

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/42 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780049971.3

[43] 公开日 2009年11月18日

[11] 公开号 CN 101583704A

[22] 申请日 2007.1.19

[21] 申请号 200780049971.3

[86] 国际申请 PCT/IB2007/050192 2007.1.19

[87] 国际公布 WO2008/087497 英 2008.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.16

[71] 申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 尤金·斯蒂芬·萨德洛夫斯基

马克·罗伯特·西维奇

迈克尔·戴维·卡明斯

唐娜·丹吉洛·莫拉尔

开尔文·李·科特

基思·霍默·贝克

布赖恩·约瑟夫·洛克南

迈克尔·A·瓦伦蒂

劳伦特·D·基肯

晓勇·迈克尔·洪 爱德华·托里斯

多米尼克·J·瓦伦蒂

帕特里克·D·莫尔

伦纳德·J·斯塔克斯

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈长会

权利要求书4页 说明书43页 附图1页

[54] 发明名称

包含用于纤维质基底的增白剂的衣物洗涤护理组合物

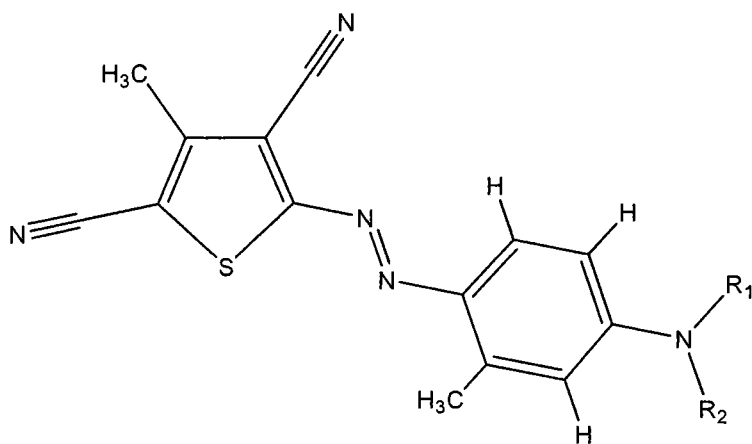
[57] 摘要

本发明涉及衣物洗涤护理组合物，包括但不限于包含用于纤维质基底的增白剂的液体和/或粉末衣物洗涤剂制剂和漂洗附加织物软化(RAFS)组合物。所述增白剂由至少两种组分构成：至少一种发色团组分和至少一种聚合物组分。适宜的发色团组分一般在暴露于紫外光时发蓝色、红色、紫罗兰色或紫色荧光，或者它们可吸收光以反射同样这些色调。所述增白剂的特征还在于具有 Hansen 溶解度参数小于或等于约 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的色散分量值。

1. 一种衣物洗涤护理组合物, 所述组合物包含衣物洗涤护理成分和增白剂, 所述增白剂包含:

- (a) 至少一种包含噻吩着色剂的发色团组分, 和
 (b) 至少一种聚合物组分;

其中所述增白剂的特征在于以下结构:



其中 R_1 和 R_2 可独立地选自:

- a) $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$

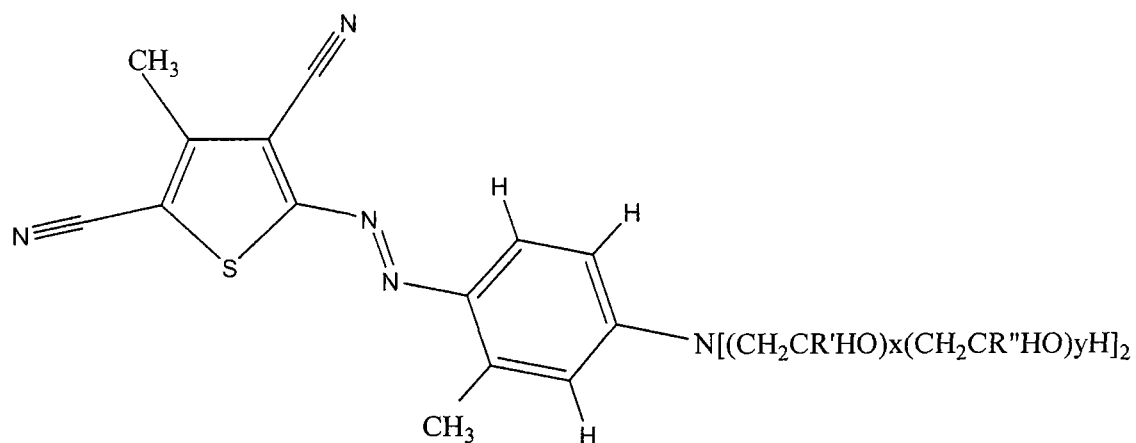
其中 R' 选自由下列组成的组: H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;

- b) $R_1 =$ 烷基、芳基或芳烷基, 并且 $R_2 = [(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$

其中 R' 选自由下列组成的组: H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 10$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;

- c) $R_1 = [\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OR}_3)\text{CH}_2\text{OR}_4]$, 并且 $R_2 = [\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O R}_3)\text{CH}_2\text{O R}_4]$
其中 R_3 选自由下列组成的组: H、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 、以及它们的混合物; 并且其中 $z = 0$ 至 10 ;
其中 R_4 选自由下列组成的组: $(\text{C}_1\text{-C}_{16})$ 烷基、芳基、以及它们的混合物, 并且
- d) 其中 R_1 和 R_2 可独立地选自氧化苯乙烯、缩水甘油基甲基醚、异丁基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物, 接着加成 1 至 10 个烯化氧单元。
2. 如权利要求 1 所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂包含具有 2 至 20 个重复单元的聚氧化烯链。
 3. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂包含至少两个羟基, 优选地所述至少两个羟基是伯羟基部分。
 4. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂包含烷氧基化的噻吩聚合物着色剂。
 5. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂具有 Hansen 溶解度参数小于或等于 $17\text{MPa}^{0.5}$, 优选 12 至 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的色散分量值。
 6. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂的发色团表现出在水中 520 纳米至 640 纳米的吸收光谱。
 7. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂的发色团表现出在水中 400 纳米至 480 纳米的发射光谱。
 8. 一种衣物洗涤护理组合物, 所述组合物包含衣物洗涤护理成分和增白剂, 所述增白剂包含:
 - (a) 至少一种包含噻吩或三苯甲烷着色剂的发色团组分, 和

- (b) 至少一种聚合物组分；其中所述增白剂具有 Hansen 溶解度参数小于或等于 $17\text{MPa}^{0.5}$ ，优选 12 至 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的色散分量值。
9. 如权利要求 8 所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂包含具有 2 至 20 个重复单元的聚氧化烯链。
10. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂包含至少两个羟基，优选地所述至少两个羟基是伯羟基部分。
11. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂包含烷氧基化的三苯甲烷聚合物着色剂。
12. 如前述任一项权利要求所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂包含烷氧基化的噻吩聚合物着色剂。
13. 如权利要求 8 至 12 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂的发色团表现出在水中 520 纳米至 640 纳米的吸收光谱。
14. 如权利要求 8 至 12 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物，其中所述增白剂的发色团表现出在水中 400 纳米至 480 纳米的发射光谱。
15. 一种衣物洗涤护理组合物，所述组合物包含衣物洗涤护理成分和增白剂，所述增白剂包含：
- (a) 至少一种包含噻吩着色剂的发色团组分，和
- (b) 至少一种聚合物组分；
- 其中所述增白剂的特征在于以下结构：



其中 R' 选自由下列组成的组: H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5。

16. 如权利要求 15 所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述增白剂包含具有 2 至 20 个重复单元, 优选 4 至 6 个重复单元的聚氧化烯链。

包含用于纤维质基底的增白剂的衣物洗涤护理组合物

技术领域

本发明涉及用于纤维质基底的新型增白剂。所述增白剂由至少两种组分构成：至少一种发色团组分和至少一种聚合物组分。适宜的发色团组分一般在暴露于紫外光时发蓝色、红色、紫罗兰色或紫色荧光，或者它们可吸收光以反射同样的这些色调。增白剂的特征还在于具有 Hansen 溶解度参数小于或等于约 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的色散分量值 (dispersion component value)。这些增白剂可理想地用于包括但不限于液体和/或粉末衣物洗涤剂制剂和漂洗附加织物软化 (RAFS) 组合物的衣物洗涤护理组合物中。

背景技术

在纺织物应用中使用光学增白剂或发蓝试剂等增白剂是现有技术熟知的。在纺织物基底变旧时，由于暴露于光、空气、污垢以及构成基底的纤维的天然降解，它们的颜色趋于褪色或发黄。因此，增白剂的目的一般是在视觉上加亮这些纺织物基底并抵消基底的褪色和发黄。通常，增白剂可存在于衣物洗涤剂、织物软化剂或漂洗助剂中，从而在洗涤过程中施用到纺织物基底上。然而，增白剂起到加亮所处理的纺织物基底而不引起纺织物基底不可取变色的作用是重要的。

具体地讲，纤维质基底在暴露于光、空气和/或变脏时趋于表现出黄色调。通常通过正常的洗涤程序难以逆转这种黄色。因此，存在对于改进的增白剂的需要，所述增白剂能够消除变旧的纤维质基底所表现出的黄色。通过利用此类改进的增白剂，可延长诸如衣服制品、餐布等纺织物基底的寿命。

本发明提供了超过美国专利 4,137,243、5,039,782 和美国专利申请公布号 2005/0288206 的优点，因为本发明利用具有小于或等于约 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的 Hansen 溶解度参数的化合物并且所述化合物在暴露于紫外光后发出在蓝色、红色、紫罗兰色、紫色或它们的组合范围内的波长的光（或者，它

们吸收光以产生同样的色调)以便中和纤维质基底的黄色。这些化合物理想地用作用于纤维质基底的增白剂并且可被掺入衣物洗涤剂制剂中以便让消费者在洗涤过程中使用。

发明概述

本发明涉及用于纤维质基底的新型增白剂。所述增白剂由至少两种组分构成:至少一种发色团组分和至少一种聚合物组分。适宜的发色团组分一般在暴露于紫外光时发蓝色、红色、紫罗兰色或紫色荧光,或者它们可吸收光以反射同样的这些色调。增白剂的特征还在于具有 Hansen 溶解度参数小于或等于约 $17\text{MPa}^{0.5}$ 的色散分量值。本发明还涉及包含此类增白剂的衣物洗涤护理组合物,包括但不限于液体和/或粉末衣物洗涤剂制剂和漂洗附加织物软化(RAFS)组合物。

附图概述

图 1 是在 1 次漂洗循环之后多种增白剂的 Hansen 溶解度参数的色散分量值与 CIELab b^* 值的关系的绘图表示。

发明详述

如本文所用,“纤维质基底”旨在包括按重量计由至少大半纤维素构成的任何基底。纤维素可存在于木、棉、亚麻、黄麻和大麻中。纤维质基底可采取粉末、纤维、纸浆和由粉末、纤维和纸浆形成的制品的形式。纤维素纤维无限制地包括棉、人造丝(再生纤维素)、乙酸酯类(乙酸纤维素)、三乙酸酯类(三乙酸纤维素)以及它们的混合物。由纤维素纤维形成的制品包括诸如织物的纺织物制品。由纸浆形成的制品包括纸。

除非另外指明,如本文所用,术语“衣物洗涤护理组合物”包括颗粒状的、粉末、液体、凝胶、糊剂、棒状和/或薄片类型洗涤剂和/或织物处理组合物。

除非另外指明,如本文所用,术语“织物处理组合物”包括织物软化组合物、织物增强组合物、织物清新组合物以及它们的组合。此类组合物可为但不必须为漂洗附加组合物。

如本文所用，“一个”和“所述”当用在权利要求中时，被理解为是指一个或多个受权利要求书保护或描述的该物质。

如本文所用，术语“包括”是非限制性的。

应当使用本专利申请的测试方法部分中所公开的测试方法来确定申请人的发明的各个参数值。

除非另外指明，所有组分或组合物含量均是关于该组分或组合物的活性物质部分，不包括可能存在于这些组分或组合物的市售来源中的杂质，例如残余溶剂或副产物。

除非另外指明，所有百分比和比率均按重量计算。除非另外指明，所有百分比和比率均基于总组合物计算。

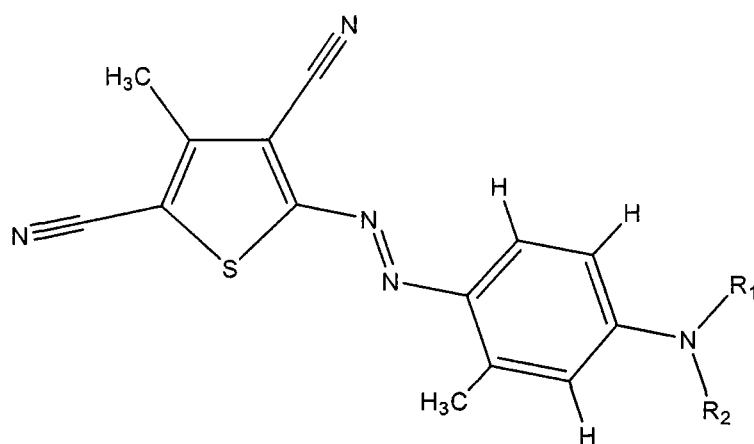
应当理解，在整个说明书中给出的每一最大数值限度包括每一较低数值限度，就像这样的较低数值限度在本文中是明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一最小数值限度包括每一较高数值限度，就像这样的较高数值限度在本文中是明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一数值范围包括落在该较宽数值范围内的每一较窄数值范围，就像这样的较窄数值范围在本文中是明确地写出一样。

