



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)⁷ C11D 3/40; C11D 3/04; C11D 3/10; (13) B
C11D 17/00; C11D 3/08



1-0024838

- (21) 1-2013-01080 (22) 01/09/2011
(86) PCT/EP2011/065152 01/09/2011 (87) WO2012/048949A1 19/04/2012
(30) 10187512.8 14/10/2010 EP
(45) 25/08/2020 389 (43) 26/08/2013 305A
(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 TÂY GIẶT ĐƯỢC BAO

(57) Sáng chế đề cập đến hạt tẩy giặt hình đậu hoặc đĩa có các chiều vuông góc x, y và z, trong đó x là từ 1 đến 2 mm, y là từ 2 đến 8 mm và z là từ 2 đến 8 mm, trong đó hạt chứa: (i) từ 40 đến 90% trọng lượng chất hoạt động bề mặt được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion, và chất hoạt động bề mặt không ion; (ii) từ 1 đến 40% trọng lượng muối vô cơ tan trong nước; (iii) từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng bột màu, trong đó bột màu được chọn: từ bột màu hữu cơ và vô cơ, trong đó muối vô cơ có mặt như là lớp bao trên hạt tẩy giặt và chất hoạt động bề mặt và bột màu có mặt như là lõi.

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.

Tài liệu WO9932599 mô tả phương pháp sản xuất hạt tẩy giặt, là phương pháp đun, trong đó chất làm mềm nước và chất hoạt động bề mặt, trong đó chất hoạt động bề mặt chứa thành phần chính là chất hoạt động bề mặt anion sulfat hoặc sulfonat hóa, được đưa vào một thiết bị đun, hoạt động một cách cơ học ở nhiệt độ ít nhất là 40°C, tốt hơn ít nhất là 60°C, và được đun qua một đầu đun có nhiều lỗ đun. Trong hầu hết các ví dụ, chất hoạt động bề mặt được đưa vào thiết bị đun cùng với chất làm mềm nước với tỷ lệ trọng lượng là hơn 1 phần chất làm mềm nước 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 đun. 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 quá trình điều chế hạt tẩy giặt có một lớp bao.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đáng ngạc nhiên là các tác giả sáng chế nhận thấy rằng các hạt tẩy giặt lớn được bao nhuộm màu với bột màu trong lõi tạo ra mức biến màu thấp.

Mục đích của sáng chế là đề xuất hạt tẩy giặt được bao có các chiều vuông góc x, y, và z, trong đó x là từ 1 đến 2 mm, y là từ 2 đến 8 mm (tốt nhất là từ 3 đến 8 mm), và z là từ 2 đến 8 mm (tốt nhất là từ 3 đến 8 mm), trong đó hạt chứa:

(i) từ 40 đến 90% trọng lượng, tốt nhất là 50 đến 90% trọng lượng, chất hoạt động bề mặt được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion, và, chất hoạt động bề mặt không ion;

(ii) từ 1 đến 40% trọng lượng, tốt hơn là từ 20 đến 40% trọng lượng, muối vô cơ tan trong nước; và,

(iii) từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng bột màu, tốt nhất là từ 0,001 đến 0,01% trọng lượng bột màu, trong đó bột màu được chọn từ bột màu hữu cơ và vô cơ

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

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

Trong một khía cạnh khác, mục đích của sáng chế này là đề xuất hạt tẩy giặt được bao là chế phẩm đậm đặc với nhiều chất hoạt động bề mặt hơn là chất rắn vô cơ. Chỉ khi có một lớp bao chất hoạt động bề mặt mềm mới có thể có độ đậm đặc hạt như vậy trong đó đơn vị liều cần thiết để giặt được giảm. Thêm dung môi vào lõi sẽ dẫn đến việc chuyển đổi hạt thành chế phẩm lỏng. Mặt khác, có số lượng chất rắn vô cơ nhiều hơn sẽ cho kết quả chế phẩm ít đậm đặc, lượng vô cơ cao sẽ lại đưa chế phẩm về dạng bột dạng hạt thông thường có nồng độ chất hoạt động bề mặt thấp. Hạt tẩy giặt được bao theo sáng chế nằm ở giữa hai dạng thông thường (dạng lỏng và dạng 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 elipsoit dẹt, trong đó z và y là đường vĩ tuyến và x là đường kinh tuyến, tốt hơn là $y = z$.

