốt hơn là từ 3 đến 6% trọng lượng chất bảo quản phosphonat.

Trừ khi có quy định khác, tất cả % trọng lượng là tổng tỷ lệ phần trăm trọng lượng khô trong hạt.

Mô tả chi tiết sáng chế

Hình dáng

Tốt hơn là hạt tẩy giặt được bao có dạng cong.

Hạt tẩy giặt được bao có thể có dạng hạt đậu (hình dạng giống như một đậu lăng khô toàn bộ), một elipxoit dẹt, trong đó z và y là đường vĩ tuyến và x là đường kinh tuyến, tốt hơn là y = z.

Các hạt tẩy giặt được bao có thể được định hình dạng đĩa.

Tốt hơn là hạt tẩy giặt được bao không có lỗ, tức là, hạt tẩy giặt được bao không có ống dẫn đi qua đó mặc dù đi qua lõi, tức là, các hạt tẩy giặt được bao có dạng tôpô bằng không.

Lõi

Chất hoạt động bề mặt

Nhìn chung, chất hoạt động bề mặt không ion và anion của hệ thống chất hoạt động bề mặt có thể được chọn từ các chất hoạt động bề mặt được mô tả trong "Surface Active Agents" Vol. 1, của Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 của Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, trong ấn bản hiện tại của "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" do Manufacturing Confectioners Company xuất bản hoặc trong "Tenside - Taschenbuch", H. Stache, tái bản lần 2, Carl Hauser Verlag, 1981. Tốt hơn là, các chất hoạt động bề mặt được sử dụng là hợp chất no.

Chất hoạt động bề mặt anion

Hợp chất tẩy giặt anion thích hợp có thể được sử dụng thường là muối kim loại kiềm tan trong nước của sulfat và sulfonat hữu cơ có các gốc alkyl có từ khoảng 8 đến khoảng 22 nguyên tử cacbon, thuật ngữ alkyl được sử dụng bao gồm các phần alkyl của các gốc axyl cao hơn. Ví dụ của hợp chất tẩy giặt anion thích hợp là natri và kali sulfat alkyl, đặc biệt là chúng được thu bằng cách sulfat hóa rượu C_8-C_{18} cao hơn, được sản xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali alkyl benzen sulfonat C_9-C_{20}, đặc biệt là natri mạch thẳng alkyl bậc hai benzen sulfonat C_{10}-C_{15}, và natri alkyl glyxeryl ete sulfat, đặc biệt là những ete của rượu cao hơn được dẫn xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa và rượu tổng hợp được dẫn xuất từ dầu mỏ. Chất hoạt động bề mặt anion thích hợp nhất là natri lauryl ete sulfat (SLES), đặc biệt ưu tiên với 1 đến 3 nhóm etoxy, natri alkyl benzen sulfonat C_{10}-C_{15} và natri alkyl sulfat C_{12}-C_{18}. Chất hoạt động bề mặt như được mô tả trong EP-A-328 177 (Unilever) cũng có thể áp dụng được, nó cho thấy khả năng kháng tạo muối, chất hoạt động bề mặt alkyl polyglycosit như được mô tả trong EP-A-

070 074, và alkyl monoglycosit. Các chuỗi của chất hoạt động bề mặt có thể là mạch nhánh hoặc mạch thẳng.

Xà phòng cũng có thể có mặt. Xà phòng axit béo được sử dụng tốt hơn chứa từ khoảng 16 đến khoảng 22 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có cấu trúc chuỗi mạch thẳng. Tỷ lệ đóng góp anion từ xà phòng tốt hơn là từ 0 đến 30% trọng lượng tính trên tổng số anion.

Tốt hơn, ít nhất là 50% trọng lượng của chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ: natri alkyl benzen sulfonat C_{11}-C_{15}, và natri alkyl sulfat C_{12}-C_{18}. Thậm chí tốt hơn, chất hoạt động bề mặt anion là natri alkyl benzen sulfonat C_{11}-C_{15}.