所有引用文献的相关部分均以引用方式并入本文；对任何文献的引用不应当被解释为承认其是有关本发明的现有技术。

本发明的增白剂可以为包含发色团组分和聚合物组分的染料、颜料或聚合物着色剂。发色团组分的特征在于它在暴露于光之后发出或吸收在蓝色、红色、紫罗兰色、紫色或它们的组合范围内的波长。优选地，发色团组分表现出在水中约 520 纳米至约 640 纳米，并且更优选在水中约 570 纳米至约 610 纳米的吸收光谱值。优选地，发色团组分表现出在水中约 400 纳米至约 480 纳米的发射光谱值。

适宜聚合物组分的实例包括具有多个重复单元的聚氧化烯链。优选地，聚合物组分包括具有 2 至约 20 个重复单元，并且更优选 2 至约 10 个或甚至约 4 至约 6 个重复单元的聚氧化烯链。聚氧化烯链的非限制性实例包括环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油氧化物、环氧丁烷以及它们的混合物。

本发明的增白剂的特征可在于以下结构：



其中 R_1 和 R_2 可独立地选自:

- a) $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$

其中 R' 选自由下列组成的组: H 、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;

- b) $R_1 =$ 烷基、芳基或芳烷基, 并且 $R_2 = [(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$
其中 R' 选自由下列组成的组: H 、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 10$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;

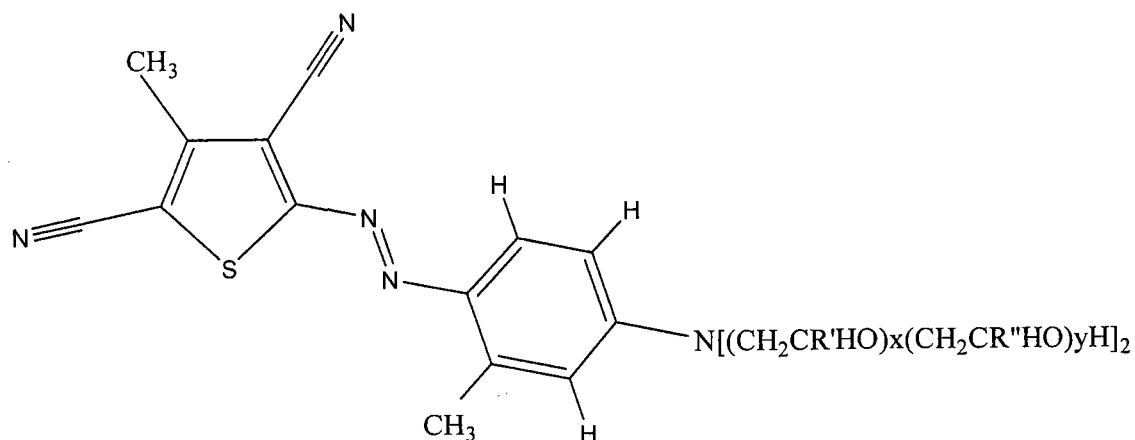
- c) $R_1 = [CH_2CH_2(OR_3)CH_2OR_4]$, 并且 $R_2 = [CH_2CH_2(O R_3)CH_2O R_4]$

其中 R_3 选自由下列组成的组: H 、 $(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合物; 并且其中 $z = 0$ 至 10 ;

其中 R_4 选自由下列组成的组: (C_1-C_{16}) 烷基、芳基以及它们的混合物。和

- d) 其中 R_1 和 R_2 可独立地选自氧化苯乙烯、缩水甘油基甲基醚、异丁基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物, 接着加成 1 至 10 个烯化氧单元。

本发明的一种优选增白剂的特征可在于以下结构:



其中 R' 选自由下列组成的组: H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 x + y ≤ 5; 其中 y ≥ 1; 并且其中 z = 0 至 5。

本发明的增白剂的另一个特征是其对于纤维材料的亲和力。亲和力可由使用 Hansen 溶解度参数的色散力分量来定量地确定。Hansen 溶解度参数是三成分测量体系, 包括色散力分量(δ_d)、氢键成分(δ_h)和极性成分(δ_p)。Hansen 溶解度参数“δ”衍生自以下事实: 总内聚能(断裂全部内聚键必需的能量)是色散力(d)、分子偶极力(p)和氢键力(h)依照以下公式的组合:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2. \quad (1)$$

色散力是非极性分子之间较弱的吸引力。这些力的大小取决于分子的极化度, 并且色散力 Hansen 溶解度参数 δ_d 通常随分子体积(和大小)的增大而增大, 所有其它的性能大致相同。参数“δ_p”随分子极性的增加而增大。

在 25°C 用 ChemSW's Molecular Modeling Pro v. 6.1.9 软件包来计算 Hansen 溶解度参数。所述软件包使用未公布的专利算法，该算法基于 Allan F.M. Barton 的 Handbook of Solubility Parameters and Other Parameters (CRC 出版社, 1983 年) 中公布的值，用于由 Hansen 用实验方法得到的溶剂。本文报告的所有 Hansen 溶解度参数的值均以 $\text{MPa}^{0.5}$ (兆帕斯卡的平方根) 为单位。Hansen 最初确定了聚合物溶液的溶剂的溶解度参数。虽然 Hansen 溶解度参数计算已成功应用于较大范围的应用，如生物材料的溶解度、颜料、填充剂和纤维等的表征，但是迄今为止其还未被适用于聚合物着色剂。

因此，为了本发明的有效增白剂，优选地 Hansen 溶解度参数的色散力分量 δ_d 小于或等于约 17，并且更优选小于或等于约 15。Hansen 溶解度参数的色散力分量为约 12 至约 17，并且更优选约 12 至约 15 也是可取的。

虽然增白剂对纤维素材料的亲和力看起来与 Hansen 溶解度色散力分量参数相关得非常好，但是本发明不限于使用 δ_d 。也考虑了与 δ_d 直接或间接有关的其它分子描述符，例如基于在溶剂触及的表面区域上绘制的局部原子电荷的极化度、回转半径、分子体积和 Jurs 描述符。然而，亲和力与这些描述符的单变量相关性的适合度没有与 δ_d 的那么好。

不受理论的约束，据信增白剂对于纤维素基底的亲和力可归因于范德华力（彼此极接近的电中性分子之间存在的吸引力）。也假定了如果纤维素基底由多孔区域构成，那么取决于与孔直径相比分子的大小，增白剂或它的一些部分可被物理地捕获在纤维素的孔中。这种物理捕获可提供某种程度的耐久性以保护增白剂不会在暴露于洗涤或漂洗后容易地从纤维素基底上移除。

可将本说明书中所述的增白剂掺入到包括但不限于衣物洗涤剂 and 织物护理组合物的衣物洗涤护理组合物中。此类组合物包含所述增白剂中的一种或多种和衣物洗涤护理成分。可使用多种应用技术将增白剂添加到纤维素基底中。为了应用到含有纤维素的纺织物基底中，优选将增白剂作为衣物洗涤剂中的添加剂来包括。因此，应用到含有纤维素的纺织物基底中实际上在消费者向洗衣机中加入衣物洗涤剂时发生。同样，RAFS 组合物通常

在漂洗循环中添加，就是在典型的洗涤过程中已用过洗涤剂溶液并且用漂洗溶液置换之后。为了应用到纤维质的纸基底上，可在形成最终的纸制品之前将增白剂加入到纸浆混合物中。

包括衣物洗涤剂的衣物洗涤护理组合物可为包括凝胶形式在内的固体或液体形式。衣物洗涤剂组合物包含足量的表面活性剂以提供所需的清洁性能。

增白剂可在衣物洗涤剂组合物中存在的量按所述组合物的重量计为约 0.0001% 至约 10%，更优选按所述组合物的重量计约 0.0001% 至约 5%，并且甚至更优选按所述组合物的重量计约 0.0001% 至约 1%。

衣物洗涤剂组合物包含足量的表面活性剂以提供所需的清洁性能。在一个实施方案中，所述衣物洗涤剂组合物包含按重量计为约 5% 至约 90%，并且更具体地讲为约 5% 至约 70%，并且甚至更具体地讲为约 5% 至约 40% 的表面活性剂。所述表面活性剂可包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和/或两性表面活性剂。在一个更具体的实施方案中，洗涤剂组合物包含阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或它们的混合物。

可用于本发明的适宜阴离子表面活性剂可包括通常用于液体洗涤剂产品的常规类型阴离子表面活性剂中的任一种。它们包括烷基苯磺酸和它们的盐，以及烷氧基化或非烷氧基化烷基硫酸盐物质。

示例的阴离子表面活性剂是 C. sub. 10-16 烷基苯磺酸的碱金属盐，优选 C. sub. 11-14 烷基苯磺酸的碱金属盐。优选地，烷基是直链的并且此类直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。烷基苯磺酸盐，并且尤其是 LAS，是本领域熟知的。此类表面活性剂和它们的制备方法描述于例如美国专利 2,220,099 和 2,477,383。特别优选的是线性直链烷基苯磺酸的钠和钾盐，其中烷基中碳原子的平均数为约 11 至 14。C₁₁-C₁₄（如 C₁₂）直链烷基苯磺酸钠是上述表面活性剂的具体实施例。

另一种示例类型的阴离子表面活性剂包含乙氧基化的烷基硫酸盐表面活性剂。此类材料也称为烷基醚硫酸盐或烷基聚乙氧基化硫酸盐，是符合下式的那些： $R'-O-(C_2H_4O)_n-SO_3M$ ，其中 R' 为 C₈-C₂₀ 烷基，n 为约 1 至 20，并且 M 为成盐阳离子。在一个具体的实施方案中，R' 为 C₁₀-C₁₈ 烷基，n

为约 1 至 15, 并且 M 为钠、钾、铵、烷基铵或链烷醇铵。在更具体的实施方案中, R' 为 C₁₂-C₁₆, n 为约 1 至 6, 并且 M 为钠。

通常以混合物的形式使用烷基醚硫酸盐, 该混合物包含不同的 R' 链长和不同的乙氧基化度。通常, 上述混合物还将不可避免地包含某些非乙氧基化烷基硫酸盐物质, 即, 上述乙氧基化烷基硫酸盐化学式中 n=0 的表面活性剂。非乙氧基化烷基硫酸盐还可单独加入到本发明的组合物中, 并用作或用于可能存在的任何阴离子表面活性剂组分。非烷氧基化(如非乙氧基化)烷基醚硫酸盐表面活性剂的具体实例是经由高级 C₈-C₂₀ 脂肪醇硫酸盐化作用制得的那些。常规的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式: ROSO₃⁻M⁺, 其中 R 通常为直链 C₈-C₂₀ 烃基, 所述烃基可以为直链或支链, 并且 M 为水增溶阳离子。在具体的实施方案中, R 为 C₁₀-C₁₅ 烷基, 并且 M 为碱金属, 更具体地讲, R 为 C₁₂-C₁₄ 并且 M 为钠。

可用于本文的阴离子表面活性剂的具体非限制性实施例包括: a) C₁₁-C₁₈ 烷基苯磺酸盐(LAS); b) C₁₀-C₂₀ 伯、支链和无规烷基硫酸盐(AS); c) 具有式(I)和(II)的 C₁₀-C₁₈ 仲(2,3)烷基硫酸盐: 其中式(I)和(II)中的 M 为氢或提供电中性的阳离子, 并且所有的 M 单元, 无论是与表面活性剂还是辅助成分缔合, 可以为氢原子或阳离子, 取决于被技术人员分离的形式或在其中使用化合物的体系的相对 pH, 其中优选阳离子的非限制性实例包括钠、钾、铵、以及它们的混合物, 并且 x 是至少约 7, 优选至少约 9 的整数, 并且 y 是至少 8, 优选至少约 9 的整数; d) C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基硫酸盐(AE. sub. xS), 其中优选 x 为 1 至 30; e) C₁₀-C₁₈ 烷基烷氧基羧酸盐, 优选包含 1 至 5 个乙氧基单元; f) 中链支化的烷基硫酸盐, 如美国专利 6,020,303 和美国专利 6,060,443 中所论述; g) 中链支化的烷基烷氧基硫酸盐, 如美国专利 6,008,181 和美国专利 6,020,303 中所论述; h) 改性的烷基苯磺酸盐(MLAS), 如 WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 WO 00/23548 中所论述; i) 甲基酯磺酸盐(MES); 和 j) α-烯烃磺酸盐(AOS)。

可用于本文的适宜非离子表面活性剂可包括通常用在液体洗涤剂产品中的常规类型非离子表面活性剂中的任一种。它们包括烷氧基化的脂肪醇

和氧化胺表面活性剂。优选用于本文的液体洗涤剂产品的是通常为液体的那些非离子表面活性剂。

适用于本文的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化非离子表面活性剂。醇烷氧基化物是符合以下通式的物质： $R^1(C_mH_{2m}O)_nOH$ ，其中 R^1 为 C_8-C_{16} 烷基， m 为 2 至 4，并且 n 在约 2 至 12 的范围内。优选 R^1 为烷基，其可以是伯烷基或仲烷基，其包含约 9 至 15 个碳原子，更优选约 10 至 14 个碳原子。在一个实施方案中，烷氧基化脂肪醇还可以是乙氧基化物，其每分子包含约 2 至 12 个环氧乙烷部分，更优选每分子包含约 3 至 10 个环氧乙烷部分。

可用在本文的液体洗涤剂组合物中的烷氧基化脂肪醇物质通常具有在约 3 至 17 范围内的亲水-亲脂平衡 (HLB)。更优选地，该物质的 HLB 在约 6 至 15，最优选约 8 至 15 的范围内。烷氧基化脂肪醇非离子表面活性剂已由 Shell Chemical Company 以商品名 Neodol 和 Dobanol 市售。

