



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108774405 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201810418340.4

(22) 申请日 2014.09.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108774405 A

(43) 申请公布日 2018.11.09

(30) 优先权数据
61/879,185 2013.09.18 US
61/879,209 2013.09.18 US
61/879,223 2013.09.18 US
61/879,229 2013.09.18 US
14/476,852 2014.09.04 US

(62) 分案原申请数据
201480050737.2 2014.09.09

(73) 专利权人 美利肯公司
地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 E.托里斯 S.K.戴伊
G.S.米勒克尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 刘蕾

(51) Int.Cl.
C09B 29/033 (2006.01)
C09B 29/08 (2006.01)
C09B 29/36 (2006.01)
C09B 29/42 (2006.01)
C09B 69/00 (2006.01)
C11D 3/40 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
C11D 3/60 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2013006871 A2,2013.01.10
WO 2012166584 A1,2012.12.06
WO 2012166768 A1,2012.12.06
WO 2012166699 A1,2012.12.06
US 4249902 A,1981.02.10
WO 2012166584 A1,2012.12.06

审查员 吴宏霞

权利要求书1页 说明书51页

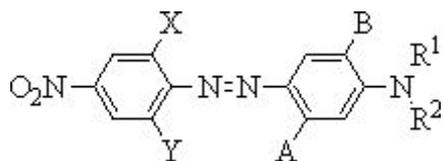
(54) 发明名称

包含羧酸盐染料的衣物洗涤护理组合物

(57) 摘要

本发明涉及包含羧酸盐染料的衣物洗涤护理组合物。所述衣物洗涤护理组合物可以是衣物洗涤剂组合物、诸如织物增强剂组合物或漂白添加剂组合物的衣物洗涤添加剂组合物。优选地，所述衣物洗涤护理组合物是衣物洗涤剂组合物。该组合物可以是固体（诸如粉末、片状物或条形物）或液体。该组合物可以是单位剂量的形式，诸如药包。适宜的单位剂量药包包括单隔室和多隔室药包。

1. 具有式III结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式III

其中X和Y是-H;

其中A是-NHCOR, 其中R是-C₁-C₈烷基;

其中B是-H;

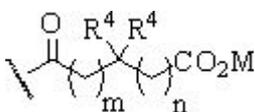
其中R¹是(CH₂CH₂O)_yQ;

其中R²是(CH₂CH₂O)_{y'}Q' ;

其中y和y' 是独立选择的0-39的整数, 其中(y + y')之和在3-35范围内;

其中Q和Q' 都是Y;

其中Y是式II表示的有机基团:



式II

其中独立地对于各Y基团:

M是H或电荷平衡阳离子;

m是0-5;

n是0-5;

m + n之和是1-10;

各R⁴独立选自H和C₃₋₁₈直链或支链烷基;

至少一个R⁴基团不是H, 且所有R⁴基团中的碳原子之和在0.4(y + y')至≤3.0(y + y')范围内。

包含羧酸盐染料的衣物洗涤护理组合物

[0001] 本申请是申请日为2014年9月9日、申请号为201480050737.2、发明名称为“包含羧酸盐染料的衣物洗涤护理组合物”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求下述专利申请的优先权和权益：提交于2013年9月18日题为“Laundry Care Composition Comprising Carboxylate Dye”的美国专利申请序列号61/879,185；提交于2013年9月18日题为“Laundry Care Composition Comprising Carboxylate Dye”的美国专利申请序列号61/879,209；提交于2013年9月18日题为“Laundry Care Composition Comprising Carboxylate Dye”的美国专利申请序列号61/879,223；和提交于2013年9月18日题为“Laundry Care Composition Comprising Carboxylate Dye”的美国专利申请序列号61/879,229；所述专利申请文件全部通过参考整体并入本文。

技术领域

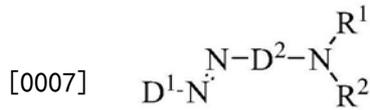
[0004] 本发明涉及包含羧酸盐染料的衣物洗涤护理组合物。所述衣物洗涤护理组合物可以是衣物洗涤剂组合物、诸如织物增强剂组合物或漂白添加剂组合物的衣物洗涤添加剂组合物。优选地，所述衣物洗涤护理组合物是衣物洗涤剂组合物。该组合物可以是固体（诸如粉末、片状物或条形物）或液体。该组合物可以是单位剂量的形式，诸如药包。适宜的单位剂量药包包括单隔室和多隔室药包。

背景技术

[0005] 随着纺织品基质老化，它们的颜色往往因暴露于光、空气、污垢和纤维的自然降解而褪色或变黄。为抵消这种不想要的效果，衣物洗涤剂制造商向其产品中加入了调色染料（shading dyes）。调色染料的目的通常是通过如下方式来抵消纺织品基质的褪色和变黄：向所洗涤的织物提供蓝-紫色调，降低变黄的视觉影响。在衣物洗涤护理组合物中，染料可受到与组合物中的衣物洗涤护理助剂相互作用的影响。这能导致染料性质（诸如沉积性质）的变化，这可能不能产生充分的织物调色，或者可导致随时间在织物（特别是尼龙织物）表面上产生不合意的累积。对提供包含下述调色染料的衣物洗涤护理组合物存在需求，该调色染料在尼龙织物上具有良好的沉积性能，并且在随后的洗衣过程中具有自尼龙织物上良好的移除性能，从而防止在尼龙织物上任何不期望的染料累积。此外，此类调色染料还应提供贮存期间衣物洗涤护理组合物中良好的稳定性。

发明内容

[0006] 本发明提供衣物洗涤护理组合物，其包含0.00001wt%至0.5wt%具有式I结构的噻吩偶氮羧酸盐染料：



式 I

[0008] 其中D¹是噻吩基团；

[0009] 其中D²是碳环亚苯基；

[0010] 其中与碳环亚苯基结合的式I中所示的两个氮原子彼此处于对位取代；

[0011] 其中R¹独立选自[(CH₂CR'H₀)_x(CH₂CR''H₀)_y((CH₂)_wNH)_zQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基或C₇₋₂₂芳基烷基；

[0012] 其中R²是[(CH₂CR'H₀)_{x'}(CH₂CR''H₀)_{y'}((CH₂)_{w'}NH)_{z'}Q]；

[0013] 其中x+y+x'+y'的总和在0-50范围内；

[0014] 其中x是0-50的整数；

[0015] 其中x'是0-50的整数；

[0016] 其中y是0-50的整数；

[0017] 其中y'是0-50的整数；

[0018] 其中w和w'是独立选自2和3的整数；

[0019] 其中z和z'是独立选自0和1的整数；

[0020] 其中R'和R''各自独立选自H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_a((CH₂)_bNH)_dQ、苯基和CH₂OR⁵；

