



(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) 
1-0022114

(51)⁷ **C11D 3/04, 17/00, 3/40, 17/06, 1/83, 3/10** (13) **B**

(21)	1-2014-03291	(22)	15.02.2013		
(86)	PCT/EP2013/053124	15.02.2013	(87)	WO2013/149753A1	10.10.2013
(30)	12163026.3	03.04.2012	EP		
(45)	25.11.2019	380	(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 chứa: (i) chất hoạt động bề mặt, (ii) muối vô cơ và (iii) bột màu, trong đó muối vô cơ và bột màu có mặt trong lớp bao của hạt tẩy giặt và chất hoạt động bề mặt có mặt trong phần lõi. Các hạt tẩy giặt theo sáng chế làm giảm sự ố màu.

Sáng chế cũng đề cập đến chế phẩm chứa các hạt tẩy giặt này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hạt tẩy giặt lớn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Có một nhu cầu đối với các sản phẩm tẩy sạch dạng rắn được nhuộm màu, đáng tiếc các sản phẩm này được biết là có thể dẫn đến hiện tượng ố màu không thể chấp nhận được.

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 ít nhất là 60°C, và được đùn qua một đầu đùn nhiều lỗ. 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 lớn 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 có dạng hình trụ và chiều dài của nó vượt quá đường kính của nó, như mô tả trong ví dụ 2.

Bằng sáng chế US 7022660 bộc lộ quy 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.

Bột màu là các hạt mang màu, thực tế là không tan trong môi trường nước mà chứa chất hoạt động bề mặt. Bột màu có thế zeta bởi vì chúng lơ lửng trong môi trường chất lỏng chứa chất hoạt động bề mặt không giống như thuốc nhuộm được hòa tan trong đó.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hạt tẩy giặt được bao lớn được nhuộm màu bằng các bột màu trong lớp bao với các muối vô cơ đem lại mức độ ố màu thấp. Sáng chế cũng có thể làm tăng tính bền quang của bột màu trong sản phẩm khi lưu trữ.

Theo 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) bột màu với lượng 0,0001 đến 0,5% trọng lượng, trong đó bột màu được chọn từ bột màu hữu cơ và vô cơ, và

trong đó muối vô cơ và bột màu có mặt trong lớp bao của hạt tẩy giặt và chất hoạt động bề mặt có mặt trong lõi.

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.

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm chứa các hạt tẩy giặt này.

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 lỗ, tức là, hạt tẩy giặt được bao có một dạng tô pô bằng không.

Lỗi

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 phù 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 phù hợp là natri và kali sulfat alkyl, đặc biệt là chúng được thu bằng cách sulfat hóa rượu C₈-C₁₈ cao hơn, được sản xuất từ mỡ động vật hoặc dầu dừa, natri và kali alkyl benzen sulfonat C₉-C₂₀, đặc biệt là natri mạch thẳng alkyl bậc 2 benzen sulfonat C₁₀-C₁₅, 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 phù hợp nhất là natri lauryl ete sulfat (SLES), đặc biệt ưu tiên với 1 đến 3 nhóm etoxy, natri alkyl benzen sulfonat C₁₀-C₁₅ và natri alkyl sulfat C₁₂-C₁₈. 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 là 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.

Chất hoạt động bề mặt không ion

Các hợp chất tẩy giặt không ion phù 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 C₆-C₂₂, 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 C₈-C₁₈ 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 lãn và sau đó được bao bằng muối vô cơ.

Hệ thống chất hoạt động bề mặt 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 thụ 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 phù 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 tan trong nước có mặt dưới dạng lớp bao trên hạt. Muối vô cơ tan trong nước tốt hơn là có mặt với lượng sao cho làm giảm độ dính của hạt tẩy giặt đến mức mà các hạt chảy dễ dàng.

Nó sẽ được đánh giá cao bởi 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.

Bột màu

Bột màu được thêm vào dung dịch/huyền phù bao và khuấy trước khi tạo lớp phủ của hạt.

Bột màu có thể được chọn từ bột màu vô cơ và hữu cơ, tốt nhất là các bột màu là bột màu hữu cơ.