另一类可用于本文的适宜非离子表面活性剂包括氧化胺表面活性剂。氧化胺是本领域通常称为“半极性”非离子物的物质。氧化胺具有式： $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$ 。在该式中， R 是较长链的烃基部分，其可以是饱和或不饱和的，直链或支链的，并且可包含 8 至 20 个，优选 10 至 16 个碳原子，更优选为 $C_{12}-C_{16}$ 伯烷基。 R' 是短链部分，优选地选自氢、甲基和 $-CH_2OH$ 。当 $x+y+z$ 异于 0 时， EO 是乙烯氧基， PO 是丙烯氧基，并且 BO 是丁烯氧基。可用 C_{12-14} 烷基二甲基氧化胺来举例说明氧化胺表面活性剂。

非离子表面活性剂的非限制性实例包括：a) $C_{12}-C_{18}$ 烷基乙氧基化物，如购自 Shell 的 NEODOL[®] 非离子表面活性剂；b) C_6-C_{12} 烷基酚烷氧基化物，其中烷氧基化单元是乙烯氧基和丙烯氧基单元的混合物；c) $C_{12}-C_{18}$ 醇和 C_6-C_{12} 烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物，如购自 BASF 的 PLURONIC[®]；d) $C_{14}-C_{22}$ 中链支化的醇 BA，如美国专利 6,150,322 中所论述；e) $C_{14}-C_{22}$ 中链支化的烷基烷氧基化物 BAE_x ，其中 x 为 1 至 30，如美国专利 6,153,577、美国专利 6,020,303 和美国专利 6,093,856 中所论述；f) 烷基多糖，如 1986 年 1 月 26 日公布的授予 Llenado 的美国专利 4,565,647 中所论述；具体地讲为烷基多苷，如美国专利 4,483,780 和美

国专利 4,483,779 中所论述; g) 多羟基脂肪酸酰胺, 如美国专利 5,332,528、WO 92/06162、WO 93/19146、WO 93/19038 和 WO 94/09099 中所论述; 和 h) 醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂, 如美国专利 6,482,994 和 WO 01/42408 中所论述。

在本文的衣物洗涤剂组合物中, 去污表面活性剂组分可包含阴离子表面活性剂物质与非离子表面活性剂物质的组合。在这种情况下, 阴离子与非离子的重量比率通常将在 10:90 至 90:10, 更通常在 30:70 至 70:30 的范围内。

阳离子表面活性剂是本领域熟知的, 它们的非限制性实例包括季铵表面活性剂, 其可以含有最多 26 个碳原子。更多的实例包括 a) 烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂, 如美国专利 6,136,769 中所论述; b) 二甲基羟基乙基季铵, 如美国专利 6,004,922 中所论述; c) 聚胺阳离子表面活性剂, 如 WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005 和 WO 98/35006 中所论述; d) 阳离子酯表面活性剂, 如美国专利 4,228,042、4,239,660、4,260,529 和美国专利 6,022,844 中所论述; 和 e) 氨基表面活性剂, 如美国专利 6,221,825 和 WO 00/47708 中所论述, 具体地讲为酰氨基丙基二甲基胺(APA)。

两性离子表面活性剂的非限制性实例包括仲胺和叔胺的衍生物、杂环仲胺和叔胺的衍生物、或季铵、季磷或叔硫化合物的衍生物。对于两性离子表面活性剂的实例, 参见 1975 年 12 月 30 日公布的授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 第 19 栏第 38 行到第 22 栏第 48 行; 甜菜碱, 包括烷基二甲基甜菜碱和可可二甲基酰胺丙基甜菜碱、 C_8 至 C_{18} (优选 C_{12} 至 C_{18}) 氧化胺以及磺基甜菜碱和羟基甜菜碱, 如 N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐, 其中烷基可为 C_8 至 C_{18} , 优选 C_{10} 至 C_{14} 。

两性表面活性剂的非限制性实例包括仲胺或叔胺的脂族衍生物, 或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物, 其中脂族基团可以为直链或支链。脂族取代基之一包含至少约 8 个碳原子, 通常约 8 至约 18 个碳原子, 并且至少一个包含水增溶性阴离子基团, 如羧基、磺酸根、硫酸根。两性表面活性剂的实例参见 1975 年 12 月 30 日公布的授予 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 中的第 19 栏, 第 18 至 35 行。

如前所述，组合物可以为片剂或颗粒状的固体形式，包括但不限于颗粒、薄片等，或者组合物可以为液体形式。液体洗涤剂组合物包含无表面活性的含水液体载体。通常，无表面活性的含水液体载体在本文的组合物中的用量将可有效地溶解、悬浮或分散组合物组分。例如，组合物可包含按重量计约 5% 至约 90%，更具体地讲约 10% 至约 70%，并且甚至更具体地讲约 20% 至约 70% 的无表面活性的含水液体载体。

最高性价比类型的无表面活性含水液体载体当然是水本身。因此，所述无表面活性的含水液体载体组合通常将大部分或者全部由水构成。对本发明的目的而言，当按照惯例将其它类型的水可混溶液体如链烷醇、二醇、其它多元醇、醚、胺等加入到液体洗涤剂组合物中作为共溶剂或稳定剂时，上述水可混溶液体的使用量应当最少，以降低组合物的成本。因此，本文的液体洗涤剂产品的含水液体载体组分通常将包含按所述组合物的重量计浓度在约 5% 至约 90%，更优选约 20% 至约 70% 范围内的水。

洗涤剂组合物也可以包含漂白剂。适宜的漂白剂包括例如过氧化氢源，如在本文并入的 Kirk Othmer 的 Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版 (1992 年, John Wiley & Sons), 第 4 卷, 第 271 至 300 页, “Bleaching Agents (Survey)” 中详细描述的那些。这些过氧化氢源包括过硼酸钠和过碳酸钠的多种形式，包括这些化合物的多种涂敷的和改性的形式。

本文所用过氧化氢的优选来源可以为任何方便来源，包括过氧化氢本身。本文可使用例如过硼酸盐，如过硼酸钠（任何水合物，但优选一水合物或四水合物）、碳酸钠过氧水合物或等同物过碳酸盐、焦磷酸钠过水合物、尿素过水合物、或过氧化钠。也有用的是可用氧的来源，如过硫酸盐漂白剂（例如由 DuPont 制造的过硫酸氢钾）。过硼酸钠一水合物和过碳酸钠是尤其优选的。也可以使用任何方便过氧化氢来源的混合物。

一种适宜的过碳酸盐漂白剂包含具有在约 500 微米至约 1,000 微米范围内的平均粒度的干燥颗粒，不超过按重量计约 10% 的所述颗粒小于约 200 微米，并且不超过按重量计约 10% 的所述颗粒大于约 1,250 微米。任选地，过碳酸盐可涂有硅酸盐、硼酸盐或水溶性表面活性剂。过碳酸盐得自多种商业来源，如 FMC、Solvay 和 Tokai Denka。

本发明的组合物也可以包含氯型漂白材料作为漂白剂。此类试剂是本领域熟知的，并且包括例如二氯异氰尿酸钠(“NaDCC”)。然而，对于包含酶的组合物来讲氯型漂白剂是次优选的。

(a) 漂白活化剂 - 优选地，组合物中的过氧漂白剂组分与活化剂(过酸前体)配制在一起。活化剂的含量按所述组合物的重量计为约 0.01%，优选约 0.5%，更优选约 1% 至约 15%，优选至约 10%，更优选至约 8%。如本文所用的一种漂白活化剂是在与过氧化氢来源联合使用时导致相应于漂白活化剂的过酸就地产生的任何化合物。活化剂的多种非限制性实例公开于美国专利 5,576,282、4,915,854 和 4,412,934。对于可用于本文的其它典型漂白剂和活化剂也参见美国专利 4,634,551。

优选的活化剂选自由下列组成的组：四乙酰基乙二胺(TAED)、苯甲酰基己内酰胺(BzCL)、4-硝基苯甲酰基己内酰胺、3-氯苯甲酰基己内酰胺、苯甲酰氧基苯磺酸盐(BOBS)、壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)、苯甲酸苯酯(PhBz)、癸酰氧基苯磺酸盐(C₁₀-OBS)、苯甲酰基戊内酰胺(BZVL)、辛酰氧基苯磺酸盐(C₈-OBS)、可全水解(perhydrolyzable)酯以及它们的混合物，最优选苯甲酰基己内酰胺和苯甲酰基戊内酰胺。在约 8 至约 11 的 pH 范围内尤其优选的漂白活化剂是所选的具有 OBS 或 VL 离去基团的那些。

优选的疏水性漂白活化剂包括但不限于壬酰氧基苯磺酸盐(NOBS)；4-[N-(壬酰基)氨基己酰氧基]-苯磺酸钠盐(NACA-OBS)，它的一个实例描述于美国专利 5,523,434；十二烷酰氧基苯磺酸盐(LOBS 或 C₁₂-OBS)；10-十一碳烯酰氧基苯磺酸盐(UDOBS 或 C₁₁-OBS，在 10 位具有不饱和键)；和癸酰氧基苯甲酸(DOBA)。

优选的漂白活化剂是描述于以下专利的那些：授予 Burns 等人的美国专利 5,998,350；授予 Christie 等人的美国专利 5,698,504；授予 Christie 等人的美国专利 5,695,679；授予 Willey 等人的美国专利 5,686,401；授予 Hartshorn 等人的美国专利 5,686,014；授予 Willey 等人的美国专利 5,405,412；授予 Willey 等人的美国专利 5,405,413；授予 Mitchel 等人的美国专利 5,130,045；和授予 Chung 等人的美国专利 4,412,934，以及共同未决的专利申请序列号 08/064,564，这些专利均以引用方式并入本文。

本发明中过氧源（如 AvO ）与漂白活化剂的摩尔比一般在至少 1:1，优选约 20:1，更优选约 10:1 至约 1:1，优选至约 3:1 的范围内。

也可以包括四元取代的漂白活化剂。本发明的衣物洗涤组合物优选包含四元取代的漂白活化剂 (QSBA) 或四元取代的过酸 (QSP, 优选四元取代的过羧酸或四元取代的过氧亚胺酸)；更优选前者。优选的 QSBA 结构进一步描述于授予 Willey 等人的美国专利 5,686,015；授予 Taylor 等人的美国专利 5,654,421；授予 Gosselink 等人的美国专利 5,460,747；授予 Miracle 等人的美国专利 5,584,888；授予 Taylor 等人的美国专利 5,578,136；这些专利均以引用方式并入本文。

可用于本文的高度优选的漂白活化剂是酰胺取代的，如美国专利 5,698,504、5,695,679 和 5,686,014 中所述，各专利均在上文引用。此类漂白活化剂的优选实例包括：(6-辛酰氨基己酰基)羟苯磺酸盐、(6-壬酰氨基己酰基)羟苯磺酸盐、(6-癸酰氨基己酰基)羟苯磺酸盐以及它们的混合物。

其它有用的活化剂公开于美国专利 5,698,504、5,695,679 和 5,686,014（各专利均在上文引用），以及授予 Hodge 等人的美国专利 4,966,723。这些活化剂包括苯并噁嗪型活化剂，如 C_6H_4 环，其中在 1,2-位置稠合 $-C(O)OC(R^1)=N-$ 部分。

腈，如乙腈和/或铵腈和其它含季氮腈，是可用于本文的另一类活化剂。此类腈漂白活化剂的非限制性实例描述于美国专利 6,133,216、3,986,972、6,063,750、6,017,464、5,958,289、5,877,315、5,741,437、5,739,327、5,004,558；并且描述于欧洲专利 790 244、775 127、1 017 773、1 017 776；并且描述于 WO 99/14302、WO 99/14296、WO96/40661，这些专利均以引用方式并入本文。

取决于活化剂和精确应用，可由具有约 6 至约 13，并且优选约 9.0 至约 10.5 的应用 pH 的漂白体系获得良好的漂白结果。通常，例如带有吸电子部分的活化剂可用于近中性或亚中性 (sub-neutral) 的 pH 范围。碱和缓冲剂可用于保证上述 pH。

酰基内酰胺活化剂，如美国专利 5,698,504、5,695,679 和 5,686,014 中所述（各专利均在上文引用），在本文非常有用，尤其是酰基己内酰胺

(参见例如 WO 94-28102 A) 和酰基戊内酰胺 (参见以引用方式并入本文的授予 Willey 等人的美国专利 5,503,639)。

(b) 有机过氧化物, 尤其是二酰基过氧化物 - 这些详细地举例说明于 Kirk Othmer 的 Encyclopedia of Chemical Technology, 第 17 卷, John Wiley and Sons, 1982 年第 27 至 90 页, 并且尤其在第 63 至 72 页, 全部以引用方式并入本文。如果使用二酰基过氧化物, 那么其将优选为对织物护理 (包括色彩护理) 施加最小不利影响的一种。

(c) 含金属的漂白催化剂 - 本发明的组合物和方法也可以任选地包括含金属的漂白催化剂, 优选含锰和钴的漂白催化剂。

一类含金属的漂白催化剂是这样的催化剂体系, 该体系包含具有确定漂白催化活性的过渡金属阳离子 (如铜阳离子、铁阳离子、钛阳离子、钪阳离子、钨阳离子、钼阳离子或锰阳离子)、具有很低的或者没有漂白催化活性的辅助金属阳离子 (如锌阳离子或铝阳离子) 以及对于催化的和辅助的金属阳离子有确定稳定性常数的螯合剂, 尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基磷酸) 以及它们的水溶性盐。上述催化剂公开于授予 Bragg 的美国专利 4,430,243。