Chất hoạt động bề mặt không ion

Các hợp chất tẩy giặt không ion thích hợp có thể được sử dụng bao gồm, đặc biệt, các sản phẩm phản ứng của hợp chất có một nhóm kỵ nước và một nguyên tử phản ứng hydro, ví dụ, rượu béo, axit, amit hoặc alkyl phenol với các oxit alkylen, đặc biệt là chỉ oxit etylen hoặc với oxit propylen. Ưu tiên các hợp chất tẩy giặt không ion là sản phẩm ngưng tụ của alkyl oxit phenol-etylen C_6-C_{22}, thường 5 đến 25 EO, tức là từ 5 đến 25 đơn vị của oxit etylen mỗi phân tử, và các sản phẩm ngưng tụ của rượu béo C_8-C_{18} bậc một hoặc bậc hai mạch thẳng hoặc mạch nhánh với oxit etylen, thường 5 đến 50 EO. Tốt hơn là, hợp chất không ion là 10 đến 50 EO, tốt hơn là 20 đến 35 EO. Alkyl etoxylat đặc biệt ưu tiên.

Tốt hơn là, tất cả các chất hoạt động bề mặt được pha trộn với nhau trước khi được sấy khô. Thiết bị trộn thông thường có thể được sử dụng. Lõi chất hoạt động bề mặt của hạt tẩy giặt có thể được hình thành bởi phương pháp đùn hoặc đầm lăn và sau đó được bao bằng muối vô cơ.

Hệ chất hoạt động bề mặt có khả năng dung nạp canxi

Trong một khía cạnh khác, hệ thống chất hoạt động bề mặt được sử dụng là dung nạp canxi và đây là một khía cạnh ưu tiên vì điều này làm giảm sự cần thiết đối với chất nền.

Hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt mà không yêu cầu chất nền phải có mặt để tẩy giặt hiệu quả trong nước cứng được ưu tiên. Hỗn hợp này được gọi là hỗn hợp

chất hoạt động bề mặt dung nạp canxi nếu chúng vượt qua các kiểm tra quy định sau đây. Tuy nhiên, sáng chế cũng có thể được sử dụng để rửa với nước mềm tự nhiên hoặc nước mềm thu được bằng một chất làm mềm nước. Trong trường hợp này, khả năng dung nạp canxi không quan trọng nữa và hỗn hợp khác với hỗn hợp dung nạp canxi có thể được sử dụng.

Độ dung nạp canxi của hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được thử nghiệm như sau:

Hỗn hợp chất hoạt động bề mặt thử nghiệm được điều chế ở nồng độ 0,7 g chất hoạt động bề mặt rắn cho mỗi lít nước chứa các ion canxi đủ để cung cấp độ cứng theo tiêu chuẩn Pháp là 40 (4×10^{-3} mol Ca^{2+}). Các chất điện phân cứng chứa ion tự do khác như natri clorua, natri sulfat, natri hydroxit được thêm vào dung dịch để điều chỉnh cường độ ion đến 0,05M và độ pH đến 10. Hấp thụ ánh sáng bước sóng 540 nm đến 4 mm của mẫu được đo 15 phút sau khi điều chế mẫu. Mười giá trị đo được thực hiện và giá trị trung bình đã được tính toán. Mẫu mà cung cấp giá trị hấp thu ít hơn 0,08 được coi là dung nạp canxi.

Ví dụ về hỗn hợp chất hoạt động bề mặt đáp ứng thử nghiệm trên cho khả năng dung nạp canxi bao gồm hỗn hợp có một phần chính là chất hoạt động bề mặt LAS (mà bản thân nó không phải là chất dung nạp canxi) trộn với một hoặc nhiều chất hoạt động bề mặt khác (đồng chất hoạt động bề mặt) là chất dung nạp canxi để cung cấp một hỗn hợp đủ dung nạp canxi để có thể sử dụng với ít hoặc không có chất nền và để vượt qua các thử nghiệm được đưa ra. Chất đồng hoạt động bề mặt dung nạp canxi thích hợp bao gồm SLES 1-7EO, và chất hoạt động bề mặt không ion alkyl etoxylat, đặc biệt là những chất có điểm nóng chảy thấp hơn 40°C.

Muối vô cơ

Muối vô cơ có mặt dưới dạng lớp bao trên hạt. Muối vô cơ tốt hơn là có mặt với lượng sao cho làm giảm độ dính của các hạt tẩy giặt đến mức mà các hạt chảy dễ dàng.