[0021] 其中各R⁵独立选自C₁₋₁₆直链或支链烷基、C₆₋₁₄芳基和C₇₋₁₆芳基烷基；

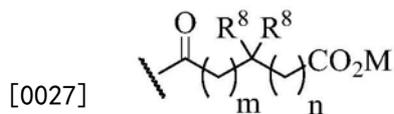
[0022] 其中各a为独立选自0-2的整数；

[0023] 其中各b为独立选自2-3的整数；

[0024] 其中各d为独立选自0-1的整数；

[0025] 其中各Q独立选自H和Y，优选全部Q基团是独立选择的Y基团；

[0026] 其中各Y是由式II表示的独立选择的有机基团，



式 II

[0028] 其中独立地对于各Y基团：

[0029] M是H或电荷平衡阳离子；

[0030] m是选自0-5的整数，优选为0、1、2或3，更优选为0或1；

[0031] n是选自0-5的整数，优选为0、1、2或3，更优选为0或1；

[0032] m+n之和在1-10范围内，优选为1、2或3，更优选为1或2；和

[0033] 各R⁸独立选自H、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烷基以及C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烯基；

[0034] 至少一个R⁸基团不是H；

[0035] 其中z+z'+d之和至少是1；

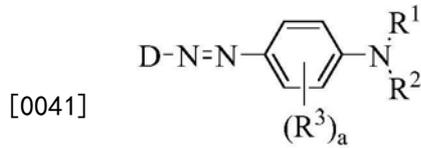
[0036] 其特征在于所述染料包含至少一个Q基团，该Q基团是Y且为下述任一：

[0037] (a) 与R¹基团中的氮原子结合，其中指数z是1；或

[0038] (b) 与 R^2 基团中的氮原子结合,其中指数 z' 是1;或

[0039] (c) 与 R' 或 R'' 基团中的氮原子结合,其中指数 d 是1。

[0040] 在另一方面,本发明提供了衣物洗涤护理组合物,其包括0.00001wt%-0.5wt%具有式I结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式 I

[0042] 其中各 R^3 独立选自烷基、烷氧基、芳氧基、亚磺酰氨基烷基、亚磺酰氨基芳基、酰胺烷基、酰胺二烷基、酰胺芳基、酰胺二芳基、卤素、硫代烷基和硫代芳基;

[0043] 其中指数 a 是0-4的整数,优选为0-2;

[0044] 其中 D 是芳基或杂芳基,条件是所述杂芳基不是噻吩;

[0045] 其中 R^1 独立选自:

[0046] (a) 未取代或取代的 C_1-C_{12} 烷基链,任选地,所述烷基链包括醚(C-O-C)键、酯键和/或酰胺键,任选地,所示烷基链被-Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH及其混合物取代;和

[0047] (b) $(CH_2CH_2O)_y((CH_2)_wNH)_zQ$;

[0048] 其中 R^2 是 $(CH_2CH_2O)_y$, $((CH_2)_wNH)_z$, Q' ;

[0049] 其中 y 和 y' 是独立选择的0-39的整数;

[0050] 其中 $y+y'$ 之和在3-35范围内,优选为3-30,优选为3-20,优选为3-10,优选为3-5;

[0051] 其中 w 和 w' 是独立选择的2和3的整数;

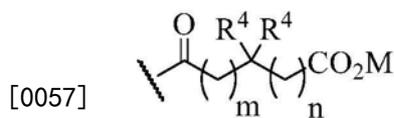
[0052] 其中 z 和 z' 是独立选择的0和1的整数;

[0053] 其中当 y 是0时, z 是1;且其中当 y' 是0时, z' 是1;

[0054] 其中 Q 和 Q' 独立选自H和Y;

[0055] 其中 Q 或 Q' 基团的至少一个为Y,优选地, Q 和 Q' 都是Y;

[0056] 其中Y是式II表示的有机基团:



式 II

[0058] 其中独立地对于各Y基团:

[0059] M是H或电荷平衡阳离子;

[0060] m 是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0061] n 是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0062] 且 $m+n$ 之和在1-10范围内,优选为1、2或3,更优选为1或2;

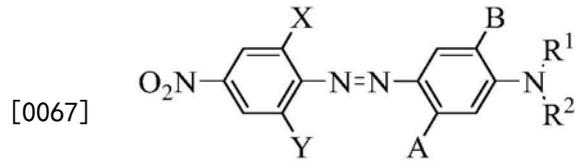
[0063] 各 R^4 独立选自H、 C_{3-18} 或 C_4-C_{18} 直链或支链烷基、 C_{3-18} 或 C_4-C_{18} 直链或支链烯基及其混合物;

[0064] 且其中至少一个 R^4 基团不是H;和

[0065] 优选地,其中全部 R^4 基团中的碳原子之和在 $0.4(y+y')$ - $3.0(y+y')$ 范围内,优选为

0.6(y+y') - 1.6(y+y')。

[0066] 在另外的方面,本发明提供了衣物洗涤护理组合物,其包含0.00001wt%-0.5wt%具有式III结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式 III

[0068] 其中X和Y独立选自-H、-Cl、-Br、-CN、-NO₂和-SO₂CH₃;

[0069] 其中A选自-H、-CH₃、-Cl和-NHCOR;

[0070] 其中R是C₁-C₈烷基;

[0071] 其中B选自-H、-OCH₃、-OC₂H₅和-Cl;

[0072] 其中R¹独立选自:

[0073] (a) 取代或未取代的C₁-C₁₂烷基链,其中所述烷基链任选包括醚(C-O-C)键、酯键和/或酰胺键,其中所述烷基链被-Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH及其混合物任选取代;和

[0074] (b) (CH₂CH₂O)_y((CH₂)_wNH)_zQ;

[0075] 其中R²是(CH₂CH₂O)_{y'}((CH₂)_{w'}NH)_{z'}Q' ;

[0076] 其中y和y' 是独立选择的0-39的整数;

[0077] 其中(y+y')之和在3-35范围内,优选为3-20,优选为3-10,优选为3-5;

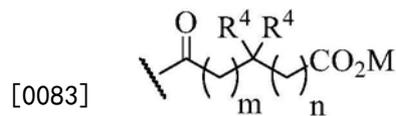
[0078] 其中w和w' 选自2和3;

[0079] 其中z和z' 选自0和1;

[0080] 其中当y是0时,z是1;其中当y' 是0时,z' 是1;

[0081] 其中Q和Q' 独立选自H和Y;且其中Q或Q' 基团中至少一个为Y,优选地,Q和Q' 都是Y;

[0082] 其中Y是式II表示的有机基团:



式 II

[0084] 其中独立地对于各Y基团:

[0085] M是H或电荷平衡阳离子;

[0086] m是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0087] n是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0088] m+n之和为1-10,优选为1、2或3,更优选为1或2;

[0089] 各R⁴独立选自H、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烷基、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烯基及其混合物;