Hạt tẩy giặt được bao có thể được định hình dạng đĩa.

Tốt hơn là hạt tẩy giặt được bao không có lỗ, đó là để nói, 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 dạng tô pô bằng không.

Lỗi

Chất hoạt động bề mặt

Hạt tẩy giặt được bao chứa từ 40 đến 90% trọng lượng, tốt hơn là 50 đến 90 trọng lượng chất hoạt động bề mặt, tốt nhất là từ 70 đến 90% trọng lượng. 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, Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 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 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 hai 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 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 các 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} .

Tốt hơn là chất hoạt động bề mặt anion có mặt trong hạt tẩy giặt được bao với lượng từ 15 đến 85% trọng lượng, tốt hơn là từ 50 đến 80% trọng lượng tính trên tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt.

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, chất hoạt động bề mặt không ion có mặt trong hạt tẩy giặt được bao với lượng từ 5 đến 75% trọng lượng, tốt hơn là từ 10 đến 40% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt cation có thể có mặt như là thành phần nhỏ với lượng từ 0 đến 5% trọng lượng, tính trên tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt.

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

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

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

Hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt mà không yêu cầu chất làm mềm nước phải có mặt để tẩy giặt hiệu quả trong nước cứng được ưa thích. 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 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.

Hỗn hợp chất hoạt động bề mặt có cấu hình bột cao hơn hỗn hợp chất hoạt động bề mặt không ion LAS và do đó được ưu tiên cho các chế phẩm rửa tay mà đòi hỏi mức độ cao của bột. SLES có thể được sử dụng với lượng lên tới 30% trọng lượng tính trên tổng trọng lượng hỗn hợp chất hoạt động bề mặt.

Muối vô cơ tan trong nước

Muối vô cơ tan trong nước được chọn từ natri cacbonat, natri clorua, natri silicat và natri sulfat, hoặc hỗn hợp của chúng, tốt nhất là từ 70 đến 100% trọng lượng natri cacbonat trên tổng số muối vô cơ tan trong nước. Muối vô cơ tan trong nước như là một lớp bao trên hạt. Muối vô cơ tan trong nước tốt nhất là có mặt với lượng mà làm giảm độ dính của hạt tẩy giặt đến mức độ mà các hạt chảy tự do.

Nó sẽ được đánh giá cao bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực rằng khi lớp bao có nhiều lớp, nguyên liệu bao giống nhau hoặc khác nhau, có thể được áp dụng để tối đa hóa độ dày của lớp bao, lớp bao đơn được ưu tiên do điều chế đơn giản. Lượng lớp bao nằm trong khoảng từ 1 đến 40% trọng lượng, tốt nhất là từ 20 đến 40% trọng lượng, tốt hơn là 25 đến 35% trọng lượng

tính trên tổng trọng lượng hạt, cho kết quả tốt nhất về tính chất chống vón cục của các hạt tẩy giặt.

Lớp bao tốt nhất là được áp dụng lên bề mặt của lõi chất hoạt động bề mặt, bằng cách lắng đọng từ dung dịch nước của muối vô cơ hòa tan trong nước. Phương pháp bao thay thế có thể được thực hiện bằng cách sử dụng huyền phù đặc. Dung dịch nước tốt hơn là chứa hơn 50g/L, tốt hơn là 200 g/L muối. Phương pháp phun dung dịch bao trong tầng sôi đã được thấy cho kết quả tốt và cũng có thể làm tròn nhẹ các hạt tẩy giặt trong quy trình tạo tầng sôi. Sấy khô và/hoặc làm mát có thể là cần thiết để kết thúc quy trình.

Hạt tẩy giặt được bao dung nạp canxi ưu tiên chứa từ 15 đến 100% trọng lượng chất hoạt động bề mặt anion, trong đó có 20 đến 30% trọng lượng là natri lauryl ete sulfat, tính trên tổng trọng lượng chất hoạt động bề mặt.

Bột màu

Bột màu được thêm vào chất hoạt động bề mặt và khuấy trộn trước khi hình thành lõi của hạt.

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

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 bản chất là các hạt có màu không hòa 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 kính hiển vi điện tử. Tốt nhất là bột màu hữu cơ có kích thước hạt chính nằm trong khoảng giữa 0,02 và 0,2 μ m.

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

Bột màu hữu cơ tốt hơn là 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-pyrol, bột màu thioindigo, bột màu anthraquinon, bột màu anthrapyrimidin, bột màu flavanthron, bột màu anthanthron, bột màu dioxazin và bột màu quinophthalon.