Nó sẽ được đánh giá cao bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực rằng khi lớp bao nhiều lớp, của vật liệu bao giống nhau hoặc khác nhau, có thể

được áp dụng, một lớp bao duy nhất được ưu tiên, để thao tác đơn giản, và để tối đa hóa độ dày của lớp bao. Lớp bao tốt hơn là được áp dụng lên bề mặt của lõi chất hoạt động bề mặt, bằng phương pháp lắng đọng từ dung dịch nước muối vô cơ hòa tan. Phương pháp bao khác có thể được thực hiện bằng cách sử dụng huyền phù. Dung dịch nước tốt hơn là chứa nhiều hơn 50g/L, tốt hơn là 200 g/L muối. Phương pháp phun dung dịch bao trong tầng sôi cho thấy kết quả tốt và cũng có thể làm tròn nhẹ hạt tẩy giặt trong quá trình tạo tầng sôi. Làm khô và/hoặc làm mát có thể cần thiết để kết thúc quá trình.

Thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm được mô tả trong Industrial Dyes xuất bản bởi K.Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

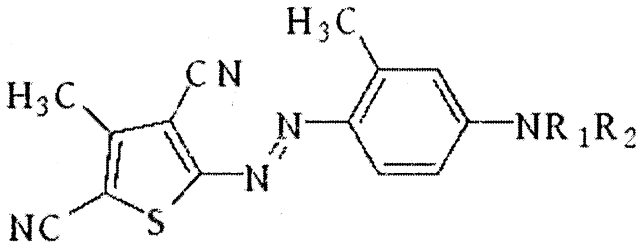
Thuốc nhuộm sử dụng trong sáng chế được chọn từ thuốc nhuộm cation, anion và không ion. Thuốc nhuộm anion mang điện tích âm trong môi trường chứa nước ở pH 7. Ví dụ thuốc nhuộm anion được tìm thấy trong các lớp thuốc nhuộm axit và trực tiếp trong Color Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists). Thuốc nhuộm anion tốt hơn là chứa ít nhất một nhóm sulfonat hoặc cacboxylat. Thuốc nhuộm không ion không mang điện tích trong môi trường nước ở pH 7, ví dụ được tìm thấy trong lớp thuốc nhuộm phân tán trong Index Color. Thuốc nhuộm cation mang điện tích dương trong môi trường nước ở pH 7, tốt hơn là điện tích cation nằm trên một amin bậc bốn.

Thuốc nhuộm có thể được alkoxylat hóa. Thuốc nhuộm được alkoxylat hóa tốt hơn là có dạng chung sau đây: Thuốc nhuộm-NR_1R_2. Nhóm NR_1R_2 được gắn vào một vòng thơm của thuốc nhuộm. R_1 và R_2 được chọn độc lập từ chuỗi polyoxyalkylen có 2 hoặc nhiều hơn các đơn vị lặp đi lặp lại và tốt hơn là có 2 đến 20 đơn vị lặp đi lặp lại. Ví dụ về chuỗi polyoxyalkylen bao gồm oxit etylen, oxit propylen, oxit glyxidol, oxit butylen và hỗn hợp của chúng.

Chuỗi polyoxyalkylen ưu tiên là $((CH_2CR_3HO)_x(CH_2CR_4HO)_yR_5)$, trong đó $x+y \leq 5$ trong đó $y \geq 1$ và $z = 0$ đến 5; R_3 được chọn từ: H , CH_3,

$CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ và hỗn hợp của chúng; R_4 được chọn từ: H, $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ và hỗn hợp của chúng; và R_5 được chọn từ: H, và CH_3.

Thuốc nhuộm được alkoxylat hóa ưu tiên để sử dụng trong sáng chế là:



Tốt hơn là, thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm phân tán và thuốc nhuộm được alkoxylat hóa.

Tốt nhất là, thuốc nhuộm là một thuốc nhuộm anion hoặc không ion. Thậm chí được ưu tiên hơn khi thuốc nhuộm là một loại thuốc nhuộm không ion.

Tốt hơn là, thuốc nhuộm được chọn từ những thuốc nhuộm có: màu anthraquinon, mono-azo, bis-azo, xanten, phthaloxyanin và phenazin. Tốt hơn là thuốc nhuộm được chọn từ những thuốc nhuộm có: màu anthraquinon và mono-azo.

Thuốc nhuộm có thể có bất kỳ màu nào, tốt hơn là màu xanh, tím, xanh lá cây hoặc màu đỏ. Tốt nhất là thuốc nhuộm màu xanh hoặc tím.