[0090] 至少一个R⁴基团不是H,和

[0091] 优选地,全部R⁴基团中的碳原子之和在0.4(y+y')至≤3.0(y+y')范围内,优选为0.6(y+y') - 1.6(y+y')。

[0092] 在另一方面,本发明提供了衣物洗涤护理组合物,其包含0.00001wt%-0.5wt%具

有式IV结构的单-偶氮羧酸盐染料,



式 IV

[0094] 其中D¹是芳杂环基团;

[0095] 其中D²是杂芳基;

[0096] 其中R¹独立选自:

[0097] (a) 未取代或取代的C₁-C₁₂烷基链,任选地,所述烷基链包括醚(C-O-C)键、酯键和/或酰胺键,任选地,所述烷基链被-Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH及其混合物取代;和

[0098] (b) (CH₂CH₂O)_y((CH₂)_wNH)_zQ;

[0099] 其中R²是(CH₂CH₂O)_{y'}((CH₂)_{w'}NH)_{z'}Q' ;

[0100] 其中y和y' 是独立选择的0-39的整数;

[0101] 其中y+y' 之和在3-30范围内,优选为3-20,优选为3-10,优选为3-5;

[0102] 其中w和w' 选自2和3;

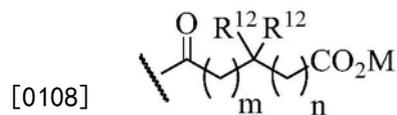
[0103] 其中z和z' 选自0和1;

[0104] 其中当y是0时,z是1;其中当y' 是0时,z' 是1;

[0105] 其中Q和Q' 独立选自H和Y;

[0106] 其中Q或Q' 基团中至少一个为Y,优选地,Q和Q' 都是Y;

[0107] 其中Y是式V表示的有机基团,



式 V

[0109] 其中独立地对于各Y基团:

[0110] M是H或电荷平衡阳离子;

[0111] m是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0112] n是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0113] m+n之和为1-10,优选为1、2或3,更优选为1或2;

[0114] 各R¹²独立选自H、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烷基、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烯基,及其混合物,

[0115] 至少一个R¹²基团不是H,和

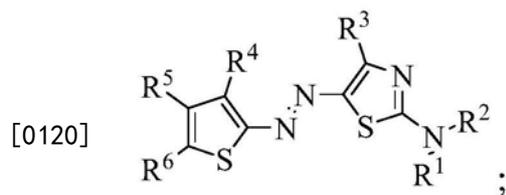
[0116] 优选地,全部R¹²基团中的碳原子之和在0.4(y+y')至3.0(y+y')范围内,优选为0.6(y+y')至1.6(y+y')。

[0117] 此外,对于具有式IV结构的单-偶氮羧酸盐染料:

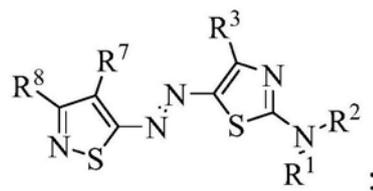


式 IV

[0119] D¹和D²可独立选自噻吩、噻唑、异噻唑、噻二唑和吡啶基,和/或所述单-偶氮羧酸盐染料可选自:

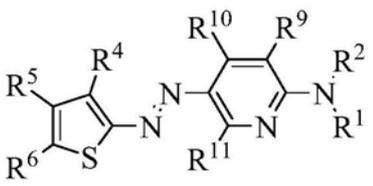


式 VI



式 VII

[0121]



式 VIII

[0122] 及其混合物,

[0123] 其中R³选自酰胺、C₁-C₈烷基、杂芳基和芳基,优选NHC(O)CH₃、苯基和噻吩基;

[0124] 其中R⁴选自CN、NO₂、烷氧基、羧酸酯、烷基磺酰和芳基磺酰,优选CN;

[0125] 其中R⁵选自F、Cl、Br、CN、NO₂、烷氧基、苯基、苄基、胺、烷基以及羧酸酯,优选甲基和乙基;

[0126] 其中R⁶选自H、CN、NO₂、烷氧基、烷基磺酰、芳基磺酰和羧酸酯;

[0127] 其中R⁷选自CN、SCN、F、Cl和Br,优选CN;

[0128] 其中R⁸选自C₁-C₈烷基、杂芳基和芳基,优选噻吩基和苯基;

[0129] 其中R⁹选自CN、NH₂C(O)、NO₂和乙酰基,优选CN;

[0130] 其中R¹⁰选自C₁-C₈烷基,优选甲基和乙基;

[0131] 其中R¹¹是酰胺,优选NHC(O)CH₃。

[0132] 发明详述

[0133] 定义:

[0134] 如本文所用的,术语“烷氧基”意图包含C₁-C₈烷氧基和具有诸如环氧丁烷、环氧缩水甘油醇、环氧乙烷或环氧丙烷的重复单元的多元醇的烷氧基衍生物。

[0135] 如本文所用的,除非另外表明,术语“烷基”和“烷基封端的”意图包含C₁-C₁₈烷基,并且在一方面,包含C₁-C₆烷基。

[0136] 如本文所用的,除非另外表明,术语“芳基”意图包含C₃-C₁₂芳基。

[0137] 如本文所用的,除非另外表明,术语“芳基烷基”意图包含C₁-C₁₈烷基,并且在

方面,包含C₁-C₆烷基。

[0138] 术语“环氧乙烷”、“环氧丙烷”和“环氧丁烷”在本文中可分别显示为其典型名称“EO”、“PO”和“BO”。

[0139] 如本文所用的,术语“衣物洗涤护理组合物”包含,除非另外表明,粒状、粉末、液体、凝胶、糊状、单位剂量、条形和/或片状的洗涤剂 and/或织物处理组合物,包括但不限于用于洗涤织物的产品、织物软化组合物、织物增强组合物、织物增艳组合物和用于织物护理和保养的其它产品及其组合。这样的组合物可为在洗涤步骤之前使用的预处理组合物或可为在漂洗时添加的组合物,以及清洁助剂,诸如,漂白添加剂和/或“污垢粘附”或预处理组合物,或带有基质的产品,诸如,干衣剂添加片。

[0140] 如本文所用的,术语“洗涤剂组合物”是衣物洗涤护理组合物的一个子类,并且包含清洁组合物,其包括但不限于洗涤织物的产品。这样的组合物可以是在洗涤步骤之前使用的预处理组合物或可为在漂洗时添加的组合物,以及清洁助剂,诸如,漂白添加剂和“污垢粘附”或预处理型。

[0141] 如本文所用的,“纤维素基质”意图包含任何包括至少大部分重量的纤维素的基质。纤维素可见于木、棉、亚麻、黄麻和大麻中。纤维素基质可为粉末、纤维、纸浆和由粉末、纤维和纸浆形成的制品的形式。纤维素纤维没有限制地包括棉、粘胶(再生纤维)、醋酸酯(醋酸纤维素)、三醋酸酯(三醋酸纤维素)及其混合物。由纤维素纤维形成的制品包括纺织品制品,诸如织物。由纸浆形成的制品包括纸。