Các bột màu được mô tả trong Industrial Inorganic Pigments được biên tập bởi G. Buxbaum và G. Pfaff (tái bản lần 3 Wiley-VCH 2005). Bột màu hữu cơ phù hợp được mô tả trong Industrial Organic Pigments biên tập bởi W. Herbst và K. Hunger (tái bản lần 3 Wiley-VCH 2004). Bột màu được liệt kê trong The Colour Index International© Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists 2002.

Bột màu là hạt màu gần như không tan, tốt nhất chúng có kích thước hạt chính là 0,02 đến 10 μ m, trong đó kích thước là chiều dài lớn nhất của hạt chính. Kích thước hạt chính được đo bằng cách quét hiển vi điện tử. Tốt nhất là các bột màu hữu cơ có kích thước hạt chính nằm trong khoảng 0,02 và 0,2 μ m.

Gần như không tan có nghĩa là có độ tan trong nước ít hơn 500 phần nghìn tỷ (ppt), tốt nhất là 10 ppt ở 20°C với một dung dịch chất hoạt động bề mặt 10% trọng lượng.

Bột màu hữu cơ được chọn từ bột màu monoazo, bột màu beta-naphtol, bột màu naphtol AS, bột màu benzimidazon, bột màu phức kim loại, bột màu isoindolinon và bột màu isoindolin, bột màu phthaloxyanin, bột màu quinacridon, bột màu perylen và perinon, bột màu diketopyrrolo-pyrrol, bột màu thioindigo, bột

màu anthraquinon, bột màu anthrapyrimidin, bột màu flavanthron, bột màu anthanthron, bột màu và bột màu dioxazin quinophthalon.

Bột màu azo và phthaloxyanin là các loại bột màu được ưu tiên nhất.

Bột màu ưu tiên là bột màu xanh lá cây 8, bột màu xanh 28, bột màu vàng 1, bột màu vàng 3, bột màu da cam 1, bột màu đỏ 4, bột màu đỏ 3, bột màu đỏ 22, bột màu đỏ 112, bột màu đỏ 7, bột màu nâu 1, bột màu đỏ 5, bột màu đỏ 68, bột màu đỏ 51, bột màu 53, bột màu đỏ 53: 1, bột màu đỏ 49, bột màu đỏ 49:1, bột màu đỏ 49:2, bột màu đỏ 49:3, bột màu đỏ 64: 1, bột màu đỏ 57, bột màu đỏ 57: 1, bột màu đỏ 48, bột màu đỏ 63: 1, bột màu vàng 16, bột màu vàng 12, bột màu vàng 13, bột màu vàng 83, bột màu da cam 13, bột màu tím 23, bột màu đỏ 83, bột màu xanh 60, bột màu xanh 64, bột màu da cam 43, bột màu xanh 66, bột màu xanh 63, bột màu tím 36, bột màu tím 19, bột màu đỏ 122, bột màu xanh 16, bột màu xanh 15, bột màu xanh 15: 1, bột màu xanh 15: 2, bột màu xanh 15: 3, bột màu xanh 15: 4, bột màu xanh 15: 6, bột màu xanh lá cây 7, bột màu xanh lá cây 36, bột màu xanh 29, bột màu xanh lá cây 24, bột màu đỏ 101: 1, bột màu xanh 17, bột màu xanh lá cây 18, bột màu xanh lá cây 14, bột màu nâu 6, bột màu xanh 27 và bột màu tím 16.

Bột màu có thể là màu bất kỳ, tốt hơn là các bột màu có màu xanh, tím, xanh lá cây hoặc màu đỏ. Tốt nhất là các bột màu có màu xanh hoặc tím.

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 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 phù 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 phát huỳnh quang là: hợp chất di-styryl biphenyl, ví dụ như Tinopal (Trade Mark) CBS-X, hợp chất axit di-amin stilben di-sulphonic, 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-naphthol[1,2-d]triazol, dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N-metyl-N-2-hydroxyetyl)amino-1,3,5-triazin-2-yl)]amino}stilben-2-2'-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 phù 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, dihydromyrcenol, oxit hoa hồng và cis-3-hexanol.

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 carboxymetylxenluloza, 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 của 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 phù 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 phospholipaza 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 phospholipit.