Tốt hơn là, thuốc nhuộm được chọn từ: axit xanh 80, axit xanh 62, axit tím 43, axit xanh lá cây 25, xanh trực tiếp 86, axit xanh 59, axit xanh 98, tím trực tiếp 9, tím trực tiếp 99, tím trực tiếp 35, tím trực tiếp 51 , axit tím 50, axit vàng 3, axit đỏ 94, axit đỏ 51, axit đỏ 95, axit đỏ 92, axit đỏ 98, axit đỏ 87, axit vàng 73, axit đỏ 50, axit tím 9, axit đỏ 52, màu thực phẩm đen 1, màu thực phẩm đen 2, axit đỏ 163, axit đen 1, axit cam 24, axit vàng 23, axit vàng 40, axit vàng 11, axit đỏ 180, axit đỏ 155, axit đỏ 1, axit đỏ 33, axit đỏ 41 , axit đỏ 19, axit cam 10, axit đỏ 27, axit đỏ 26, axit cam 20, axit cam 6, phthaloxyanin Al và Zn sulfonat hoá, dung môi tím 13, tím phân tán 26, tím phân tán 28, dung môi xanh lá cây 3, dung môi xanh 63, xanh phân tán 56, tím phân tán 27, dung môi vàng 33, xanh phân tán 79:1.

Thuốc nhuộm tốt hơn là thuốc nhuộm bóng để đem lại cảm nhận về độ trắng cho vải giặt, tốt hơn là axit tím 50, dung môi tím 13, tím phân tán 27, tím phân tán

28, thiophen alkoxylat hóa, hoặc phenazin cation như được mô tả trong WO 2009/141172 và WO 2009/141173. Khi thuốc nhuộm bóng có mặt, tốt hơn là một loại thuốc nhuộm xanh lá cây khác có mặt để thay đổi màu sắc của hạt từ màu tím sang màu xanh-xanh lá cây.

Thuốc nhuộm có thể được liên kết cộng hóa trị với các chuỗi polyme.

Tổ hợp của thuốc nhuộm có thể được sử dụng.

Hạt tẩy giặt được bao

Tốt hơn là, trong một gói chế phẩm tẩy giặt chứa từ 10 đến 100% trọng lượng, tốt hơn là từ 50 đến 100% trọng lượng, thậm chí còn tốt hơn nữa là từ 80 đến 100% trọng lượng các hạt tẩy giặt được bao.

Gói chế phẩm là gói sản phẩm thương mại để bán cho công chúng và tốt hơn là gói từ 0,01 kg đến 5 kg, tốt hơn là 0,02 kg đến 2 kg, tốt nhất là 0,5 kg đến 2 kg.

Tốt hơn là, hạt tẩy giặt được bao sao cho ít nhất 90 đến 100% các hạt tẩy giặt được bao có các kích thước x, y và z nằm trong khoảng biến thiên 20%, tốt hơn là 10% từ hạt tẩy giặt được bao lớn nhất đến nhỏ nhất.

Lượng nước

Hạt tốt hơn là chứa từ 0 đến 15% trọng lượng nước, tốt hơn là 0 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là từ 1 đến 5% trọng lượng nước, ở 20°C (293K) và 50% độ ẩm tương đối. Điều này tạo điều kiện cho sự ổn định lưu trữ của hạt và các đặc tính cơ học của nó.

Phụ gia khác

Các phụ gia như mô tả dưới đây có thể có mặt trong lớp bao hoặc lõi. Những chất này có thể là lõi hoặc lớp bao.

Chất huỳnh quang

Hạt tẩy giặt được bao tốt hơn là chứa chất huỳnh quang (chất làm sáng quang). Các chất huỳnh quang được biết đến rộng rãi và nhiều loại chất huỳnh quang như này có sẵn trên thị trường. Thông thường, các chất huỳnh quang như này được cung cấp và sử dụng dưới dạng các muối kim loại kiềm của chúng, ví dụ, các muối natri. Tổng lượng chất huỳnh quang hoặc nhiều chất huỳnh quang

được sử dụng trong chế phẩm thường là từ 0,005 đến 2% trọng lượng, tốt hơn là từ 0,01 đến 0,1% trọng lượng. Chất huỳnh quang thích hợp để sử dụng trong sáng chế được mô tả trong chương 7 của Industrial Pigments xuất bản bởi K.Hunger 2003 Wiley-VCH ISBN 3-527-30426-6.

Chất huỳnh quang ưu tiên được chọn từ các loại distyrylbiphenyl, triazinylaminostilben, bis(1,2,3-triazol-2-yl)stilben, bis(benzo[b]furan-2-yl)biphenyl, 1,3-diphenyl-2-pyrazolin và cumarin. Chất huỳnh quang tốt hơn là được sulfonat hóa.