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

Bột màu được 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 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.

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

Nếu bột màu được bổ sung vào tiền cốt lõi trong dung dịch/bùn mà làm giảm độ nhớt của tiền cốt lõi sao cho sự hình thành của lõi không phải là tối ưu thì dung dịch dư thừa, ví dụ như, nước, được loại bỏ, ví dụ bằng thiết bị bay hơi màng trắng .

Hạt tẩy giặt được bao

Tốt hơn, trong một gói chế phẩm tẩy giặt chứa từ 10 đến 100% trọng lượng, tốt hơn nữa là từ 50 đến 100% trọng lượng, thậm chí còn tốt hơn nữa là từ 80 đến 100% trọng lượng, tốt nhất là từ 90 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, 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 nữa là 0 đến 10% trọng lượng, tốt nhất là từ 1 đến 5% trọng lượng nước, tại 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.

Các phụ gia khác

Các phụ gia khác như được mô tả dưới đây có thể có mặt trong lớp bao hoặc lõi. Chúng có thể là trong 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 phân loại 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]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-sulfostyryl)biphenyl.

Tinopal ® DMS là muối dinatri của dinatri 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)]amin}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 0,1 đến 1% trọng lượng. Nhiều ví dụ thích hợp của hương liệu được cung cấp trong các 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 hỗn hợp hương liệu tốt nhất 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 carboxymetylcellulose, poly(etylen glycol), poly(vinyl alcohol), các hợp chất imin polyetylen, polyetylen imin được etoxylat hóa, polyme polyester 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 phosphatidylcholin, 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 mao 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 đến 1:1, tốt nhất là từ 2,5 đến 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

Các 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 lõi và hạt 2 là hạt đối chứng với bột màu trong lớp bao với rượu polyvinyl (PVOH). Các hạt có hình elipsoit dẹt có kích thước xấp xỉ như sau $x = 1,1 \text{ mm}$ $y = 4,0 \text{ mm}$ $z = 5,0 \text{ mm}$.

Sản xuất lõi

Các nguyên liệu thô của chất hoạt động bề mặt được trộn với nhau để tạo thành bột nhão hoạt tính 67% 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 (Lutensol AO 30 của BASF có công thức $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{H}$ trong đó R là rượu oxo C_{13} và C_{15}). Bột nhão được đun nóng trước đến nhiệt độ nấp 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 thử nghiệm dung nạp canxi. Các điều kiện được sử dụng để sản xuất hỗn hợp LAS/NI này được đưa ra trong Bảng:

	Nhiệt độ lớp ngoài	80°C
Nguồn nạp	Lưu lượng quy định	55 kg/giờ
	Nhiệt độ	59°C

	Mật độ	1,06 kg/l
--	--------	-----------

Sau khi rời cuộn lạnh, các hạt hỗn hợp chất hoạt động bề mặt đã được làm mát được nghiền bằng cách sử dụng thiết bị nghiền búa, 2% sản phẩm Alusill® (của Ineos) cũng được thêm vào thiết bị nghiền búa như một công cụ hỗ trợ thiết bị nghiền. Nguyên liệu nghiền thu được có tính chất hút ẩm và do đó được lưu trữ trong các hộp kín. Chế phẩm nghiền khô lạnh được đưa vào thiết bị đùn đồng trục quay hai vít với một tấm đục lỗ và lưới cắt. Một số thành phần khác cũng được định lượng và đưa vào thiết bị đùn như trong bảng dưới đây:

Thiết bị đùn	Hạt 1 % trọng lượng	Hạt 2 (đối chứng) % trọng lượng
Hỗn hợp LAS/NI	97,5	97,5
Natri cacboxy metyl xenluloza (SCMC)	1,5	1,5
Hương liệu (Patmos 337 PM của IFF)	0,75	0,75
Bột màu xanh 15:1	0,1	0,0

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

Lớp bao

Các hạt lõi đã được bao bằng natri cacbonat (hạt 1) hoặc rượu polyvinyl (hạt 2 đối chứng) bằng cách phun. Sản phẩm đùn ở trên được nạp vào buồng tăng sôi loại dùng trong phòng thí nghiệm Strea 1 (Aeromatic-Fielder AG) và