锰金属复合物 - 如果需要, 本文的组合物可经锰化合物来催化。此类化合物和用量是本领域熟知的并且包括例如公开于美国专利 5,576,282、5,246,621、5,244,594、5,194,416 和 5,114,606; 以及欧洲专利申请公布号 549,271 A1、549,272 A1、544,440 A2 和 544,490 A1 的锰基催化剂。这些漂白催化剂的优选实例包括 $Mn^{IV}_2(u-O)_3(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(PF_6)_2$ 、 $Mn^{III}_2(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(C10_4)_2$ 、 $Mn^{IV}_4(u-O)_6(1,4,7\text{-三氮杂环壬烷})_4(C10_4)_4$ 、 $Mn^{III}Mn^{IV}_4(u-O)_1(u-OAc)_2(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})_2(C10_4)_3$ 、 $Mn^{IV}(1,4,7\text{-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷})-(OCH_3)_3(PF_6)$ 以及它们的混合物。其它金属基漂白催化剂包括公开于美国专利 4,430,243 和 5,114,611 的那些。使用锰与多种复合物配体来增强漂白也报告于以下专利: 美国专利 4,728,455、5,284,944、5,246,612、5,256,779、5,280,117、5,274,147、5,153,161 和 5,227,084。

钴金属复合物 - 可用于本文的钴漂白催化剂是已知的, 并且描述于例如美国专利 5, 597, 936、5, 595, 967 和 5, 703, 030; 以及 M. L. Tobe 的 “Base Hydrolysis of Transition-Metal Complexes”, Adv. Inorg. Bioinorg. Mech., (1983 年), 第 2 期, 第 1 至 94 页。可用于本文的最优选钴催化剂是乙酸五胺钴盐, 其具有式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}] \text{T}_y$, 其中 “OAc” 代表乙酸根部分并且 “T_y” 是阴离子, 并且尤其是乙酸五胺钴氯化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}]\text{Cl}_2$ 、以及 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{OAc})_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{PF}_6)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{SO}_4)$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{BF}_4)_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OAc}](\text{NO}_3)_2$ (本文称为 “PAC”)。

这些钴催化剂可通过例如以下文献中所提出的已知程序容易地制备: 美国专利 6, 302, 921、6, 287, 580、6, 140, 294、5, 597, 936、5, 595, 967 和 5, 703, 030; Tobe 论文以及其中所引用的文献; 以及美国专利 4, 810, 410; J. Chem. Ed. (1989 年), 第 66(12)期, 第 1043 至 1045 页; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, W.L. Jolly (Prentice-Hall; 1970 年), 第 461 至 463 页; Inorg. Chem., 第 18 期, 第 1497 至 1502 页 (1979 年); Inorg. Chem., 第 21 期, 第 2881 至 2885 页 (1982 年); Inorg. Chem., 第 18 期, 第 2023 至 2025 页 (1979 年); Inorg. Synthesis, 第 173 至 176 页 (1960 年); 和 Journal of Physical Chemistry, 第 56 期, 第 22 至 25 页 (1952 年)。

大多环刚性配体的过渡金属复合物 - 本文的组合物也可以适宜地包括大多环刚性配体的过渡金属复合物作为漂白催化剂。用量是催化有效量, 适宜地约 1ppb 或更多, 例如多至约 99.9%, 更通常约 0.001ppm 或更多, 优选约 0.05ppm 至约 500ppm (其中 “ppb” 表示按重量计十亿分之一并且 “ppm” 表示按重量计一百万分之一)。

适用于本发明的组合物的大环刚性配体的过渡金属漂白催化剂一般可包括已知的化合物, 其中它们符合本文的定义, 以及更优选特别设计用于本发明的衣物洗涤或衣物洗涤用途的大量新型化合物中的任一种, 并且非限制性地由以下任一种示出:

二氯-5, 12-二甲基-1, 5, 8, 12-四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷锰(II)

二氯-5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷锰(II)

二水合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

六氟磷酸锰(II)

二水合-5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷六氟磷酸锰(II)

水合-羟基-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

六氟磷酸锰(III)

二水合-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

四氟硼酸锰(II)

二氯-5,12-二甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

六氟磷酸锰(III)

二氯-5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

六氟磷酸锰(III)

二氯-5,12-二正丁基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

锰(II)

二氯-5,12-二苄基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷锰(II)

二氯-5-正丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

锰(II)

二氯-5-正辛基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

锰(II)

二氯-5-正丁基-12-甲基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷

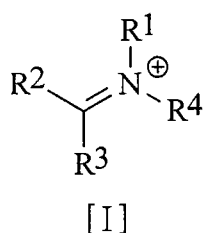
锰(II)。

作为实施项，而不是作为限制，可调节本文的组合物和方法，使得在包括亲脂性流体和漂白剂体系的组合物中提供大约至少一百万分之一的活性漂白催化剂种类，并且将优选地在包括亲脂性流体和漂白剂体系的组合物中提供约 0.01ppm 至约 25ppm，更优选约 0.05ppm 至约 10ppm，并且最优选约 0.1ppm 至约 5ppm 的漂白催化剂种类。

(d) 漂白增强化合物 - 本文的组合物可包含一种或多种漂白增强化合物。漂白增强化合物在较低温度的应用中提供增强的漂白有效性。漂白增强剂与常规的过氧漂白源协同作用，以提供增强的漂白有效性。这通常通

过就地形成活性氧转移试剂如双环氧乙烷、过氧亚胺或过氧亚胺正离子来实现。作为另外一种选择，可使用预形成的双环氧乙烷、过氧亚胺或过氧亚胺正离子。

依照本发明，其中适用的漂白增强化合物是净电荷为约 +3 至约 -3 的阳离子亚胺、两性离子亚胺、阴离子亚胺和/或聚离子亚胺以及它们的混合物。本发明的这些亚胺漂白增强化合物包括具有以下通用结构的那些：



其中 R¹-R⁴ 可以为氢或未取代或取代的基团，所述基团选自苯基、芳基、杂环、烷基和环烷基。

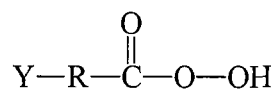
其中优选的漂白增强化合物是两性离子漂白增强剂，其描述于美国专利 5,576,282 和 5,718,614。其它漂白增强化合物包括描述于美国专利 5,360,569、5,442,066、5,478,357、5,370,826、5,482,515、5,550,256；以及 WO 95/13351、WO 95/13352 和 WO 95/13353 的阳离子漂白增强剂。

过氧源是本领域熟知的并且用在本发明中的过氧源可包括这些熟知来源中的任一种，包括过氧化物以及在消费者使用条件下就地提供有效量过氧的化合物。过氧源可包括过氧化氢来源，通过过氧化氢来源与漂白活化剂、预形成的过酸化合物或适宜过氧源的混合物的反应就地形成过酸阴离子。当然，本领域的普通技术人员将认识到，在不脱离本发明的范围的情况下可利用其它过氧源。漂白增强化合物（如果存在的话）优选与本发明的漂白体系中的过氧源协同使用。

(e) 预形成的过酸 - 也适用作漂白剂的是预形成的过酸。如本文所用，预形成的过酸化合物是稳定的并且在消费者使用条件下提供有效量过酸或过酸阴离子的任何方便的化合物。预形成的过酸化合物可选自由下列

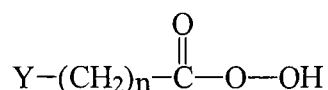
组成的组：过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚氨酸及其盐、过一硫酸及其盐以及它们的混合物。这些化合物的实例描述于授予 Miracle 等人的美国专利 5,576,282。

一类适宜有机过氧羧酸具有通式：

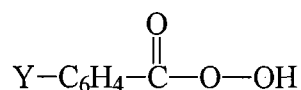


其中 R 是包含 1 至约 22 个碳原子的亚烷基或取代的亚烷基，或是亚苯基或取代的亚苯基，并且 Y 是氢、卤素、烷基、芳基、-C(O)OH 或 -C(O)OOH。

适用于本发明的有机过氧酸可包含一个或两个过氧基并且可为脂族或芳族的。当有机过氧羧酸是脂族的时，未取代的过酸具有通式：



其中 Y 可为例如 H、CH₃、CH₂Cl、C(O)OH 或 C(O)OOH；并且 n 是 0 至 20 的整数。当有机过氧羧酸是芳族的时，未取代的过酸具有通式：



其中 Y 可为例如氢、烷基、烷基卤、卤素、C(O)OH 或 C(O)OOH。

可用于本文的典型一过氧酸包括烷基和芳基过氧酸，如：

- (i) 过氧苯甲酸和环取代的过氧苯甲酸，例如过氧-a-萘甲酸、一过氧邻苯二甲酸(镁盐六水合物)和邻羧基苯甲酰氨基过氧己酸(钠盐)；
- (ii) 脂族、取代的脂族和芳烷基一过氧酸，例如过氧月桂酸、过氧硬脂酸、N-壬酰氨基过氧己酸(NAPCA)、N,N-(3-辛基琥珀

酰基)氨基过氧己酸(SAPA)和 N,N-邻苯二甲酰氨基过氧己酸(PAP);

(iii) 酰氨基过氧酸, 例如过氧琥珀酸的一壬基酰胺(NAPSA)或过氧肥酸的一壬基酰胺(NAPAA)。

可用于本文的典型二过氧酸包括烷基二过氧酸和芳基二过氧酸, 如:

- (i) 1,12-二过氧十二烷二酸;
- (ii) 1,9-二过氧壬二酸;
- (iii) 二过氧十三烷二酸、二过氧癸二酸和二过氧间苯二甲酸;
- (iv) 2-癸基二过氧丁烷-1,4-二酸;
- (v) 4,4'-磺酰基双过氧苯甲酸。

上述漂白剂公开于授予 Hartman 的美国专利 4,483,781 和授予 Burns 等人的 4,634,551; 授予 Banks 等人的欧洲专利申请 0,133,354; 和授予 Chung 等人的美国专利 4,412,934。来源也包括 6-壬基氨基-6-氧代过氧己酸, 如授予 Burns 等人的美国专利 4,634,551 中所述。过硫酸盐化合物, 例如由 E. I. DuPont de Nemours of Wilmington, DE 大批制造的过硫酸氢钾, 也可以用作过氧硫酸的适宜来源。PAP 公开于例如美国专利 5,487,818、5,310,934、5,246,620、5,279,757 和 5,132,431。

(f) 光漂白剂 - 可用在本发明的处理组合物中的适宜光漂白剂包括但不限于描述于美国专利 4,217,105 和 5,916,481 的光漂白剂。

(g) 酶漂白剂 - 酶体系可用作漂白剂。也可以通过添加能够从一开始或在洗涤和/或漂洗过程中产生过氧化氢的酶体系(即酶和用于它的基质)而存在过氧化氢。此类酶体系公开于 1991 年 10 月 9 日提交的欧洲专利申请 91202655.6。

本发明的组合物和方法可利用可供选择的漂白剂体系, 如臭氧、二氧化氯, 等等。可通过向要接触织物的溶液中引入具有约 20 至约 300g/m³的臭氧含量的含臭氧气体来实现用臭氧漂白。溶液中的气体: 液体比率应当保持在约 1:2.5 至约 1:6。美国专利 5,346,588 描述了一种利用臭氧作为常规漂白剂体系的可供选择体系的方法, 并且以引用方式并入本文。

本发明的洗涤剂组合物也可包括许多附加任选成分。这些包括常规的衣物洗涤剂组合物组分, 如非着色染料、去污助洗剂、酶、酶稳定剂(如

丙二醇、硼酸和/或硼砂)、抑泡剂、污垢悬浮剂、去污剂、其它织物护理有益剂、pH 调节剂、螯合剂、绿土粘土、溶剂、水溶助长剂和相稳定剂、结构化试剂、染料转移抑制剂、不透明剂、荧光增白剂、香料和染色剂。多种任选洗涤剂组合物成分如果存在于本文的组合物中,那么它们应当以常规地用对组合物或洗涤操作产生期望贡献的浓度使用。此类任选洗涤剂组合物成分的总量通常可在按所述组合物的重量计约 0.01% 至约 50%,更优选约 0.1% 至约 30% 的范围内。

液体洗涤剂组合物为表面活性剂、增白剂和某些任选其它成分的水溶液或均匀分散体或悬浮液形式,其中有些通常为已与组合物中的正常液体组分组合的固体形式,所述液体组分如非离子液体醇乙氧基化物、含水液体载体以及任何其它正常液体任选成分。上述溶液、分散体或悬浮液将具有可接受的相稳定性,并且通常将具有在约 100 至 600cps,更优选约 150 至 400cps 范围内的粘度。对于本发明的目的而言,可用采用#21 锭子的 Brookfield LVDV-II+粘度计设备来测定粘度。

可通过将本文的液体洗涤剂组合物的组分以任何方便的顺序组合然后通过混合如搅拌所得组分组合以形成相稳定的液体洗涤剂组合物来制备本文的液体洗涤剂组合物。在一个用于制备上述组合物的优选方法中,形成了一种液体基质,其包含至少大部分并优选基本上所有的液体组分,如非离子表面活性剂、无表面活性液体载体和其它任选液体组分,同时通过向该液体组合物加以剪切搅拌来彻底混合液体组分。例如,用机械搅拌器快速搅拌可以被有效地应用。在保持剪切搅拌的同时,加入基本上所有的任何阴离子表面活性剂和固体形式的成分。继续搅拌该混合物,并且如果需要,可以在此时增强搅拌以便在液相中形成溶液或不溶固相颗粒的均匀分散体。在一些或所有固体形式的物质都已加入到此搅拌混合物中后,可掺入任何欲包含的酶物质颗粒如酶小球。作为上文所述的组合物制备程序步骤的一种变化,一种或多种固体组分可以作为与少部分一种或多种液体组分预混的溶液或颗粒浆液加入搅拌混合物中。在加入所有组合物组分之后,持续搅拌该混合物一段时间,这段时间足以制得具有所需粘度和相稳定特性的组合物。通常,这将涉及约 30 至 60 分钟的一段搅拌时间。