Các lớp được ưu tiên của chất huỳnh quang là: hợp chất di-styryl biphenyl, ví dụ như Tinopal (Trade Mark) CBS-X, hợp chất axit di-amin stilben di-sulfonic, ví dụ như Tinopal DMS pure Xtra and Blankophor (Trade Mark) HRH, và hợp chất pyrazolin, ví dụ như Blankophor SN. Chất huỳnh quang ưu tiên là: natri 2(4-styryl-3-sulfophenyl)-2H-naphtol[1,2-d]trazol, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N-metyl-N -2-hydroxyetyl) amino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino}stilben-2-2'disulfonat, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)] amino}stilben-2-2'disulfonat, và dinatri 4,4'bis(2-sulfoslyryl)biphenyl.

Tinopal® DMS là muối dinatri của dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)] amino}stilben-2-2'disulfonat. Tinopal® CBS là muối dinatri của dinatri 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl.

Hương liệu

Tốt hơn là chế phẩm chứa hương liệu. Hương liệu tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 3% trọng lượng, tốt nhất là từ 0,1 đến 2% trọng lượng. Nhiều ví dụ thích hợp của hương liệu được cung cấp trong CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, xuất bản bởi CFTA Publications và OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, xuất bản bởi Schnell Publishing Co.

Việc có nhiều các thành phần hương liệu trong chế phẩm là phổ biến. Trong các chế phẩm theo sáng chế sẽ có bốn hoặc nhiều hơn, tốt hơn là năm hoặc nhiều

hơn, tốt hơn nữa là sáu hoặc nhiều hơn hoặc thậm chí là bảy hoặc nhiều hơn thành phần hương liệu khác nhau.

Trong các hỗn hợp hương liệu tốt hơn là có 15 đến 25% trọng lượng là hương đầu. Hương đầu được xác định bởi Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6 (2): 80 [1955]). Các hương đầu được ưu tiên lựa chọn từ các dầu cam quýt, linalol, linalyl axetat, oải hương, dihydromyrxenol, oxit hoa hồng và cis-3-hexanol.

Hương liệu được dùng để phân tán thuốc nhuộm làm cho thuốc nhuộm trở nên nhìn rõ hơn.

Các hạt tẩy giặt được bao tốt hơn là không chứa chất tẩy peroxygen, ví dụ như, natri percarbonat, natri perborat, và peraxit.

Polyme

Chế phẩm có thể chứa một hoặc nhiều polyme. Ví dụ như carboxymetylcelluloza, poly(etylen glycol), poly(vinyl alcohol), các hợp chất imin polyetylen, polyetylen imin được etoxylat hóa, polyme polyeste polycarboxylat tan trong nước như polyacrylat, các copolyme axit maleic/acrylic và copolyme lauryl metacrylat/axit acrylic.

Enzym

Một hoặc nhiều enzym được ưu tiên có mặt trong chế phẩm của sáng chế.

Tốt hơn là mức độ mỗi enzym là từ 0,0001% trọng lượng đến 0,5 % trọng lượng protein trên sản phẩm.

Đặc biệt các enzym được dự tính bao gồm proteaza, alpha-amylaza, xenlulaza, lipaza, peroxidaza/oxidaza, pectat liaza, và các mananaza, hoặc hỗn hợp của chúng.

Các lipaza thích hợp bao gồm các lipaza có nguồn gốc vi khuẩn hay nấm. Các đột biến do biến đổi hóa học hoặc công nghệ protein được bao gồm. Các ví dụ về lipaza hữu ích bao gồm các lipaza từ *Humicola* (từ đồng nghĩa là *Thermomyces*), ví dụ như từ *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) như mô tả trong EP 258 068 và EP 305 216 hoặc từ *H. insolens* như mô tả trong WO 96/13580, lipaza

từ *Pseudomonas*, ví dụ như từ *P. Alcaligenes* hoặc *P. pseudoalcaligenes* (EP 218 272), *P. cepacia* (EP 331 376), *P. stutzeri* (GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* SD 705 (WO 95/06.720 và WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (WO 96/12012), lipaza từ *Bacillus*, ví dụ như từ *B. subtilis* (Dartois et al.(1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) hoặc *B. pumilus* (WO 91/16422).

Các ví dụ khác là biến thể lipaza như được mô tả trong WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 và WO 97/07202, WO 00/60063, WO 09/107091 và WO09/111258.