[0142] 如本文所用的,术语“最大消光系数”意图描述在400纳米到750纳米范围内的最大吸收波长(在本文中也称为最大波长)下的摩尔消光系数。

[0143] 如本文所用的,噻吩偶氮羧酸盐染料的“平均分子量”报告为通过其分子重量分布测定的平均摩尔重量:由于其生产工艺,本文所公开的噻吩偶氮羧酸盐染料在其聚合物部分中可含有重复单元分布。

[0144] 在本申请的检测方法部分中公开的检测方法应用于测定申请人的发明的各个参数值。

[0145] 如本文所用的,诸如“一个”和“一种”的冠词在权利要求中使用时,其应被理解为表示一个或多个所要求或描述的事物。

[0146] 如本文所用的,术语“包含”和“包括”表示非限制性的。

[0147] 如本文所用的,术语“固体”包含颗粒、粉末、条形和片状产品形式。

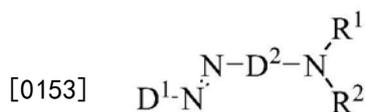
[0148] 如本文所用的,术语“流体”包含液体、凝胶、糊状和气体产品形式。

[0149] 除非另外标明,所有组分或组合物含量涉及该组分或组合物的活性部分,并且不包含杂质,例如,可能存在于这些组分或组合物的市售来源中的残留溶剂或副产物。

[0150] 除非另外表明,所有百分数和比例以重量计算。除非另外表明,所有百分数和比例基于总组合物计算。

[0151] 羧酸盐染料:

[0152] 合适的染料是具有式I结构的噻吩偶氮羧酸盐染料:



式 I

[0154] 其中D¹是噻吩基团；

[0155] 其中D²是碳环亚苯基；

[0156] 其中与碳环亚苯基结合的式I中所示的两个氮原子彼此处于对位取代；

[0157] 其中R¹独立选自[(CH₂CR'H)_x(CH₂CR''HO)_y((CH₂)_wNH)_zQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基或C₇₋₂₂芳基烷基；

[0158] 其中R²是[(CH₂CR'H)_{x'}(CH₂CR''HO)_{y'}((CH₂)_{w'}NH)_{z'}Q]；

[0159] 其中x+y+x'+y'的总和在0-50范围内；

[0160] 其中x是0-50的整数；

[0161] 其中x'是0-50的整数；

[0162] 其中y是0-50的整数；

[0163] 其中y'是0-50的整数；

[0164] 其中w和w'是独立选自2和3的整数；

[0165] 其中z和z'是独立选自0和1的整数；

[0166] 其中R'和R''各自独立选自H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_a((CH₂)_bNH)_dQ、苯基和CH₂OR⁵；

[0167] 其中各R⁵独立选自C₁₋₁₆直链或支链烷基、C₆₋₁₄芳基和C₇₋₁₆芳基烷基；

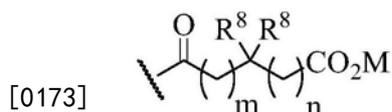
[0168] 其中各a为独立选自0-2的整数；

[0169] 其中各b为独立选自2-3的整数；

[0170] 其中各d为独立选自0-1的整数；

[0171] 其中各Q独立选自H和Y，优选全部Q基团是独立选择的Y基团；

[0172] 其中各Y为式II表示的独立选择的有机基团：



式 II

[0174] 其中独立地对于各Y基团：

[0175] M是H或电荷平衡阳离子；

[0176] m是选自0-5的整数，优选为0、1、2或3，更优选为0或1；

[0177] n是选自0-5的整数，优选为0、1、2或3，更优选为0或1；

[0178] m+n之和在1-10范围内，优选为1、2或3，更优选为1或2；和

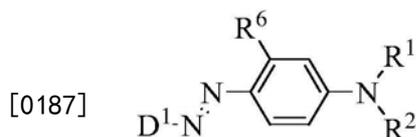
[0179] 各R⁸独立选自H、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烷基以及C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烯基；

[0180] 至少一个R⁸基团不是H；

[0181] 其中z+z'+d之和至少是1；

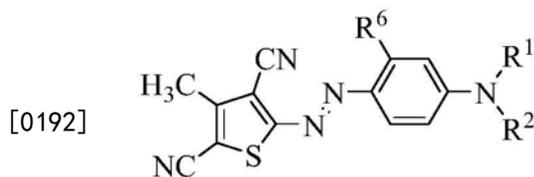
[0182] 其特征在于所述染料包含至少一个Q基团，该Q基团是Y且为下述任一：

- [0183] (a) 与 R^1 基团中的氮原子结合,其中指数 z 是1;或
 [0184] (b) 与 R^2 基团中的氮原子结合,其中指数 z' 是1;或
 [0185] (c) 与 R' 或 R'' 基团中的氮原子结合,其中指数 d 是1。
 [0186] 合适的噻吩偶氮羧酸盐染料具有式III的结构:



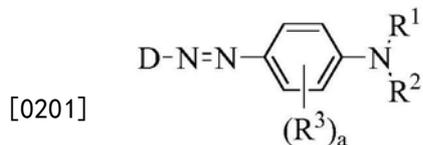
式 III

- [0188] 其中 D^1 是噻吩基团;
 [0189] 其中 R^6 选自H和 C_1-C_4 烷基;
 [0190] 其中 R^1 和 R^2 如权利要求1所定义。
 [0191] 合适的噻吩偶氮羧酸盐染料具有式IV的结构:



式 IV

- [0193] 其中 R^6 选自H和甲基;
 [0194] 其中 R^1 和 R^2 如权利要求1所定义,其中各 m 独立选自0-3,且其中各 n 独立选自0-3。
 [0195] 合适的噻吩偶氮羧酸盐染料具有根据式IV的结构,其中其中 R^1 是 $[(CH_2CH_2O)_y(CH_2)_wNHQ]$;
 [0196] 其中 R^2 是 $[(CH_2CH_2O)_y, (CH_2)_w, NHQ]$;
 [0197] 其中 m 是0或1;
 [0198] 其中 n 是0或1;
 [0199] 其中 $m+n$ 之和为1或2;且其中当 $y+y'$ 之和为至少10时,则优选全部 R^8 基团中的碳原子之和大于 $0.4(y+y')$,更优选大于 $0.6(y+y')$,更优选小于 $3.0(y+y')$,优选小于 $2.0(y+y')$,更优选小于 $1.8(y+y')$,且最优选小于 $1.6(y+y')$ 。
 [0200] 其他合适的染料是具有式I结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式 I