được bao bằng phương pháp phun dung dịch bao bằng cách sử dụng cấu hình phun đầu. Dung dịch bao được cung cấp đến vòi phun của Strea 1 thông qua một thiết bị bơm nhu động (Watson-Marlow mô hình 101U/R). Các điều kiện được sử dụng cho lớp bao được đưa ra trong bảng dưới đây:

	Hạt 1 Bột màu trong lõi	Hạt 2 (đối chứng) Bột màu trong lớp bao
Khối lượng đùn [kg]	1,2	1,2
Dung dịch bao [kg]	0,34 Na ₂ CO ₃ 0,80 H ₂ O	0,06 PVOH 1,14 H ₂ O 0,0011 Bột màu xanh 15:1
Nhiệt độ không khí bên trong [°C]	75	53
Nhiệt độ không khí bên ngoài [°C]	39	44
Tốc độ nạp dung dịch lớp bao [g/min]	13	3
Nhiệt độ nạp dung dịch lớp bao [°C]	50	20

Ví dụ 2: đặc tính vết bản

25 hạt mỗi loại được rải đều trên một miếng vải bông trắng ướt với kích thước 20 x 20 cm đặt phẳng trên bàn. Miếng vải bông trắng ướt đã được ngâm trong 500ml nước khử khoáng trong 2 phút, loại bỏ vớt và sử dụng cho thí nghiệm. Các hạt được để như vậy trong 15 giờ ở nhiệt độ phòng sau đó giặt

miếng vải, trắng và sấy khô. Số lượng các vết bản màu xanh trên mỗi vải được đếm và % vết bản được tính. % vết bản là tỷ lệ các hạt làm phát sinh các vết bản màu xanh:

$$\% \text{ vết bản} = 100 \times (\text{số vết bản}) / (\text{số lượng hạt})$$

Các kết quả được đưa ra trong bảng dưới đây:

	% Vết bản
Hạt 1 thuốc nhuộm trong lõi	8
Hạt 2 thuốc nhuộm trong lớp bao (Đối chứng)	56

Hạt 1 cho thấy vết bản ít hơn so với hạt 2.

Yêu cầu bảo hộ

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

(i) từ 40 đến 90% trọng lượng chất hoạt động bề mặt được chọn từ: chất hoạt động bề mặt anion, và chất hoạt động bề mặt không ion;

(ii) từ 1 đến 40% trọng lượng muối vô cơ tan trong nước; và,

(iii) từ 0,0001 đến 0,1% trọng lượng bột màu, trong đó bột màu được chọn từ: bột màu hữu cơ và vô cơ,

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

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 hoặc 2, trong đó bột màu được chọn từ: bột màu monoazo, bột màu beta-naphtol, bột màu naphtol AS, bột màu azo, bột màu benzimidazon, bột màu phức kim loại, bột màu isoindolinon và bột màu isoindolin, bột màu phthaloxyanin, bột màu quinacridon, bột màu perylen, bột màu perinon, bột màu diketopyrolo-pyrol, 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 3, 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 0,02 đến 10 μ m.

6. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó muối vô cơ hoạt động như chất làm mềm nước.

7. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 6, trong đó muối vô cơ chứa natri cacbonat.

8. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ alkyl benzen sulfonat, alkyl ete sulfat, và alkyl sulfat.

9. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 8, trong đó chất hoạt động bề mặt anion được chọn từ natri lauryl ete sulfat có 1 đến 3 nhóm etoxy, natri alkyl benzen sulfonat C₁₀-C₁₅, và natri alkyl sulfat C₁₂-C₁₈.

10. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất hoạt động bề mặt không ion là chất hoạt động bề mặt không ion có 10 đến 50 nhóm oxit etylen.

11. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 10, trong đó chất hoạt động bề mặt không ion là sản phẩm ngưng tụ của rượu béo C₈-C₁₈ bậc một hoặc bậc hai mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 20 đến 35 nhóm oxit etylen.

12. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hạt tẩy giặt được bao chứa từ 20 đến 40% trọng lượng muối vô cơ làm mềm nước là lớp bao.

13. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 12, trong đó hạt tẩy giặt được bao chứa từ 25 đến 35% trọng lượng muối vô cơ làm mềm nước là lớp bao.
14. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hạt tẩy giặt được bao chứa từ 0 đến 15% trọng lượng nước.
15. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm 14, trong đó hạt tẩy giặt được bao chứa từ 1 đến 5% trọng lượng nước.
16. Hạt tẩy giặt được bao theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, 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.