在一个用于形成液体洗涤剂组合物的可供选择的实施方案中，首先使增白剂与一种或多种液体组分组合以形成增白剂预混物，然后将此增白剂预混物加入到包含衣物洗涤剂组合物组分余量的大部分例如包含按重量计大于 50%，更具体地讲大于 70%，并且还更具体地讲大于 90% 的衣物洗涤剂组合物组分余量的组合物制剂中。例如，在上述方法中，可在添加组分的最后步骤中加入增白剂预混物和酶组分。在另一个实施方案中，可在加入到洗涤剂组合物中之前包裹增白剂，被包裹的增白剂悬浮于结构化液体中，并且将悬浮液加入到包含大部分衣物洗涤剂组合物组分余量的组合物制剂中。

如前所述，洗涤剂组合物可为固体形式。适宜的固体形式包括片剂和颗粒形式，例如粒状颗粒或薄片。多种用于形成具有上述固体形式的洗涤剂组合物的技术是本领域熟知的，并且可用于本文。在一个实施方案中，例如当组合物为粒状颗粒形式时则以颗粒形式提供增白剂，所述增白剂任选包含其它但不是所有的衣物洗涤剂组合物组分。所述增白剂颗粒可与一种或多种包含衣物洗涤剂组合物组分余量的其它颗粒组合。此外，可以包裹形式提供任选包含其它但不是所有衣物洗涤剂组合物组分的增白剂，并且增白剂微囊可与包含衣物洗涤剂组合物组分余量的大部分的颗粒组合。

可使用如上文所述制备的本发明的组合物来形成织物洗涤用的洗涤水溶液。一般来讲，将有效量的上述组合物加入水中，优选在常规的织物洗涤自动洗衣机中，以形成上述洗涤水溶液。然后使如此形成的洗涤水溶液与待洗涤的织物接触，优选在搅拌下进行。加入水中形成洗涤水溶液的有效量的本文的液体洗涤剂组合物的含量在洗涤水溶液中可足以形成约 500 至 7,000ppm 的组合物。更优选地，在洗涤水溶液中将提供约 1,000 至 3,000ppm 的本文的洗涤剂组合物。

织物护理组合物/漂洗附加织物软化组合物

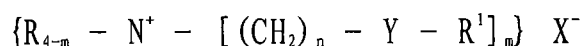
在另一个具体的实施方案中，本发明的增白剂可被包括在织物护理组合物中。织物护理组合物可由至少一种增白剂和漂洗附加织物软化组合物（“RAFS”也称为漂洗附加织物调理组合物）构成。典型的漂洗附加软化组合物的实例可见于 2004 年 10 月 8 日提交的美国临时专利申请序列号 60/687582。本发明的漂洗附加织物软化组合物可包含 (a) 织物软化活性物

质和(b)噻唑鎓染料。漂洗附加织物软化组合物可包含按重量计约 1% 至约 90% 的织物软化活性物质, 更优选按重量计约 5% 至约 50% 的织物软化活性物质。增白剂可存在于漂洗附加织物软化组合物中的量为约 0.5ppb 至约 50ppm, 更优选约 0.5ppm 至约 30ppm。

在本发明的一个实施方案中, 织物软化活性物质(下文称为“FSA”)为适用于在漂洗步骤中软化织物的季铵化合物。在一个实施方案中, 所述 FSA 由脂肪酸与氨基醇的反应产物形成, 在一个实施方案中获得单酯、二酯和三酯化合物的混合物。在另一个实施方案中, 所述 FSA 包含一种或多种软化剂季铵化合物, 例如但不限于单烷基醇季铵化合物、二酰氨基季化合物和二酯季铵化合物、或它们的组合。

在本发明的一个方面, 所述 FSA 包含二酯季铵(以下称为“DQA”)化合物组合物。在本发明的某些实施方案中, 所述 DQA 化合物组合物还包括二酰氨基 FSA 和具有混合的酰氨基和酯链接以及上述二酯链接的 FSA 类别, 本文全部称作 DQA。

适用作本发明的 CFSC 中 FSA 的第一类 DQA (“DQA(1)”)包括具有下式的化合物:

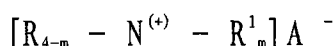


其中每个 R 取代基是氢、短链 C₁-C₆, 优选 C₁-C₃ 烷基或羟烷基, 例如甲基(最优的)、乙基、丙基、羟基乙基等等、聚(C₂₋₃ 烷氧基), 优选聚乙氧基、苄基或它们的混合物; 每个 m 是 2 或 3; 每个 n 为 1 至约 4, 优选 2; 每个 Y 是 -O-(O)C-, -C(O)-O-, -NR-C(O)-或 -C(O)-NR-, 并且每个 Y 相同或不同均可接受; 当 Y 是 -O-(O)C-或 -NR-C(O)-时, 每个 R¹ 中碳的总数加上一是 C₁₂-C₂₂, 优选 C₁₄-C₂₀, 其中每个 R¹ 为烃基或取代的烃基; R¹ 是不饱和或饱和的和支链或直链的均可接受, 但是优选是直链的; 每个 R¹ 相同或不同均可接受, 但是优选它们是相同的; 并且 X⁻ 可以为任何软化剂相容的阴离子, 优选氯离子、溴离子、甲酯硫酸根、乙酯硫酸根、硫酸根、磷酸根和硝酸根, 更优选氯离子或甲酯硫酸根。通常通过使链烷醇胺如 MDEA (甲基二乙醇胺) 和 TEA (三乙醇胺) 与脂肪酸反应, 可制得优选的 DQA 化

合物。通常可由上述反应制得的一些物质包括 N,N-二(酰基氧乙基)-N,N-二甲基氯化铵或 N,N-二(酰基氧乙基)-N,N-甲基羟乙基甲酯硫酸铵, 其中所述酰基衍生自动物脂、不饱和以及多不饱和脂肪酸如牛油、硬化牛油、油酸和/或部分氢化的脂肪酸, 衍生自植物油和/或部分氢化的植物油如低芥酸菜子油、红花油、花生油、向日葵油、玉米油、大豆油、妥尔油、米糠油、棕榈油等。

适宜脂肪酸的非限制性实例列于美国专利 5,759,990 第 4 栏第 45 至 66 行。在一个实施方案中, 所述 FSA 包含除 DQA(1) 或 DQA 以外的其它活性物质。在另一个实施方案中, 所述 FSA 仅包含 DQA(1) 或 DQA, 并且不含或基本上不含任何其它的季铵化合物或其它活性物质。在另一个实施方案中, 所述 FSA 包含用于生产 DQA 的前体胺。

在本发明的另一个方面, 所述 FSA 包含称作 DTTMAC 的化合物, 所述化合物具有下式:



其中每个 m 为 2 或 3, 每个 R¹ 为 C₆-C₂₂, 优选 C₁₄-C₂₀ (但小于约 C₁₂ 的不超过一个而其他的至少为约 16) 的烃基或取代的烃基, 优选 C₁₀-C₂₀ 烷基或链烯基 (不饱和烷基, 包括多不饱和烷基, 有时还被称为“烯烷基”), 最优选 C₁₂-C₁₈ 烷基或链烯基, 并且可以是支链或非支链的。在一个实施方案中, 织物软化活性物质的碘值 (IV) 为约 1 至 70; 每个 R 是 H 或短链 C₁-C₆, 优选 C₁-C₃ 烷基或羟烷基, 例如甲基 (最优选的)、乙基、丙基、羟基乙基等等, 苜基或 (R² O)₂₋₄H, 其中每个 R² 是 C₁₋₆ 亚烷基; 并且 A⁻ 是软化剂相容的阴离子, 优选氯离子、溴离子、甲酯硫酸根、乙酯硫酸根、硫酸根、磷酸根或硝酸根; 更优选氯离子或甲酯硫酸根。

这些 FSA 的实例包括二烷基二甲基铵盐和二亚烷基二甲基铵盐, 如二牛油基二甲基铵和二牛油基二甲基甲酯硫酸铵。可用于本发明的市售二亚烷基二甲基铵盐的实例是分别以商品名 Adogen[®] 442 和 Adogen[®] 470 购自 Degussa 的二氢化牛油基二甲基氯化铵和二牛油基二甲基氯化铵。在一个实施方案中, 所述 FSA 包含除 DTTMAC 以外的其他活性物质。在另一个实

施方案中，所述 FSA 仅包含 DTTMA 化合物，并且不含或基本上不含任何其他季铵化合物或其他活性物质。

在一个实施方案中，所述 FSA 包含 2004 年 10 月 14 日公布的授予 Corona 等人的美国专利公布 2004/0204337 A1 第 30 至 79 段中所述的 FSA。- 在另一个实施例中，所述 FSA 是 2005 年 11 月 18 日公布的授予 Smith 等人的美国专利公布号 2004/0229769 A1 第 26 至 31 段所述的 FSA；或美国专利 6,494,920 第 1 栏第 51 行及以下等等（详述了一种“酯的季铵化合物”或季铵化的脂肪酸三乙醇胺酯盐）中所述的 FSA。

在一个实施方案中，所述 FSA 选自以下物质中的至少一种：二牛油酰氧乙基二甲基氯化铵、二氢化牛油酰氧乙基二甲基氯化铵、二牛油基二甲基氯化铵、二牛油酰氧乙基二甲基甲酯硫酸铵、二氢化牛油酰氧乙基二甲基氯化铵、二氢化牛油酰氧乙基二甲基氯化铵或它们的组合。

在一个实施方案中，所述 FSA 还可包括含酰胺化合物的组合物。包含二酰胺的化合物的实例包括但不限于甲基-二(牛油酰氨基乙基)-2-羟乙基甲酯硫酸铵（以商品名 Varisoft 110 和 Varisoft 222 得自 Degussa）。包含酰胺-酯化合物的一个实例为 N-[3-(硬脂酰氨基)丙基]-N-[2-(硬脂酰氧基)乙氧基)乙基]-N-甲基胺。

本发明的另一个具体实施方案提供了还包括阳离子淀粉的漂洗附加织物软化组合物。阳离子淀粉公开于 US 2004/0204337 A1。在一个实施方案中，漂洗附加织物软化组合物包含按所述织物软化组合物的重量计约 0.1% 至约 7% 的阳离子淀粉。在一个实施方案中，所述阳离子淀粉为得自 National Starch 的 HCP401。

适宜的衣物洗涤护理成分

虽然对于本发明而言不是必需的，但下文所举例说明的衣物洗涤护理成分的非限制性列表适用于衣物洗涤护理组合物，并且可期望将其掺入本发明的某些实施方案中，以例如有助于或提高处理待清洁底物的清洁性能，或在含香料、着色剂、染料等的情况下调节清洁组合物的美观性。应当理解，此类成分是除了之前为任何特定实施方案所列组分之外的成分。此类助剂的总量按所述衣物洗涤护理组合物的重量计可在约 0.1% 至约 50%，或甚至约 1% 至约 30% 的范围内。

这些附加组分的明确性质及其掺入量将取决于组合物的物理形式以及其所应用的操作的性质。适宜的衣物洗涤护理成分包括但不限于聚合物，例如阳离子聚合物、表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化物质、漂白活化剂、聚合物分散剂、粘土污垢去除/抗再沉淀剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加香料和香料递送体系、结构弹性化剂、织物软化剂、载体、水溶助长剂、加工助剂和/或颜料。除了以下公开内容之外，上述其它助剂的适宜实例和用量还存在于美国专利 5,576,282、6,306,812 B1 和 6,326,348 B1，所述文献以引用方式并入。

如所述，衣物洗涤护理成分对于申请人的衣物洗涤护理组合物不是基本的。因此，申请人的组合物的某些实施方案不包含一种或多种以下助剂材料：漂白活化剂、表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化金属配合物、聚合物分散剂、粘土和污垢移除/抗再沉淀剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加的香料和香料递送体系、结构弹性化剂、织物软化剂、载体、水溶助长剂、加工助剂和/或颜料。然而，当存在一种或多种助剂时，所述一种或多种助剂可如下详述存在：

表面活性剂 - 根据本发明所述的组合物可包含一种表面活性剂或表面活性剂体系，其中所述表面活性剂可选自非离子和/或阴离子和/或阳离子表面活性剂和/或两性的和/或两性离子的和/或半极性的非离子表面活性剂。所述表面活性剂的含量按所述清洁组合物的重量计通常为约 0.1%、约 1%、甚至约 5% 至约 99.9%、至约 80%、至约 35%、甚至至约 30%。

助洗剂 - 本发明的组合物可包含一种或多种洗涤剂助剂或助洗剂体系。如果存在的话，所述组合物通常将包含按重量计至少约 1% 的助洗剂，或约 5% 或 10% 至约 80%、50%、甚至 30% 的所述助洗剂。助洗剂包括但不限于聚磷酸的碱金属盐、铵盐和链烷醇铵盐；碱金属硅酸盐；碱土金属和碱金属碳酸盐；硅铝酸盐助洗剂多羧酸盐化合物。醚羟基多羧酸盐；马来酸酐与乙烯或乙烯基甲基醚的共聚物；1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧基氧琥珀酸；多乙酸，如乙二胺四乙酸和氨三乙酸的多种碱金属盐、铵盐和取代的铵盐；以及多羧酸盐如苯六酸、琥珀酸、氧联二琥珀