- [0202] 其中各 R^3 独立选自烷基、烷氧基、芳氧基、亚磺酰氨基烷基、亚磺酰氨基芳基、酰胺烷基、酰胺二烷基、酰胺芳基、酰胺二芳基、卤素、硫代烷基和硫代芳基;
 [0203] 其中指数 a 是0-4的整数,优选为0-2;
 [0204] 其中 D 是芳基或杂芳基,条件是所述杂芳基不是噻吩;
 [0205] 其中 R^1 独立选自:

[0206] (a) 未取代或取代的 C_1 - C_{12} 烷基链, 任选地, 所述烷基链包括醚(C-O-C)、酯键和/或酰胺键, 任选地, 所述烷基链被-Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH及其混合物取代; 和

[0207] (b) $(CH_2CH_2O)_y((CH_2)_wNH)_zQ$;

[0208] 其中 R^2 是 $(CH_2CH_2O)_y$ 、 $((CH_2)_wNH)_z$ 、 Q' ;

[0209] 其中 y 和 y' 是独立选择的0-39的整数;

[0210] 其中 $y+y'$ 之和在3-35范围内, 优选为3-30, 优选为3-20, 优选为3-10, 优选为3-5;

[0211] 其中 w 和 w' 是独立选择的2和3的整数;

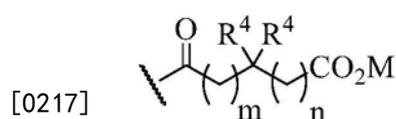
[0212] 其中 z 和 z' 是独立选择的0和1的整数;

[0213] 其中当 y 是0时, z 是1; 且其中当 y' 是0时, z' 是1;

[0214] 其中 Q 和 Q' 独立选自H和Y;

[0215] 其中 Q 或 Q' 基团中至少一个为Y, 优选地, Q 和 Q' 都是Y;

[0216] 其中Y是式II表示的有机基团:



式 II

[0218] 其中独立地对于各Y基团:

[0219] M是H或电荷平衡阳离子;

[0220] m是0-5, 优选为0、1、2或3, 更优选为0或1;

[0221] n是0-5, 优选为0、1、2或3, 更优选为0或1;

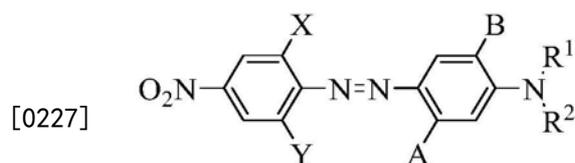
[0222] 且 $m+n$ 之和在1-10范围内, 优选为1、2或3, 更优选为1或2;

[0223] 各 R^4 独立选自H、 C_3 - C_{18} 或 C_4 - C_{18} 直链或支链烷基、 C_3 - C_{18} 或 C_4 - C_{18} 直链或支链烯基及其混合物;

[0224] 且其中至少一个 R^4 基团不是H; 和

[0225] 优选地, 全部 R^4 基团中的碳原子之和在 $0.4(y+y')$ 至 $3.0(y+y')$ 范围内, 优选在 $0.6(y+y')$ 至 $1.6(y+y')$ 范围内。

[0226] 其他合适的染料包括具有式III结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式 III

[0228] 其中X和Y独立选自-H、-Cl、-Br、-CN、-NO₂和-SO₂CH₃;

[0229] 其中A选自-H、-CH₃、-Cl和-NHCOR,

[0230] 其中R是 C_1 - C_8 烷基;

[0231] 其中B选自-H、-OCH₃、-OC₂H₅和-Cl;

[0232] 其中 R^1 独立选自:

[0233] (a) 取代或未取代的 C_1 - C_{12} 烷基链, 其中所述烷基链任选包括醚(C-O-C)、酯键和/或酰胺键, 其中所述烷基链被-Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH及其混合物任选取代; 和

[0234] (b) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y ((\text{CH}_2)_w \text{NH})_z \text{Q}$;

[0235] 其中 R^2 是 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y ((\text{CH}_2)_w \text{NH})_z \text{Q}'$;

[0236] 其中 y 和 y' 是独立选择的 0-39 的整数;

[0237] 其中 $(y+y')$ 之和在 3-35 范围内, 优选为 3-20, 优选为 3-10, 优选为 3-5;

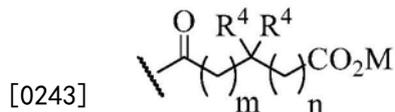
[0238] 其中 w 和 w' 选自 2 和 3;

[0239] 其中 z 和 z' 选自 0 和 1;

[0240] 其中当 y 是 0 时, z 是 1; 其中当 y' 是 0 时, z' 是 1;

[0241] 其中 Q 和 Q' 独立选自 H 和 Y; 且其中 Q 或 Q' 基团中至少一个为 Y, 优选地, Q 和 Q' 都是 Y;

[0242] 其中 Y 是式 II 表示的有机基团:



式 II

[0244] 其中独立地对于各 Y 基团:

[0245] M 是 H 或电荷平衡阳离子;

[0246] m 是 0-5, 优选为 0、1、2 或 3, 更优选为 0 或 1;

[0247] n 是 0-5, 优选为 0、1、2 或 3, 更优选为 0 或 1;

[0248] $m+n$ 之和为 1-10, 优选为 1、2 或 3, 更优选为 1 或 2;

[0249] 各 R^4 独立选自 H、 C_{3-18} 或 C_4-C_{18} 直链或支链烷基、 C_{3-18} 或 C_4-C_{18} 直链或支链烯基及其混合物;

[0250] 至少一个 R^4 基团不是 H, 和

[0251] 优选地, 全部 R^4 基团中的碳原子之和在 $0.4(y+y')$ 至 $\leq 3.0(y+y')$ 范围内, 优选在 $0.6(y+y')$ 至 $1.6(y+y')$ 范围内。

[0252] 其他合适的染料包括具有式 IV 结构的单-偶氮羧酸盐染料:



式 IV

[0254] 其中 D^1 是芳杂环基团;

[0255] 其中 D^2 是杂芳基;

[0256] 其中 R^1 独立选自:

[0257] (a) 未取代或取代的 C_1-C_{12} 烷基链, 任选地, 所述烷基链包括醚 (C-O-C)、酯键和/或酰胺键, 任选地, 所述烷基链被 -Cl、-Br、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-OH 及其混合物取代; 和

[0258] (b) $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y ((\text{CH}_2)_w \text{NH})_z \text{Q}$;

[0259] 其中 R^2 是 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y ((\text{CH}_2)_w \text{NH})_z \text{Q}'$;

[0260] 其中 y 和 y' 是独立选择的 0-39 的整数;

[0261] 其中 $y+y'$ 之和在 3-30 范围内, 优选为 3-20, 优选为 3-10, 优选为 3-5;

[0262] 其中 w 和 w' 选自 2 和 3;

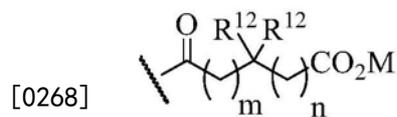
[0263] 其中 z 和 z' 选自 0 和 1;