Các phospholipit, chẳng hạn như lecithin 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 phosphoric ở vị trí thứ ba; axit phosphoric, đối với nó, có thể

được este hóa với rượu amin. Các phospholipaza là các enzym tham gia vào quá trình thủy phân của các phospholipit. Một số loại hoạt tính của phospholipaza có thể được phân biệt, bao gồm phospholipaza A₁ và A₂ mà thủy phân một nhóm axyl béo (trong vị trí sn-1 và sn-2, tương ứng) để tạo thành lysophospholipit; và lysophospholipaza (hoặc phospholipaza B) mà có thể thủy phân nhóm axyl béo còn lại thành lysophospholipit. Phospholipaza C và phospholipaza D (các phosphodiesteraza) tách ra thành glyxerol diaxyl hoặc axit phosphatidic tương ứng.

Proteaza phù hợp bao gồm các proteaza có nguồn gốc động vật, thực vật hoặc vi sinh vật. Nguồn gốc vi sinh vật được 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 gốc 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 phù 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 xenlulaza từ giống *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, ví dụ như các loại xenlulaza nấm được sản xuất từ *Humicola insolens*, *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™ 51.004 (Novozymes A/S).

Enzym khác phù hợp để sử dụng được bộc lộ trong WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 và WO2008/007318.

Chất ổn định enzym

Bất kỳ enzym 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, 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.

Khi các nhóm alkyl có độ dài đủ 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.

Các mạo từ bất định "một" được dùng ở đây 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 được bao.

Các 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 được trộn màu với bột màu xanh 15:1 (Pigmosol xanh 6900 của BASF) được sản xuất như sau. Hạt 1 có bột màu trong lớp bao với Na_2CO_3 và Hạt 2 là hạt đối chứng với bột màu 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 $x = 1,1 \text{ mm}$, $y = 4,0 \text{ mm}$, $z = 5,0 \text{ mm}$.

Sản xuất lõi

Nguyên liệu thô của chất hoạt động bề mặt được pha trộn với nhau để tạo thành bột nhão hoạt tính 67% trọng lượng chứa 85 phần chất hoạt động bề mặt anion alkyl benzen sulphonat 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 nấp và được nấp 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 thử nghiệm dung nấp canxi. Sản phẩm được làm 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 nấp vào một máy đùn hai mũi khoan cùng quay được trang bị với một tấm đục lỗ và lưới cắt. Một số thành phần khác cũng được định lượng và đưa vào trong máy đùn như thể hiện trong bảng dưới đây:

Thành phần	[%]
LAS/30 EO bazơ	40,3%
Dequest 2016	7,7%
axit xitric	10,6%
Na xitrat	32,3%
enzym	3,5%
Polyme tách vết bẩn	2,8%
Hương liệu	1,4%
Độ ẩm	1,4%
TỔNG	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 101 U/R). Các điều kiện được sử dụng cho lớp bao được đưa ra trong bảng dưới đây:

	Hạt 1 Bột màu trong Na_2CO_3	Hạt 2 (đối chứng) Bột màu trong CP5
Khối lượng chất ép [g]	800	800
Dung dịch lớp bao [g]	225 Na_2CO_3 525 H_2O 2,9 chất huỳnh quang 0,9 bột màu xanh	56,4 CP5 225 H_2O 2,9 chất huỳnh quang 0,9 bột màu xanh
Nhiệt độ không khí bên	90	75

trong [°C]		
Nhiệt độ không khí bên ngoài [°C]	38	38
Tốc độ nạp dung dịch lớp bao [g/min]	36	23
Nhiệt độ nạp dung dịch lớp bao [°C]	45	45

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. Số vết xanh nhìn thấy trên mỗi vải được tính. 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 Bột màu trong Na_2CO_3	Hạt 2 (đối chứng) Bột màu trong CP5
Tổng số điểm các vết	14	42