酸、多马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、羧甲基氧琥珀酸、以及其可溶解的盐。

螯合剂 - 本文的组合物还可任选地包含一种或多种铜螯合剂、铁螯合剂和/或锰螯合剂。如果使用螯合剂,这些螯合剂的含量按本文所述组合物的重量计通常为约0.1%至约15%,甚至约3.0%至约15%。

染料转移抑制剂 - 本发明的组合物还可包含一种或多种染料转移抑制剂。合适的聚合物染料转移抑制剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑、或它们的混合物。当染料转移抑制剂存在于本发明的组合物中时,其含量按所述清洁组合物的重量计为约0.0001%、约0.01%、约0.05%至约10%、约2%、甚至约1%。

分散剂 - 本发明的组合物还可包含分散剂。合适的水溶性有机物是均聚或共聚酸或其盐,其中多元羧酸可包含至少两个彼此相隔不超过两个碳原子的羧基。

酶 - 组合物可包含一种或多种洗涤剂酶,该酶提供清洁性能和/或织物护理有益效果。合适酶的实例包括但不限于半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、木聚糖酶、脂肪酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角质素酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木素酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶(melanase)、 β -葡聚糖酶、阿拉伯糖酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶、或它们的混合物。典型的组合是常规可用酶如蛋白酶、脂肪酶、角质酶和/或与淀粉酶结合的纤维素酶的组合。

酶稳定剂 - 对于用于组合物例如洗涤剂中的酶,可用多种技术来稳定。本发明使用的酶可由最终组合物中存在的钙和/或镁离子水溶性源来稳定,最终组合物将这种离子提供给酶。

催化金属配合物 - 申请人的组合物可包括催化金属配合物。一类含金属的漂白催化剂是这样的催化剂体系,该体系包含具有确定漂白催化活性的过渡金属阳离子,如铜阳离子、铁阳离子、钛阳离子、钪阳离子、钨阳离子、钼阳离子或锰阳离子;包含具有很低的或者没有漂白催化活性的辅助金属阳离子,如锌阳离子或铝阳离子;以及包含对于催化的和辅助的

金属阳离子有确定稳定性常数的螯合剂，尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基磷酸)、以及它们的水溶性盐。此类催化剂公开于美国专利 4,430,243。

如果需要，本发明的组合物可经锰化合物进行催化。这些化合物和用量是本领域熟知的，并且包括例如公开于美国专利 5,576,282 的锰基催化剂。

可用于本发明的钴漂白催化剂是已知的，并且描述于例如美国专利 5,597,936 和 5,595,967。此类钴催化剂易于通过已知的方法制备，例如美国专利 5,597,936 和 5,595,967 中所提出的方法。

本发明的组合物还可适宜地包括大多环刚性配体(简称为“MRL”)的过渡金属配合物。作为实施项，而不是作为限制，可调节本发明的组合物和清洁方法，使得在含水洗涤介质中提供大约至少一亿分之一的有益剂 MRL 物质，并且在洗涤液体中可提供约 0.005ppm 至约 25ppm，约 0.05ppm 至约 10ppm，甚至约 0.1ppm 至约 5ppm 的 MRL。

本发明的过渡金属漂白催化剂中的优选过渡金属包括锰、铁和铬。本文优选的 MRL 是一种特殊类型的超刚性配体，该配体是交联的，如 5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷。

通过已知步骤易于制备适宜的过渡金属 MRL，例如在 WO 00/32601 和美国专利 6,225,464 中所提出。

实施例

提供以下实施例来进一步举例说明本发明的新型增白剂；然而，它们不应当被认为是对本发明的限制，如在并入于此的权利要求中所限定。事实上，对本领域的技术人员将显而易见的是，在不脱离本发明的范围或精神的情况下可进行多种改变和变型。除非另外指明，这些实施例中给出的所有份数和百分数均按重量计。本文报告的所有 Hansen 溶解度参数的值均以 $\text{MPa}^{0.5}$ 为单位。

样本的制备和测试方法

a. 样品的制备:

通过向包含 3 克粉末衣物洗涤剂 (AATCC 粉末衣物洗涤剂) 和 500mL 室温水溶液中加入 0.5 克增白剂 (0.1%, 基于所述纤维质基底的重量) 来制备每个样本。对每个着色剂载量作吸光率方面的校正以保证相同量的颜色单位。然后将该制剂与 50 克纤维素粉末 (得自 Aldrich) 结合并且搅拌混合物 10 分钟。然后过滤混合物以将纤维素颗粒与液体分开, 使纤维素颗粒风干。使用 Gretag Macbeth Color Eye 7000A 分光光度计来测定纤维素颗粒和液体的颜色, 如之前所述。

然后将纤维素颗粒放入包含 500mL 自来水的容器中并且搅拌 10 分钟。过滤混合物以将纤维素颗粒与液体分开, 再次使纤维素颗粒风干。使用 Gretag Macbeth Color Eye 7000A 分光光度计再次测定纤维素颗粒和液体的颜色。也制备了包含未处理的纤维素颗粒 (未添加增白剂) 的对照样本。

如本文所述制备表 1A 和 1B 所示的增白剂并且测试多种参数。依照授予 Kluger 等人的美国专利 4,912,203 中公开的程序合成所有紫罗兰色着色剂。也要注意, 环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷分别以它们的典型命名“EO”、“PO”和“BO”示于下文。表 1A 和 1B 中增白剂的聚合物组分的平均长度和组成得自式: (嵌段 1 + 嵌段 2 + 嵌段 3) / (链的数目)。例如, 紫罗兰色噻吩-5EO 的平均结构由噻吩发色团构成, 其中氮上有 2 个链, 一个等于 3EO 并且一个等于 2EO。链的封端存在于所有聚合物组分上。

表 1A - 本发明的增白剂的鉴别

实施例编号	样本标识	嵌段 1	嵌段 2	嵌段 3	链的数目	链的封端
实施例 1	紫罗兰色噻吩 -3EO	3EO	-	-	2	OH
实施例 2	紫罗兰色噻吩 -5EO	5EO	-	-	2	OH
实施例 3	紫罗兰色噻吩 -10EO	10EO	-	-	2	OH
实施例 4	紫罗兰色噻吩 -2EO-6PO	2EO	6PO	-	2	OH
实施例 5	紫罗兰色噻吩 -5EO-5PO	5EO	5PO	-	2	OH

实施例 6	紫罗兰色噻吩 -2EO-13PO	2EO	13PO	-	2	OH
实施例 7	紫罗兰色噻吩 -2EO-14PO-8EO	2EO	14PO	8EO	2	OH
实施例 8	紫罗兰色噻吩 -2EO-10PO-14EO	10EO	14PO	-	2	OH
实施例 9	紫罗兰色噻吩 -10EO-8BO	10EO	8BO	-	2	OH
实施例 10	紫罗兰色噻吩 -5EO-COCH ₂ CHRC OOH-RC ₈ H ₁₇	5EO	-	-	2	COCH ₂ CHR COOH R=C ₈ H ₁₇
实施例 11	紫罗兰色噻吩 -5EO-COCH ₃	5EO	-	-	2	COCH ₃
实施例 12	紫罗兰色噻吩- 缩水甘油	(CH ₂ CHOHCH ₂ OH)) ₂	-	-	2	OH
实施例 13	紫罗兰色噻吩- 缩水甘油-5EO (a)	(CH ₂ CHOHCH ₂ O-) ₂	5EO	-	2	OH
实施例 14	紫罗兰色噻吩 -QUAT	[CH ₂ CHOHCH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃] ₂	-	-	2	-N ⁺ (CH ₃) ₃
实施例 15	三苯甲烷 -10EO	(10EO) ₂	-	-	4	OH
实施例 16	三苯甲烷 -30EO	(30EO) ₂	-	-	4	OH
实施例 17	三苯甲烷 -2EO-2PO	(2EO) ₂	(2PO) ₂	-	4	OH

(a) 将 EO 基添加至末端 OH 基。

表 1B - 本发明的增白剂的鉴别

实施例编号	样本标识	烷基/ 芳基	嵌段 1	嵌段 2	嵌段 3	链的 数目	链的 封端
实施例 18	噻吩紫罗兰色 N-乙基、N-缩水 甘油基	CH ₂ CH ₃	(CH ₂ CHOHCH ₂ OH)	-	-	2	OH
实施例 19	噻吩紫罗兰色 N-乙基、5EO	CH ₂ CH ₃	5EO	-	-	1	OH
实施例 20	紫罗兰色噻吩 N, N-二缩水甘油 基叔丁基醚 5EO	-	(CH ₂ CH(O-)CH ₂ OC(CH ₃) ₃) ₂	5EO	-	2	OH

实施例 21	紫罗兰色噻吩 N,N-二缩水甘油 基十二/十四烷 基醚 5 乙氧基化 物	-	$(\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)$ $\text{CH}_2\text{OC}_{9,13}$ $\text{H}_{18,26}\text{CH}_3)_2$	5EO	-	2	OH
实施例 22	紫罗兰色噻吩 N,N-二缩水甘油 基异丙基醚 5 乙 氧基化物	-	$(\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)$ $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_6))_2$	-	-	2	OH
实施例 23	紫罗兰色噻吩 N,N-二缩水甘油 基正丁基醚 5 乙氧基化的	-	$(\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)$ $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_3)_2$	-	-	2	OH
实施例 24	紫罗兰色噻吩 N-苄基、5-乙氧 基化物	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	5EO	-	-	1	OH
实施例 25	紫罗兰色噻吩 N-乙基、N-叔 丁基-缩水甘油 基醚 5 乙氧基 化物	CH_2CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)$ $\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	5EO	-	1	OH

(a) 将 EO 基添加至末端 OH 基。

B. 白度的计算: CIELab b* 和 Ganz 以及 CIE 白度指数

白度指数 (“WI”) 是对颜色的量化评估, 其通过包括以下三个颜色测定组成部分的式来计算: -色调、饱和度和亮度-, 然后将其指数化为标准白值。可使用几个白度式来测定基于纤维素的基底上的白度。两个常用式是 Ganz 白度指数和 CIE 白度。Ganz 白度指数由下式表示: $WI = (D*Y) + (P*x) + (Q*y) + C$, 其中 Y、x 和 y 是色度值, 并且 D、P、Q 和 C 是式参数。CIE 白度由下式表示: $WI = Y - (800*x) - (1700*y) + 813.7$, 其中 Y、x 和 y 是色度值。更多的信息可得自出版物 Rolf Griesser, Ciba-Geigy Ltd, “Whiteness and Tint”, 1993 年 6 月。

可使用通过用分光光度计测定样本而产生的一系列测定值-L*、a*和 b*-来量化制品的表面颜色。用于该测试的设备是 Gretag Macbeth Color Eye 7000A 分光光度计。所用的软件程序是 “Color imatch”。 “L” 是样本中白色或黑色的量的测定; 较高的 “L” 表示较浅着色的样本。样本中

红色或绿色的量的测定由“a*”值确定。样本中蓝色或黄色的量的测定由“b*”值确定；较低的（更负）b* 值表示样本上有更多蓝色。

对基底的相对颜色的另一种测定是 DE CMC。DE CMC 是对所有均匀色带间隔的总体色差的测定，其中 DE CMC 代表颜色和参考（在此情况下是纯白标准）之间差异的大小。DE CMC 值越高，颜色的差异就越突出。换句话说讲，较小的 DE CMC 值代表更接近白色的颜色。Gretag Macbeth Color Eye 7000A 分光光度计基于每个样本的波长和反射率数据来计算 DE CMC 值。

C. 分子特性的计算

用 Material Studio 分子模型软件（得自 Accelrys, Inc.）画出本发明的各增白剂的平均结构。通过使用半经验的 Universal 力场和 Qeq 电荷分配体系用 Forcite 模块最小化其能量来优化每个结构的几何形状。与平均 1.25 埃的 N=N 键距相比，计算出的重氮着色剂的 N=N 键为约 1.270 至 1.275 埃。这些值比 Liu Jun-na 等人报告的那些即约 1.3 埃稍短，那些值是用 Gaussian 98 软件包和 B3LYP/6-311G 方法 (Liu Jun-na, Chen Zhi-rong, and Yuan Shen-feng, Journal of Zhejiang University Science, 6B(6), 2005, pp. 584-589) 计算的二苯基重氮染料的数据。

在所有结构的几何形状优化之后，计算多种描述符。描述符可按以下类别分类：1) 结构的，2) 功能的，3) 能量的，4) 拓扑的，5) 空间的，和 6) 热力学的。

用 Material Studio 软件的 QSAR 模块计算所有的描述符，除了发色团上 E0 基和 PO 基的总数、Hansen 溶解度参数（溶解度-参数）和 Hydrophile-Lipophile Balance 数 (MW-HLB)。用 ChemSW's Molecular Modeling Pro 软件计算后两个参数。作为增白剂对纤维质基底的亲和力的可能预示算子来筛选描述符。表 2 总结了用来表征本发明的增白剂的一些测试参数。

表 2 - 测试参数一览表

描述符符号	测试名称	定义
-------	------	----

Hansen 溶解度参数, δ	Hansen 总 (Hildebrand) 溶解度	$\delta^2 = \delta^2_{\text{色散}} + \delta^2_{\text{极性}} + \delta^2_{\text{H键}}$ 分别用于色散力、极性和氢键力的溶解度参数的和
FPSA1 (Jurs 描述符)	正的表面积部分	溶剂触及的所有带正电原子的表面积的 和除以溶剂触及的分子总表面积
RPSA (Jurs 描述符)	相对极性表面积	总的极性表面积除以溶剂触及的分子总 表面积
回转半径	表征任何形状的大小的 参数	$(\sum m_i r_i^2 / \sum m_i)^{0.5}$, 其中 m_i = 元素 i 的 质量, r_i = 元素距质量中心的距离
偶极矩大小	得自空间描述符集的偶 极矩的大小	$\sum q_i r_i$, 其中 q_i = 局部原子电荷, r_i = 距离
极化度	原子的极化度的 总和	由于邻近离子或偶极的存在使分子的电 子云自其正常形状变形的相对趋向。