[0264] 其中当y是0时,z是1;其中当y'是0时,z'是1;

[0265] 其中Q和Q'独立选自H和Y;

[0266] 其中Q或Q'基团中至少一个为Y,优选地,Q和Q'都是Y;

[0267] 其中Y是式V表示的有机基团,



式 V

[0269] 其中独立地对于各Y基团:

[0270] M是H或电荷平衡阳离子;

[0271] m是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0272] n是0-5,优选为0、1、2或3,更优选为0或1;

[0273] m+n之和为1-10,优选为1、2或3,更优选为1或2;

[0274] 各R¹²独立选自H、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烷基、C₃₋₁₈或C₄₋₁₈直链或支链烯基,及其混合物,

[0275] 至少一个R¹²基团不是H,和

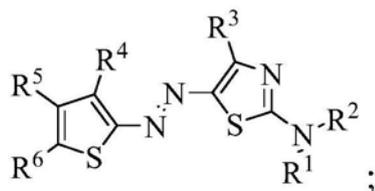
[0276] 优选地,全部R¹²基团中的碳原子之和在0.4(y+y')至3.0(y+y')范围内,优选0.6(y+y')至1.6(y+y')范围内。

[0277] 此外,对于具有式IV结构的单-偶氮羧酸盐染料:

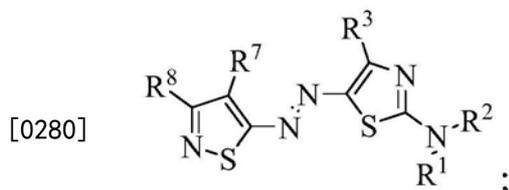


式 IV

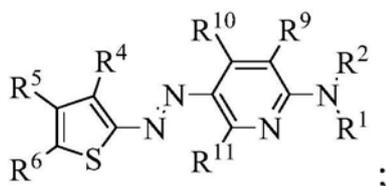
[0279] D¹和D²可独立选自噻吩、噻唑、异噻唑、噻二唑和吡啶基,和/或所述单-偶氮羧酸盐染料可选自:



式 VI



式 VII



式 VIII

[0281] 及其混合物,

[0282] 其中R³选自酰胺、C₁-C₈烷基、杂芳基和芳基,优选NHC(O)CH₃、苯基和噻吩基;

[0283] 其中R⁴选自CN、NO₂、烷氧基、羧酸酯、烷基磺酰和芳基磺酰,优选CN;

[0284] 其中R⁵选自F、Cl、Br、CN、NO₂、烷氧基、苯基、苄基、胺、烷基以及羧酸酯,优选甲基和乙基;

[0285] 其中R⁶选自H、CN、NO₂、烷氧基、烷基磺酰、芳基磺酰和羧酸酯;

[0286] 其中R⁷选自CN、SCN、F、Cl和Br,优选CN;

[0287] 其中R⁸选自C₁-C₈烷基、杂芳基和芳基,优选噻吩基和苯基;

[0288] 其中R⁹选自CN、NH₂C(O)、NO₂和乙酰基,优选CN;

[0289] 其中R¹⁰选自C₁-C₈烷基,优选甲基和乙基;

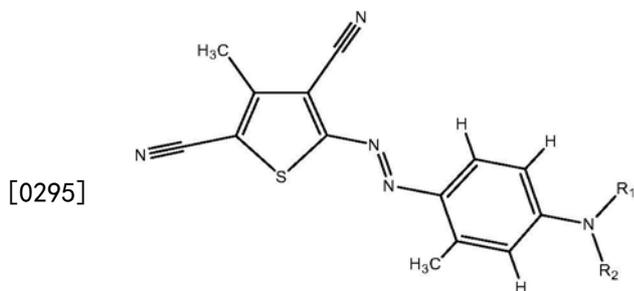
[0290] 其中R¹¹是酰胺,优选NHC(O)CH₃。

[0291] 衣物洗涤护理成分:所述组合物可任选包括其他衣物洗涤护理成分。合适的衣服护理成分例如可以促进或增强清洁性能,例如可以促进或增强软化或增艳性能(freshening performance),或者改变组合物的美观,如借助香料、着色剂、非织物染色染料等的情况。

[0292] 合适的衣物洗涤护理成分包括但不限于表面活性剂、洗涤助剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化材料、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预先形成的过酸、聚合分散剂、粘土去除/抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、调色染料、香料、香料递送系统、结构塑化剂、织物软化剂、载体、助水溶剂、加工助剂、溶剂、其它染料和/或颜料,上述中的一些在下文中更详细地讨论。

[0293] 其它织物调色剂 (hueing agents): 尽管可能不优选添加除羧酸盐染料织物外的其它织物调色染料, 但所述组合物可包含一种或多种其它织物调色剂。合适的织物调色剂包括染料、染料-粘土轭合物和颜料。合适的染料包括与沉积到合成纺织品诸如聚酯和/或尼龙上相比更多地沉积在棉纺织品上的那些。其它合适的染料包括与棉相比更多地沉积在合成纤维诸如聚酯和/或尼龙上的那些。合适的染料包括小分子染料和聚合染料。合适的小分子染料包括选自落入以下颜色索引 (C.I.) 分类中的染料的小分子染料: 直接蓝、直接红、直接紫、酸性蓝、酸性红、酸性紫、碱性蓝、碱性紫和碱性红, 或其混合物。小分子染料的例子包括选自以下颜色索引 (Society of Dyers and Colourists (染整暨色彩师协会), Bradford, UK) 号的那些: 直接紫9、直接紫35、直接紫48、直接紫51、直接紫66、直接紫99、直接蓝1、直接蓝71、直接蓝80、直接蓝279、酸性红17、酸性红73、酸性红88、酸性红150、酸性紫15、酸性紫17、酸性紫24、酸性紫43、酸性红52、酸性紫49、酸性紫50、酸性蓝15、酸性蓝17、酸性蓝25、酸性蓝29、酸性蓝40、酸性蓝45、酸性蓝75、酸性蓝80、酸性蓝83、酸性蓝90和酸性蓝113、酸性黑1、碱性紫1、碱性紫3、碱性紫4、碱性紫10、碱性紫35、碱性蓝3、碱性蓝16、碱性蓝22、碱性蓝47、碱性蓝66、碱性蓝75、碱性蓝159, 选自以下颜色索引 (Society of Dyers and Colourists (染色工作者协会), Bradford, UK) 号的小分子染料: 酸性紫17、酸性紫43、酸性红52、酸性红73、酸性红88、酸性红150、酸性蓝25、酸性蓝29、酸性蓝45、酸性蓝113、酸性黑1、直接蓝1、直接蓝71。可优选直接紫小分子染料。可优选选自以下的染料: 酸性紫17、直接蓝71、直接紫51、直接蓝1、酸性红88、酸性红150、酸性蓝29、酸性蓝113及其混合物。