Yêu cầu bảo hộ

1. Hạt tẩy giặt được bao bao gồm:

lõi bao gồm chất hoạt động bề mặt và tùy chọn, ít nhất một trong số xà phòng, nước, chất huỳnh quang, hương liệu, cacboxymetylxenluloza, polyetylen glycol, rượu polyvinyl, polyetylen imin, polyetylen imin được etoxyl hóa, polyme polyeste tan trong nước, polycacboxylat, polyacrylat, copolyme axit maleic/acrylic, copolyme lauryl metylacrylat/axit acrylic, enzym, hoặc chất ổn định enzym; và

lớp bao bao gồm muối vô cơ, bột màu và tùy chọn, ít nhất một trong số nước, chất huỳnh quang, hương liệu, cacboxymetylxenluloza, polyetylen glycol, rượu polyvinyl, polyetylen imin, polyetylen imin được etoxyl hóa, polyme polyeste tan trong nước, polycacboxylat, polyacrylat, copolyme axit maleic/acrylic, copolyme lauryl metylacrylat/axit acrylic, enzym, hoặc chất ổn định enzym;

trong đó từ 20 đến 39% trọng lượng của hạt tẩy giặt được bao là chất hoạt động bề mặt;

trong đó chất hoạt động bề mặt được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion và chất hoạt động bề mặt không ion;

trong đó từ 10 đến 40% trọng lượng của hạt tẩy giặt được bao là muối vô cơ;

trong đó muối vô cơ được chọn từ: natri cacbonat và natri sulfat;

trong đó ít nhất 5% trọng lượng của muối vô cơ là natri cacbonat;

trong đó từ 0,0001 đến 0,5% trọng lượng của hạt tẩy giặt được bao là bột màu,

trong đó bột màu được chọn từ: bột màu hữu cơ và bột màu vô cơ,

trong đó hạt tẩy giặt được bao có kích thước theo các chiều vuông góc x, y, z, và

trong đó x là từ 0,5 đến 2 mm, y là từ 2 đến 8mm, và z là từ 2 đến 8 mm.

2. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó bột màu được chọn từ bột màu hữu cơ.

3. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó bột màu được chọn từ: bột màu monoazo, bột màu beta-naphthol, bột màu naphthol anilit saure; bột màu đỏ tía azo, bột màu benzimidazon, bột màu kim loại phức; bột màu isoindolinon và isoindolin; bột màu phthaloxyanin; bột màu quinacridon, bột màu perylen; bột màu perinon; bột màu diketopyrrolo-pyrrol, bột màu thioindigo, bột màu anthraquinon, bột màu anthrapyrimidin, bột màu flavanthron, bột màu anthanthron, bột màu dioxazin và, bột màu quinophthalon.

4. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó bột màu được chọn từ: bột màu xanh lá cây 8, bột màu xanh 28, bột màu vàng 1, bột màu vàng 3, bột màu da cam 1, bột màu đỏ 4, bột màu đỏ 3, bột màu đỏ 22, bột màu đỏ 112, bột màu đỏ 7, bột màu nâu 1, bột màu đỏ 5, bột màu đỏ 68, bột màu đỏ 51, bột màu 53, bột màu đỏ 53:1, bột màu đỏ 49, bột màu đỏ 49:1, bột màu đỏ 49:2, bột màu đỏ 49:3, bột màu đỏ 64:1, bột màu đỏ 57, bột màu đỏ 57:1, bột màu đỏ 48, bột màu đỏ 63:1, bột màu vàng 16, bột màu vàng 12, bột màu vàng 13, bột màu vàng 83, bột màu da cam 13, bột màu tím 23, bột màu đỏ 83, bột màu xanh 60, bột màu xanh 64, bột màu da cam 43, bột màu xanh 66, bột màu xanh 63, bột màu tím 36, bột màu tím 19, bột màu đỏ 122, bột màu xanh 16, bột màu xanh 15, bột màu xanh 15:1, bột màu xanh 15:2, bột màu xanh 15:3, bột màu xanh 15:4, bột màu xanh 15:6, bột màu xanh lá cây 7, bột màu xanh lá cây 36, bột màu xanh 29, bột màu xanh lá cây 24, bột màu đỏ 101:1, bột màu xanh lá cây 17; bột màu xanh lá cây 18; bột màu xanh lá cây 14, bột màu nâu 6, bột màu xanh 27, và bột màu tím 16.

5. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó bột màu có kích thước hạt chính là từ 0,02 đến 10 μ m.

6. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, trong đó hạt chứa từ 1 đến 15% trọng lượng nước.

7. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 6, trong đó hạt chứa từ 1 đến 5% trọng lượng nước.

8. Chế phẩm chứa một lượng lớn các hạt tẩy giặt được bao theo điểm 1, 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.