测试结果

测试 1: 白度测试, 如由 CIELab b^* 值和 Ganz 白度指数所确定

测试了实施例 1 至 17 的白度以确定 CIELab b^* 值和 Ganz 白度指数 (“Ganz WI”) 值。测试结果提供在表 3 中。较低的 (更负) CIELab b^* 值和较高的正 Ganz WI 值表示处理过的纤维素颗粒表现出更多变蓝或增白效果。

表 3 - 白度的测试结果, 如由 CIELab b^* 值和 Ganz 白度指数所确定

样本	CIELab b^* 颜色值	Ganz 白度指数值
	后漂洗 1	后漂洗 1
对照物	2.66	54.34
实施例 1	-7.57	144.11
实施例 2	-9.28	162.21
实施例 3	-5.34	118.09
实施例 4	-6.58	135.30
实施例 5	-4.12	107.80

实施例 6	-3.49	102.93
实施例 7	-4.57	113.82
实施例 8	-3.19	101.29
实施例 9	-3.58	102.75
实施例 10	-5.76	127.03
实施例 11	-4.48	112.85
实施例 12	-9.37	162.00
实施例 13	-5.94	126.34
实施例 14	-5.36	119.92
实施例 15	-5.46	125.44
实施例 16	-3.69	107.50
实施例 17	-6.51	135.99

测试结果显示, 包含 5 个环氧乙烷重复单元的实施例 2 和包含一个缩水甘油单元的实施例 12 在这些测试条件下表现最好。数据揭示了 CIELab b^* 颜色值与 Ganz WI 值之间的相对线性相关性。贴合所有数据点的线性衰退具有 $R^2 = 0.988$ 的衰退值。

测试 2: CIELab b^* 值和 Hansen 溶解度参数的色散分量值的测定

测试了实施例 1 至 17 以确定 CIELab b^* 值和 Hansen 溶解度参数的色散分量值。注意, 实施例 1 至 14 包含紫罗兰色噻吩发色团, 而实施例 15 至 17 包含三苯甲烷着色剂。测试了实施例 18 至 25 以仅确定 Hansen 溶解度参数的色散分量值。

测试结果提供在表 4 中。较大的负 CIELab b^* 值指示处理过的纤维素颗粒表现出更多变蓝或增白效果。“无”表示没有数据可用。

表 4 - 实测 CIELab b^* 值和 Hansen 溶解度参数的色散分量值

样本	CIELab b^* 颜色值	Hansen 溶解度参数的色散分量值 (MPa ^{0.5})
----	------------------	---

	后漂洗 1	后漂洗 1
对照物	2.66	25.4
实施例 1	-7.57	14.9
实施例 2	-9.28	14.8
实施例 3	-5.34	16.6
实施例 4	-6.58	17.9
实施例 5	-4.12	18.4
实施例 6	-3.49	18.5
实施例 7	-4.57	18.2
实施例 8	-3.19	19.1
实施例 9	-3.58	18.6
实施例 10	-5.76	18.5
实施例 11	-4.48	19.6
实施例 12	-9.37	14.1
实施例 13	-5.94	12.7
实施例 14	-5.36	16.8
实施例 15	-5.46	16.8
实施例 16	-3.69	19.5
实施例 17	-6.51	18.5
实施例 18	无	16.3
实施例 19	无	16.7
实施例 20	无	15.8
实施例 21	无	16.6
实施例 22	无	16.0
实施例 23	无	16.2
实施例 24	无	17.0
实施例 25	无	16.4

测试结果显示了发蓝参数 CIELab b^* 与 Hansen 溶解度参数的色散分量值之间的相对线性相关性。当 δ_a 减小时颜色值 b^* 线性地减小（即发蓝性能增大）。

个线性衰退贴合所有数据点并且具有 $R^2 = 0.763$ 的衰退值。衰退线具有以下公式:

$$b\text{-发蓝} = 0.9704 * \delta_d - 22.468 \quad (2)$$

测试 3: 基于 Hansen 溶解度参数的色散分量值来预测 CIELab b* 值

首先使用实施例 1-10 和 15-17 来完善基于 Hansen 溶解度参数的色散分量值的模型。使用如下所示的公式 3 来计算用于这些实施例的 CIELab b* 值, 该公式利用在 1 次漂洗循环之后获得的色散分量值:

$$b\text{-发蓝} = 1.0014 * \delta_d - 23.02 \quad (3)$$

该公式非常类似于使用全部实施例获得的公式 2。在实施例 11-14 中用测试化合物对公式 3 代表的模型进行了验证。公式 3 用来为实施例 11-14 中的分子 (受试分子) 在被合成和测试增白效率之前产生 CIELab b* 值的预测。将得自公式 3 的预测 CIELab b* 值与之前由 Gretag Macbeth Color Eye 7000A 分光光度计获得的实测值进行比较。也确定了实测 b* 颜色值与预测 b* 颜色值之间的差异百分比。

也为比较例 1 和 2 确定了色散分量值和预测的 CIELab b* 值。比较例 1 是公开于授予 Farmer 的 USPN4,127,243 的实施例 III 的蓝色聚合物蒽醌染料。比较例 2 是碱性紫 3, 如授予 Sadlowski 等人的美国专利申请公布号 2005/0288206 的表 2 中所公开。

测试结果提供在表 5 和图 1 中。“无”表示没有数据可用。

表 5 - 在后漂洗 1 之后基于 Hansen 溶解度参数的色散分量值的预测 CIELab b* 值

实施例编号	Hansen 溶解度参数的色散分量值 (MPa ^{0.5})	预测 CIELab b* 值	实测 CIELab b* 值	预测和实测 CIELab b* 值之间的差异 (%)
对照物	25.4	无	2.66	无
实施例 1	14.9	-8.1	-7.57	6.6

实施例 2	14.8	-8.2	-9.28	-13.2
实施例 3	16.6	-6.4	-5.34	17.0
实施例 4	17.9	-5.1	-6.58	-29.9
实施例 5	18.4	-4.6	-4.12	10.6
实施例 6	18.5	-4.5	-3.49	22.2
实施例 7	18.2	-4.8	-4.57	5.0
实施例 8	19.1	-3.8	-3.19	16.4
实施例 9	18.6	-4.4	-3.58	19.3
实施例 10	18.5	-4.5	-5.76	-27.6
实施例 11	19.6	-4.3	-4.48	-3.8
实施例 12	14.1	-8.9	-9.37	-4.9
实施例 13	12.7	-8.7	-8.25	5.2
实施例 14	16.8	-6.2	-5.32	14.4
实施例 15	16.8	-6.2	-5.46	12.3
实施例 16	19.5	-3.5	-3.69	-4.7
实施例 17	18.5	-4.4	-6.51	-46.4
比较例 1	21.3	-1.7	无	无
比较例 2	19.5	-3.5	无	无

合成并测试实施例 11 (紫罗兰色噻吩-5EO-COCH₃) 和实施例 12 (紫罗兰色噻吩-缩水甘油) 以验证所述模型可解释聚合物链封端的官能度的效果。实施例 12 具有四个羟基, 而带有 EO 或 PO 端基的增白剂只有 2 个羟基。实施例 11 与实施例 12 的大小大致相同, 但是乙酸根封端不如 OH 基的极性大。

图 1 提供了数据的绘图表示。图 1 中短语“紫罗兰色噻吩”显示为“紫罗兰色”并且“三苯甲烷”显示为“TPM”。数据点代表实测的 CIELab b*颜色值。实线代表公式 3, 其为预测数据。颜色值 b*与 δ_d 之间的线性相关性说明分子越小纤维素粉末上的沉积越强。增白剂化合物的大小可影响其接近和扩散入纤维素粉末的孔的能力。此外, 在分子链上具有

更大极性封端的增白剂或具有更大数目的极性端基的那些增白剂表现出更大的发蓝功效。计算也显示包含三苯甲烷的增白剂是优选的增白剂。

示例性洗涤剂制剂

制剂 1a - 11: 液体洗涤剂制剂

表 6A 和 6B 提供了包括至少一种本发明的增白剂的液体洗涤剂制剂的实施例。制剂在表 6A 中作为制剂 1a 至 1f 显示, 并且在表 6B 中作为制剂 1g 至 11 显示。

表 6A - 包含本发明的增白剂的液体洗涤剂制剂

成分	1a	1b	1c	1d	1e	1f ⁵
	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比
烷基醚硫酸钠	14.4%	14.4%		9.2%	5.4%	
直链烷基苯磺酸	4.4%	4.4%	12.2%	5.7%	1.3%	22.0%
烷基乙氧基化物	2.2%	2.2%	8.8%	8.1%	3.4%	18.0%
氧化胺	0.7%	0.7%	1.5%			
柠檬酸	2.0%	2.0%	3.4%	1.9%	1.0%	1.6%
脂肪酸	3.0%	3.0%	8.3%			16.0%
蛋白酶	1.0%	1.0%	0.7%	1.0%		2.5%
淀粉酶	0.2%	0.2%	0.2%			0.3%
脂肪酶				0.2%		
硼砂	1.5%	1.5%	2.4%	2.9%		
甲酸钙和甲酸钠	0.2%	0.2%				
甲酸						1.1
胺乙氧基化物聚合物	1.8%	1.8%	2.1%			3.2%
聚丙烯酸钠					0.2%	
聚丙烯酸钠共聚物				0.6%		
DTPA ¹	0.1%	0.1%				0.9%
DTPMP ²			0.3%			
乙二胺四乙酸 ³					0.1%	
荧光增白剂	0.15%	0.15%	0.2%	0.12%	0.12%	0.2%
乙醇	2.5%	2.5%	1.4%	1.5%		
丙二醇	6.6%	6.6%	4.9%	4.0%		15.7%
山梨醇				4.0%		
乙醇胺	1.5%	1.5%	0.8%	0.1%		11.0%
氢氧化钠	3.0%	3.0%	4.9%	1.9%	1.0%	
异丙基苯磺酸钠			2.0%			
硅氧烷抑泡剂			0.01%			
香料	0.3%	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%

表 1 的实施例 15		0.001%			0.0005%	
表 1 的实施例 2	0.013%		0.005%	0.003%		0.001%
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

表 6B - 包含本发明的增白剂的液体洗涤剂制剂

成分	1g	1h	1i	1j	1k	1l ⁶
	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比	重量百分比
烷基醚硫酸钠	14.4%	14.4%		9.2%	5.4%	
直链烷基苯磺酸	4.4%	4.4%	12.2%	5.7%	1.3%	22.0%
烷基乙氧基化物	2.2%	2.2%	8.8%	8.1%	3.4%	18.0%
氧化胺	0.7%	0.7%	1.5%			
柠檬酸	2.0%	2.0%	3.4%	1.9%	1.0%	1.6%
脂肪酸	3.0%	3.0%	8.3%			16.0%
蛋白酶	1.0%	1.0%	0.7%	1.0%		1.7%
淀粉酶	0.2%	0.2%	0.2%			0.6%
脂肪酶				0.2%		0.2%
硼砂	1.5%	1.5%	2.4%	2.9%		
甲酸钙和甲酸钠	0.2%	0.2%				
甲酸						1.1%
胺乙氧基化物聚合物	1.8%	1.8%	2.1%			3.2%
聚丙烯酸钠					0.2%	
聚丙烯酸钠共聚物				0.6%		
DTPA ¹	0.1%	0.1%				0.9%
DTPMP ²			0.3%			
乙二胺四乙酸 ³					0.1%	
荧光增白剂	0.15%	0.15%	0.2%	0.12%	0.12%	0.2%
乙醇	2.5%	2.5%	1.4%	1.5%		
丙二醇	6.6%	6.6%	4.9%	4.0%		15.7%
山梨醇				4.0%		
乙醇胺	1.5%	1.5%	0.8%	0.1%		11.0%
氢氧化钠	3.0%	3.0%	4.9%	1.9%	1.0%	
异丙基苯磺酸钠			2.0%			
硅氧烷抑泡剂			0.01%			
香料	0.3%	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%
表 1 的实施例 15	0.01%				0.005%	
表 1 的实施例 2		0.01%	0.02%	0.003%		0.012%
遮光剂 ⁹		0.5%				
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

制剂 1a 至 1 的脚注:

- ¹ 二亚乙基三胺五醋酸, 钠盐
- ² 二亚乙基三胺五甲叉膦酸, 钠盐
- ³ 乙二胺四乙酸, 钠盐
- ⁴ 用于调节制剂颜色的非着色染料
- ⁵ 致密物制剂, 作为单位剂量包装于聚乙烯醇薄膜中
- ⁶ 调色功效>10 并且洗涤可除去性 30% 至 85% 的烷氧基化蒽醌着色剂
- ⁷ 调色功效>10 并且洗涤可除去性 30% 至 85% 的烷氧基化噻吩着色剂
- ⁸ 调色功效>10 并且洗涤可除去性 30% 至 85% 的烷氧基化三苯甲烷着色剂
- ⁹ Acusol OP301