[0294] 合适的聚合染料包括选自以下的聚合染料: 包含共价结合的发色团的聚合物 (染料-聚合物轭合物) 和具有共聚到聚合物主链中的发色团的聚合物, 及其混合物, 以及选自以下的聚合染料: 以 **Liquitint®** 名称售卖的织物-直接着色剂 (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA), 由至少一种活性染料与选自以下的聚合物形成的染料-聚合物轭合物: 包括选自羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分及其混合物的部分的聚合物。在仍然另一方面, 合适的聚合染料包括选自以下的聚合染料: **Liquitint®** (Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA) 紫CT, 与活性蓝、活性紫或活性红染料轭合的羧甲基纤维素 (CMC), 诸如, 由 Megazyme, Wicklow, Ireland 以产品名 AZO-CM-CELLULOSE、产品编码 S-ACMC 售卖的与 C.I. 活性蓝19 轭合的 CMC, 烷氧基化三苯基-甲烷聚合着色剂, 烷氧基化噻吩聚合着色剂, 及其混合物。优选的其它调色染料包括可见于 WO 08/87497 A1 中的增白剂。这些增白剂可表征为以下结构 (IV):



(IV)

[0296] 其中 R^1 和 R^2 可独立选自 a) $[(CH_2CR'HO)_x (CH_2CR''HO)_yH]$, 其中 R' 选自 H、 CH_3 、 CH_2O

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 R' 选自 H 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 $x+y \leq 5$;其中 $y \geq 1$;和其中 $z=0 \sim 5$;

[0297] b) $\text{R}^1 = \text{烷基}$ 、 芳基 或 芳基烷基 ,且 $\text{R}^2 = [(\text{CH}_2\text{CR}'\text{HO})_x(\text{CH}_2\text{CR}''\text{HO})_y\text{H}]$

[0298] 其中 R' 选自 H 、 CH_3 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 R'' 选自 H 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 $x+y \leq 10$;其中 $y \geq 1$;和其中 $z=0 \sim 5$;

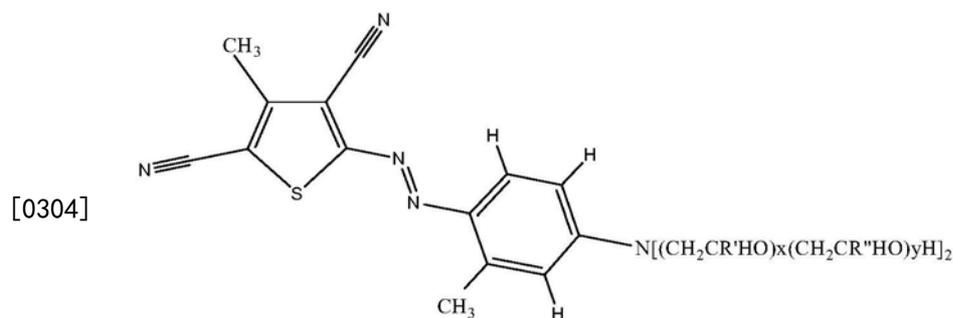
[0299] c) $\text{R}^1 = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_3)\text{CH}_2\text{OR}_4]$ 和 $\text{R}^2 = [\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_3)\text{CH}_2\text{OR}_4]$

[0300] 其中 R_3 选自 H 、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;和其中 $z=0 \sim 10$;

[0301] 其中 R_4 选自 $(\text{C}_1 - \text{C}_{16})$ 烷基、 芳基 及其混合物;和

[0302] d) 其中 R^1 和 R^2 可独立选自随后与1~10个环氧烷单元加成的氧化苯乙烯、缩水甘油基甲醚、异丁基缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、叔-丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物。

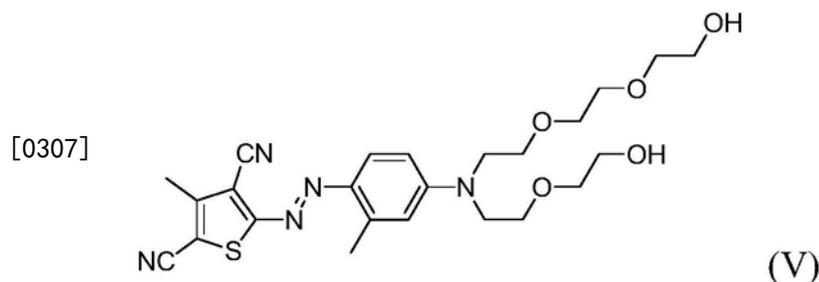
[0303] 可加入到本发明组合物中的优选的其它织物调色剂可表征为以下结构(IV):



(IV)

[0305] 其中 R' 选自 H 、 CH_3 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 R'' 选自 H 、 $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ 及其混合物;其中 $x+y \leq 5$;其中 $y \geq 1$;和其中 $z=0 \sim 5$ 。

[0306] 进一步优选的其它调色染料可表征为以下结构(V):



(V)

[0308] 该染料通常是具有平均3~10个EO基团的化合物的混合物,优选每分子5个EO基团。

[0309] 另外的其它调色染料在USPN 2008 34511 A1 (Unilever) 中描述的那些。优选的试剂是“溶剂紫13”。

[0310] 合适的染料粘土混合物包括选自以下的染料粘土混合物:至少一种阳离子/碱性染料和蒙脱石粘土及其混合物。在另一方面,合适的染料粘土混合物包括选自以下的染料粘土混合物:选自以下的一种阳离子/碱性染料:C.I.碱性黄1~108、C.I.碱性橙1~69、C.I.碱性红1~118、C.I.碱性紫1~51、C.I.碱性蓝1~164、C.I.碱性绿1~14、C.I.碱性棕1~23、C.I.碱性黑1~11,和选自以下的粘土:微晶高岭石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土及

其混合物。在仍然另一方面,合适的染料粘土赭合物包括选自以下的染料粘土赭合物:微晶高岭石碱性蓝B7C.I.42595赭合物、微晶高岭石碱性蓝B9C.I.52015赭合物、微晶高岭石碱性紫V3C.I.42555赭合物、微晶高岭石碱性绿G1C.I.42040赭合物、微晶高岭石碱性红R1C.I.45160赭合物、微晶高岭石C.I.碱性黑2赭合物、锂蒙脱石碱性蓝B7C.I.42595赭合物、锂蒙脱石碱性蓝B9C.I.52015赭合物、锂蒙脱石碱性紫V3C.I.42555赭合物、锂蒙脱石碱性绿G1C.I.42040赭合物、锂蒙脱石碱性红R1C.I.45160赭合物、锂蒙脱石C.I.碱性黑2赭合物、皂石碱性蓝B7C.I.42595赭合物、皂石碱性蓝B9C.I.52015赭合物、皂石碱性紫V3C.I.42555赭合物、皂石碱性绿G1C.I.42040赭合物、皂石碱性红R1C.I.45160赭合物、皂石C.I.碱性黑2赭合物,及其混合物。