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

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

Các photpholipit, chẳng hạn như lexithin hoặc photphatidylcholin, bao gồm glyxerol được este hóa với hai axit béo ở vị trí bên ngoài (sn-1) và vị trí giữa (sn-2) và este hóa với axit photphoric ở vị trí thứ ba, axit photphoric, đối với nó, có thể được este hóa với rượu amin. Các photpholipaze là các enzym tham gia vào quá trình thủy phân của các photpholipit. Một số loại hoạt tính của photpholipaza có thể được phân biệt, bao gồm photpholipaza A_1 và A_2 mà thủy phân một nhóm axyl béo (trong vị trí sn-1 và sn-2, tương ứng) để tạo thành lysophotpholipit; và lysophotpholipaza (hoặc photpholipaza B) mà có thể thủy phân nhóm axyl béo còn lại thành lysophotpholipit. Photpholipaza C và photpholipaza D (các photphodiesteraza) tách ra thành glyxerol diaxyl hoặc axit phosphatidic tương ứng.

Proteaza thích hợp bao gồm các proteaza có nguồn gốc động vật, thực vật hoặc vi sinh vật. Nguồn gốc vi sinh vậtđược ưu tiên. Các đột biến do biến đổi hóa học hoặc công nghệ protein được bao gồm. Proteaza có thể là một proteaza serin

hoặc một proteaza metallo, tốt hơn là một proteaza vi sinh vật kiềm hoặc một proteaza giống tripxin. Các enzym proteaza được ưu tiên có sẵn trên thị trường bao gồm Alcalaza™, Savinaza™, primaza™, Duralaza™, Dyrazym™, Esperaza™, Everlaza™, Polarzyme™, và Kannaza™, (Novozymes A/S), Maxataza™, Maxacal™, Maxapem™, Properaza™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™, và FN3™ (Genencor International).

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

Các amylaza thích hợp (alpha và/hoặc beta) bao gồm các amylaza có nguồn gốc từ vi khuẩn hay nấm. Các đột biến do biến đổi hóa học hoặc công nghệ protein cũng được bao gồm. Amylaza bao gồm, ví dụ, alpha-amylaza thu được từ *Bacillus*, ví dụ như một chủng đặc biệt của *B. licheniformis*, đã mô tả chi tiết hơn trong GB 1296839, hoặc các chủng loài *Bacillus* được bộc lộ trong WO 95/026397 hoặc WO 00/060060. Các amylaza có sẵn trên thị trường là Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalaza™, Stainzyme™, Fungamyl™ và BAN™ (Novozymes A/S), Rapidaza™ và Purastar™ (từ Genencor International).

Các xenlulaza phù hợp bao gồm các xenlulaza có nguồn gốc vi khuẩn hay nấm. Các đột biến do biến đổi hóa học hoặc công nghệ protein cũng được bao gồm. Xenlulaza thích hợp bao gồm các xelulaza từ giống *Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium*, ví dụ như các loại xenlulaza nấm được sản xuất từ *Humicola insolen, Thielavia terrestris, Myceliophthora thermophila*, và *Fusarium oxysporum* được bộc lộ trong US 4.435.307, US 5.648.263, 5.691.178 US, US 5.776.757, WO 89/09.259, WO 96/029.397, và WO 98/012.307. Xenlulaza có sẵn trên thị trường bao gồm Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ và Puradax HA™ (Genencor International), và KAC-500 (B)™ (Kao Corporation).

Peroxidaza/oxidaza phù hợp bao gồm các peroxidaza/oxidaza có nguồn gốc thực vật, vi khuẩn hay nấm. Các đột biến do biến đổi hóa học hoặc công nghệ protein được bao gồm. Các ví dụ về peroxidaza hữu ích bao gồm các peroxidaza từ *Coprinus*, ví dụ như từ *C. cinereus*, và các biến thể của nó như được mô tả trong WO 93/24618, WO 95/10602 và WO 98/15257. Các peroxidaza có sẵn trên thị trường bao gồm Guardzyme™ và Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Enzym khác thích hợp để sử dụng được trình bày trong WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 và WO2008/007318.