制剂 2a - 2e: 颗粒状洗涤剂制剂

表 7 提供了包括至少一种本发明的增白剂的颗粒状洗涤剂制剂的实施例。制剂作为制剂 2a 至 2e 示于表 7。

表 7 - 包含本发明的增白剂的颗粒状洗涤剂制剂

成分	2a 重量 百分比	2b 重量 百分比	2c 重量 百分比	2d 重量 百分比	2e 重量 百分比
直链烷基苯磺酸钠	3.4%	3.3%	11.0%	3.4%	3.3%
烷基硫酸钠	4.0%	4.1%		4.0%	4.1%
(支链) 烷基硫酸钠	9.4%	9.6%		9.4%	9.6%
烷基乙氧基化物			3.5%		
A 型沸石	37.4%	35.4%	26.8%	37.4%	35.4%
碳酸钠	22.3%	22.5%	35.9%	22.3%	22.5%
硫酸钠	1.0%		18.8%	1.0%	
硅酸钠			2.2%		
蛋白酶	0.1%	0.2%		0.1%	0.2%
聚丙烯酸钠	1.0%	1.2%	0.7%	1.0%	1.2%
羧甲基纤维素			0.1%		
PEG 600		0.5%			0.5%
PEG 4000		2.2%			2.2%
DTPA	0.7%	0.6%		0.7%	0.6%
荧光增白剂	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
过碳酸钠		5.0%			5.0%
壬酰氧基苯磺酸钠		5.3%			5.3%

硅氧烷抑泡剂	0.02%	0.02%		0.02%	0.02%
香料	0.3%	0.3%	0.2%	0.3%	0.3%
表 1 的实施例 15	0.004%				0.02%
表 1 的实施例 2		0.006%	0.002%	0.004%	
水和其它成分	余量	余量	余量	余量	余量
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

示例性织物护理组合物

制剂 3a - 3d: 液体织物护理组合物

表 8 提供了包括至少一种本发明的增白剂的液体织物护理组合物的实施例。组合物作为制剂 3a 至 3d 示于表 8。

表 8 - 包含本发明的增白剂的液体织物护理组合物

成分	3a	3b	3c	3d
织物软化活性物质 ^a	13.70%	13.70%	13.70%	13.70%
乙醇	2.14%	2.14%	2.14%	2.14%
阳离子淀粉 ^b	2.17%	2.17%	2.17%	2.17%
香料	1.45%	1.45%	1.45%	1.45%
相稳定化聚合物 ^c	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%
氯化钙	0.147%	0.147%	0.147%	0.147%
DTPA ^d	0.007%	0.007%	0.007%	0.007%
防腐剂 ^e	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
消泡剂 ^f	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
表 1 的实施例 1	30ppm			15ppm
表 1 的实施例 2		30ppm		
表 1 的实施例 3			30ppm	15ppm
Tinopal CBS-X ^g	0.2	0.2	0.2	0.2
Ethoquad C/25 ^h	0.26	0.26	0.26	0.26
氯化铵	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
盐酸	0.012%	0.012%	0.012%	0.012%
去离子水	余量	余量	余量	余量

^a N,N-二(牛脂酰氧乙基)-N,N-二甲基氯化铵。

^b 基于普通玉米淀粉或马铃薯淀粉的阳离子淀粉，包含 25% 至 95% 的直链淀粉，并且取代度为 0.02 至 0.09，并且按水流动性测定具有值为 50 至 84 的粘度。

^c 环氧乙烷与对苯二酸酯的共聚物，具有如 US 5,574,179 第 15 栏第 1 至 5 行所述的化学式，其中每个 X 为甲基，每个 n 为 40，u 为 4，每个 R¹基本上为 1,4-亚苯基部分，每个 R²基本上为乙烯基、1,2-丙烯基部分、或它们的混合物。

^d 二亚乙基三胺五醋酸。

^e KATHON[®] CG, 购自 Rohm 和 Haas Co.。

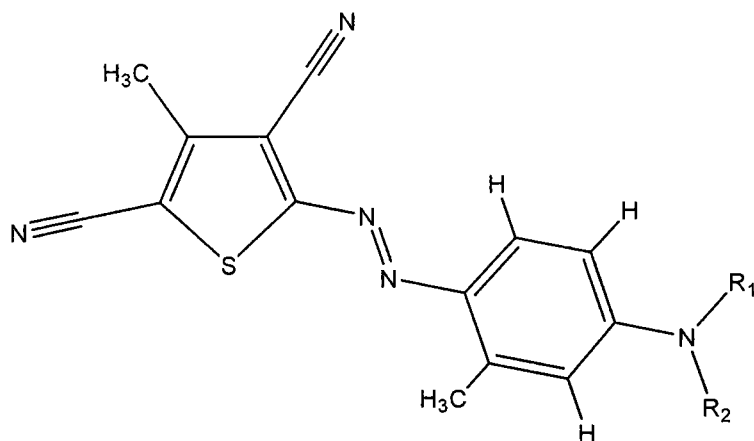
^f 硅氧烷消泡剂, 以商品名 DC2310 购自 Dow Corning Corp.。

^g 4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠, 得自 Ciba Specialty Chemicals.

^h 可可甲基乙氧基化[15]氯化铵, 得自 Akzo Nobel.

因此, 本发明提供了用于纤维质基底的增白剂, 所述增白剂包含至少一个发色团组分和至少一个聚合物组分, 所述发色团组分包含噻吩或三苯甲烷着色剂; 其中增白剂具有小于或等于约 17MPa^{0.5} 的 Hansen 溶解度参数的色散分量值。本文也设想了包含这种增白剂的衣物洗涤剂。

本发明的增白剂包括用于纤维质基底的增白剂, 所述增白剂包含至少一个发色团组分(包含噻吩着色剂)和至少一个聚合物组分, 其中所述增白剂的特征在于以下结构:



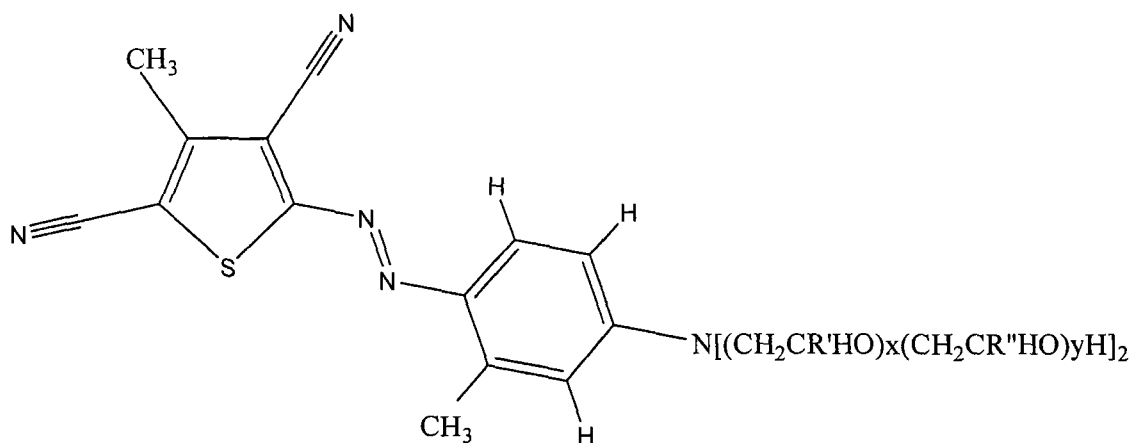
其中 R₁ 和 R₂ 可独立地选自:

a) [(CH₂CR'HO)_x(CH₂CR''HO)_y]_n

其中 R' 选自由下列组成的组: H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 x + y ≤ 5; 其中 y ≥ 1; 并且其中 z = 0 至 5;

- b) $R_1 =$ 烷基、芳基或芳烷基, 并且 $R_2 = [(\text{CH}_2\text{CR}'\text{HO})_x(\text{CH}_2\text{CR}''\text{HO})_y\text{H}]$
 其中 R' 选自由下列组成的组: H 、 CH_3 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 10$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;
- c) $R_1 = [\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OR}_3)\text{CH}_2\text{OR}_4]$, 并且 $R_2 = [\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O R}_3)\text{CH}_2\text{O R}_4]$
 其中 R_3 选自由下列组成的组: H 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 、以及它们的混合物; 并且其中 $z = 0$ 至 10 ;
 其中 R_4 选自由下列组成的组: $(\text{C}_1\text{-C}_{16})$ 烷基、芳基、以及它们的混合物。和
- d) 其中 R_1 和 R_2 可独立地选自氧化苯乙烯、缩水甘油基甲基醚、异丁基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物, 接着加成 1 至 10 个烯化氧单元。

一种本发明可能优选的增白剂包括用于纤维质基底的增白剂, 所述增白剂包含至少一个发色团组分 (包含噻吩着色剂) 和至少一个聚合物组分, 其中所述增白剂的特征在于以下结构:



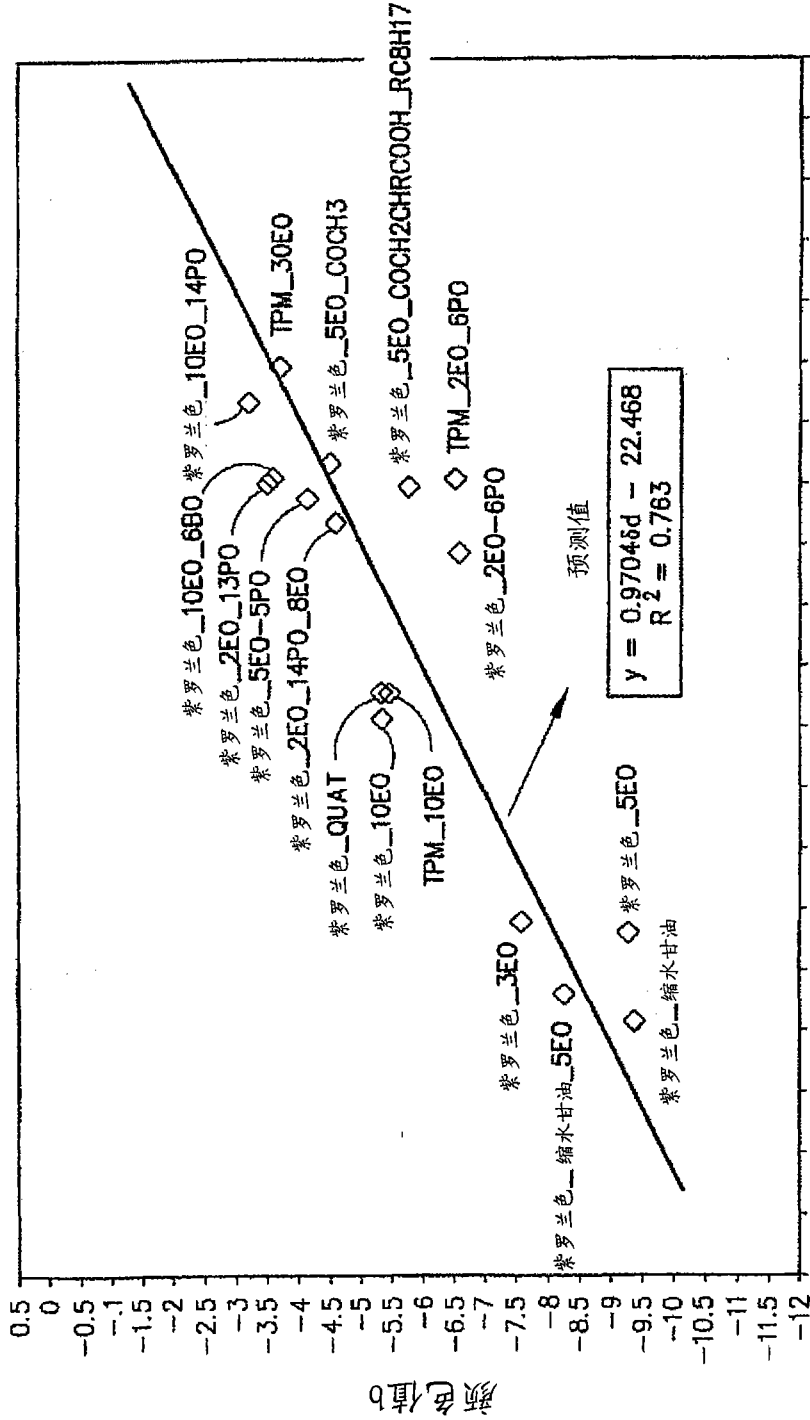
其中 R' 选自由下列组成的组: H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 R'' 选自由下列组成的组: H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物; 其中 $x + y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 并且其中 $z = 0$ 至 5 ;

此外, 本发明提供了特征在于 CIELab b* 颜色值(“b”)和 Hansen 溶解度参数的色散分量值(“ δ_d ”)的增白剂, 其中“b”和“ δ_d ”表现出依照以下公式的彼此的近似线性相关性: $b = 1.00(\delta_d) - 23$ 。本文也设想了包含这种增白剂的衣物洗涤剂。

因此, 据信, 本发明的一个优点是使用预测模型来帮助选择理想地适用作增白剂的包含发色团的化合物。本文提供的测试结果趋于指出通过增白剂化合物的大小以及通过其链的封端官能度可至少部分控制纤维素粉末上的增白剂沉积。测试结果也表明, 较大的分子可能体积太大而不能扩散到纤维素粉末的孔中, 这会减小几次洗涤和/或漂洗循环之后的增白效果。

虽然已经举例说明和描述了本发明的特定实施方案, 但是对于本领域的技术人员来说显而易见的是, 在不背离本发明的实质和范围的情况下可做出多种其它改变和变型。因此, 权利要求书意欲包括在本发明范围内的所有这样的改变和变型。

在洗涤剂/着色剂/水混合物中洗涤的
粉末化纤维素的计算的与测定的 b 颜色值



12 12.5 13 13.5 14 14.5 15 15.5 16 16.5 17 17.5 18 18.5 19 19.5 20 20.5 21 21.5 22
 δd , 溶解度参数的色散分量 (MPa^{0.5})

图1