Chất ổn định enzym

Bất kỳ enzym có mặt trong chế phẩm có thể được ổn định bằng cách sử dụng các chất ổn định thông thường, ví dụ như, polyol như propylen glycol hoặc glyxerol, rượu đường hoặc đường, axit lactic, axit boric, hoặc dẫn xuất axit boric, ví dụ, một este borat thơm hoặc dẫn xuất axit boronic phenyl như axit 4 formylphenyl boronic, và chế phẩm có thể được tạo ra như mô tả trong ví dụ WO 92/19709 và WO 92/19708.

Trường hợp nhóm alkyl có đủ độ dài để hình thành chuỗi mạch nhánh hoặc mạch vòng, các nhóm alkyl bao gồm chuỗi alkyl mạch nhánh, mạch vòng và mạch thẳng. Các nhóm alkyl tốt hơn là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt nhất là mạch thẳng.

Từ "một" được sử dụng trong bản mô tả sáng chế này có nghĩa là ít nhất một, hoặc một hoặc nhiều, trừ khi có quy định khác. Số ít bao gồm số nhiều trừ khi có quy định khác.

Chất bảo quản có thể có mặt trong hạt tẩy giặt bao.

Hạt tẩy giặt được bao được ưu tiên là có tỷ lệ lõi và vỏ từ 3-1:1, tốt nhất là 2,5-1,5:1, tỷ lệ tối ưu của lõi và vỏ là 2:1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: sản xuất hạt

Hạt tẩy giặt có chứa axit tím 50 được sản xuất như sau. Hạt 1 và Hạt 3 có thuốc nhuộm trong lõi và Hạt 2 là hạt đối chứng với thuốc nhuộm trong lớp bao với SOKOLAN CP5 (một copolyme của axit metacrylic và anhydrit maleic với mol tương đương, trung hòa hoàn toàn để tạo thành muối natri). Các hạt là elipxoit dẹt trong đó có kích thước gần đúng như sau x = 1,0 mm, y = 4,0 mm, z = 5,0 mm.

Sản xuất lõi

Nguyên liệu thô chất hoạt động bề mặt được trộn với nhau để tạo thành bột nhão hoạt tính 69% trọng lượng chứa 85 phần chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulfonat mạch thẳng (Ufasan 65 của Unger) LAS, và 15 phần chất hoạt động bề mặt không ion (Slovasol 2430 của Sasol). Bột nhão được đun nóng trước đến nhiệt độ nạp và được nạp vào đầu của thiết bị chưng cất màng lỏng được lau sạch để giảm độ ẩm và tạo ra hỗn hợp pha trộn chất hoạt động bề mặt dạng rắn kỹ, mà vượt qua việc thử nghiệm dung nạp canxi.

Sau khi ra khỏi cuộn lạnh, hỗn hợp chất hoạt động bề mặt được sấy khô lạnh và nghiền. Nguyên liệu nghiền thu được có tính hút ẩm và do đó, nó được lưu trữ trong các thùng chứa kín. Chế phẩm nghiền khô mát được nạp vào một máy đùn hai mũi khoan cùng quay trang bị với một tấm đục lỗ và lưỡi cắt. Một số thành phần khác cũng được định lượng và đưa vào trong máy đùn như thể hiện trong bảng dưới đây:

	Hạt 1 & 3	Hạt 2
LAS/30 EO Bazơ	40,3%	40,3%
Dequest 2016	7,7%	7,7%
axit xitric	10,6%	10,6%
Na xitrat	32,3%	32,3%
enzym	3,5%	3,5%
Polyme tách vết bẩn	2,8%	2,8%
Hương liệu	1,4%	1,4%
Độ ẩm	1,4%	1,4%

AV50	0.007%	
TỔNG	100,0%	100,0%

Các hạt lõi thu được này sau đó được bao một lớp như được nêu dưới đây:

Lớp bao

Các hạt lõi đã được bao một lớp Natri carbonat (hạt 1) hoặc CP5 (hạt 2 đối chứng) bằng cách phun. Sản phẩm đùn ở trên được nạp vào buồng tầng sôi loại dùng trong phòng thí nghiệm Strea 1 (Aeromatic-Fielder AG) và bao phun bằng dung dịch bao bằng phương pháp phun từ trên. Dung dịch bao được nạp vào vòi phun của Strea 1 thông qua một máy bơm nhu động (mô hình Watson-Marlow 101U/R). Chế phẩm được sử dụng cho lớp bao được đưa ra trong bảng dưới đây:

	Hạt 1 Thuốc nhuộm trong lõi	Hạt 2 (đối chứng) Thuốc nhuộm trong lớp bao	Hạt 3 Thuốc nhuộm trong lõi
Khối lượng chất ép [g]	800	800	800
Dung dịch lớp bao [g]	225 Na_2CO_3 525 H_2O 2,9 chất huỳnh quang	56,3 CP5 225 H_2O 2,9 chất huỳnh quang 0,056 AV50	56,3 Na_2CO_3 225 H_2O 2,9 chất huỳnh quang

Đối với Hạt 1, Hạt 2 (đối chứng) và Hạt 3, lượng thuốc nhuộm như nhau (0,056g axit tím 50 (AV50)) được sử dụng để sản xuất các hạt. Trong Hạt 1 và Hạt 3 thuốc nhuộm AV50 (màu phenazin) nằm trong lõi của hạt. Đối với hạt 2 (đối chứng) thuốc nhuộm AV50 nằm trong lớp bao. Nồng độ axit tím 50 trong hạt là 0,065 g axit tím 50 trên mỗi 1000g hạt đối với hạt 2 (đối chứng) và hạt 3.

Ví dụ 2: Đặc tính đánh dấu

25 của mỗi hạt được nằm rải rác trên một mảnh ướt trắng dệt bông 20x20 cm đặt phẳng trên bàn. Tấm vải bông dệt trắng ướt đã được nhúng trong 500ml nước

khử khoáng trong 2 phút, lấy ra vắt và được dùng để thử nghiệm. Các hạt được để trong vòng 40 phút ở nhiệt độ trong phòng sau đó vải được rửa sạch và sấy khô. Các vết màu xanh thấy rõ được chấm điểm là 3. Các vết xanh nhạt được chấm điểm là 1. Tổng số điểm các vết sau đó đã được tính toán như sau:

Tổng số điểm các vết = Σ (điểm)

	Hạt 1 Thuốc nhuộm trong lõi	Hạt 2 (đối chứng) Thuốc nhuộm trong lớp bao	Hạt 3 Thuốc nhuộm trong lõi
Tổng số điểm các vết	7	48	0

Yêu cầu bảo hộ

1. Hạt tẩy giặt được bao có kích thước theo các chiều vuông góc x, y, z, trong đó x là từ 0,5 đến 2 mm, y là từ 2 đến 8mm, và z là từ 2 đến 8 mm, trong đó các hạt chứa:

(i) chất hoạt động bề mặt với lượng từ 20 đến 39% trọng lượng được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion và không ion;

(ii) muối vô cơ với lượng từ 10 đến 40% trọng lượng được chọn từ: natri cacbonat và/hoặc natri sulfat trong đó ít nhất 5% trọng lượng của muối vô cơ là natri cacbonat; và,

(iii) thuốc nhuộm với lượng từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ: thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm anion và thuốc nhuộm không ion;

trong đó muối vô cơ có mặt trong lớp bao của hạt tẩy giặt, và chất hoạt động bề mặt và thuốc nhuộm có mặt trong lõi, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm có: màu anthraquinon, mono-azo, bis-azo, xanten, phthaloxyanin, và màu phenazin.

2. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm phân tán và thuốc nhuộm được alkoxylat hóa.

3. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thuốc nhuộm có màu phenazin.

4. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm có: màu anthraquinon và mono-azo.

5. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó thuốc nhuộm được chọn từ thuốc nhuộm không ion.

6. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó tổng chất hoạt động bề mặt của hạt tẩy giặt được bao là từ 15 đến 85 % trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion và từ 5 đến 75 % trọng lượng chất hoạt động bề mặt không ion.

7. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ nêu trên, trong đó hạt chứa từ 0 đến 15% trọng lượng nước.

8. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 7, trong đó các hạt chứa từ 1 đến 5% trọng lượng nước.

9. Chế phẩm tẩy giặt đóng gói chứa từ 50 đến 100% trọng lượng các hạt tẩy giặt được bao theo điểm 8.

10. Chế phẩm tẩy giặt đóng gói theo điểm 9, trong đó chế phẩm tẩy giặt đóng gói chứa từ 80 đến 100% trọng lượng các hạt tẩy giặt được bao theo điểm 8.

11. Chế phẩm tẩy giặt đóng gói theo điểm 9 hoặc 10, trong đó ít nhất 90 đến 100% các hạt tẩy giặt được bao có các kích thước x, y và z nằm trong khoảng biến thiên 20% từ hạt tẩy giặt được bao lớn nhất đến nhỏ nhất.