[0311] 合适的颜料包括选自以下的颜料:黄烷士酮、阴丹酮、包含1~4个氯原子的氯化阴丹酮、皮葱酮、二氯皮葱酮、一溴二氯皮葱酮、二溴二氯皮葱酮、四溴皮葱酮、苝-3,4,9,10-四甲酸二酰亚胺(其中酰亚胺基团可为未取代的或被C₁-C₃-烷基或苯基或杂环基取代,且其中苯基和杂环基还可另外载有不会赋予水溶性的取代基)、葱啉甲酰胺、葱酮紫、异葱酮紫、二噁嗪颜料、每分子可包含至多2个氯原子的酞菁铜、多氯酞菁铜或每分子可包含至多14个溴原子的多溴酞菁铜,及其混合物。特别优选的是颜料蓝15~20,尤其是颜料蓝15和/或16。其它合适的颜料包括选自以下的那些:群青蓝(C.I.颜料蓝29)、群青紫(C.I.颜料紫15)及其混合物。合适的调色剂在US 7,208,459 B2中更详细地描述。

[0312] 包封物(encapsulate):所述组合物可包括包封物。在一个方面,包封物包括芯、具有内外表面的壳,所述壳包封所述芯。芯可包含任何衣物洗涤护理成分,尽管通常芯可包含选自以下的材料:香料;增白剂;染料;驱虫剂;硅酮;蜡;香味剂;维生素;织物软化剂;皮肤护理剂,在一个方面,石蜡;酶;抗菌剂;漂白剂;感受剂(sensates);及其混合物;且所述壳可包括选自以下的材料:聚乙烯;聚酰胺;聚乙烯醇,任选地包括其它共聚单体;聚苯乙烯;聚异戊二烯;聚碳酸酯;聚酯;聚丙烯酸酯;氨基塑料,在一个方面所述氨基塑料可包括聚脲、聚氨酯和/或聚脲氨酯(polyureaurethane),在一个方面所述聚脲可包括聚羟甲脲和/或三聚氰胺甲醛;聚烯烃;多糖,在一个方面所述多糖可包括藻酸盐和/或壳聚糖;明胶;虫漆;环氧树脂;乙烯基聚合物;不溶于水的无机物;硅酮;及其混合物。优选的包封物包括香料。优选的包封物包括可包含三聚氰胺甲醛和/或经交联的三聚氰胺甲醛的壳。

[0313] 优选的包封物包括芯材料和壳,公开了至少部分围绕所述芯材料的壳。至少75%、85%或者甚至90%的所述包封物可具有0.2MPa~10MPa的断裂强度和0%~20%或者甚至小于10%或5%的有益试剂泄露(基于全部初始包封的有益试剂)。优选的是如下包封物:其中至少75%、85%或者甚至90%的所述包封物可具有(i)1微米~80微米、5微米~60微米、10微米~50微米或者甚至15微米~40微米的粒径,和/或(ii)至少75%、85%或者甚至90%的所述包封物可具有30nm~250nm、80nm~180nm或者甚至100nm~160nm的颗粒壁厚。甲醛清除剂可与包封物一起采用,例如在胶囊浆料中和/或在将包封物添加到此类组合物之前、之中或之后添加到该组合物中。合适的胶囊可通过以下的教导制成:USPA 2008/0305982A1;和/或USPA 2009/0247449A1。或者可选地,合适的胶囊可购自Appleton, Wisconsin USA的Appleton Papers Inc.。

[0314] 在一个优选方面,优选除包封物之外,所述组合物可包括沉积助剂。优选的沉积助剂选自阳离子和非离子聚合物。合适的聚合物包括阳离子淀粉、阳离子羟乙基纤维素、聚乙

烯甲醛、槐豆胶、甘露聚糖、木葡聚糖、罗望子果胶、聚对苯二甲酸乙二醇酯和任选具有选自丙烯酸和丙烯酰胺的一种或多种单体的包含甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的聚合物。

[0315] 优选地,所述组合物包括D[4,3]平均粒度为约0.1微米至约200微米的香料微胶囊。

[0316] 香料:优选的本发明组合物包括香料。通常所述组合物含有包含一种或多种选自W008/87497中所述者的香料原材料的香料。然而,可使用任何可用于衣物洗涤护理组合物中的香料。将香料加入到本发明组合物中的优选方法为经由包括水溶性羟基化合物或三聚氰胺-甲醛或改性聚乙烯醇的包封香料粒子。在一个方面,所述包封物包括(a)至少部分水溶性的固体基质,其包括一种或多种水溶性羟基化合物,优选淀粉;和(b)被该固体基质包封的香料油。在另一方面,所述香料可与聚胺(优选聚乙烯亚胺)预先复合以形成席夫(Schiff)碱。

[0317] 聚合物:所述组合物可包括一种或多种聚合物。例子是任选改性的羧甲基纤维素、聚(乙烯-吡咯烷酮)、聚(乙二醇)、聚(乙醇醇)、聚(乙烯吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯咪唑)、聚羧酸酯(诸如,聚丙烯酸酯)、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

[0318] 所述组合物可包括一种或多种两亲性清洁聚合物,诸如,具有以下通式结构的化合物:二((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-二((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)或其硫酸化或磺化变体,其中n=20~30和x=3~8。在一个方面,该聚合物被硫酸化或磺化以提供两性离子污垢悬浮聚合物。

[0319] 所述组合物优选包括两亲性烷氧基化油污清洁(grease cleaning)聚合物,其具有平衡的亲水性和疏水性从而使其能从织物和表面上去除油污颗粒。优选的两亲性烷氧基化油污清洁聚合物包括芯结构和多个附着到该芯结构上的烷氧基化物基团。这些可包括烷氧基化聚烯烃亚胺,优选具有聚环氧乙烷内嵌段和环氧丙烷外嵌段。通常这些可以0.005~10wt%、通常为0.5~8wt%的量加入到本发明组合物中。

[0320] 烷氧基化聚羧酸酯(诸如从聚丙烯酸酯制成的那些)可在本文中使用以提供额外的油污去除性能。这样的材料在W0 91/08281和PCT 90/01815描述。在化学上,这些材料包括每7~8个丙烯酸酯单元上具有一个乙氧基侧链的聚丙烯酸酯。侧链具有式-(CH₂CH₂O)_m(CH₂)_nCH₃,其中m是2~3,且n是6~12。该侧链与聚丙烯酸酯“主链”成酯连接以提供“梳式”聚合物型结构。分子量可变,但通常在约2000~约50,000范围内。这样的烷氧基化聚羧酸酯可占本文组合物的约0.05wt%到约10wt%。

[0321] 助表面活性剂和其它助剂成分的混合物可特别适合与两亲性接枝共聚物一起使用。优选的两亲性接枝共聚物包括(i)聚乙二醇主链;和(ii)和至少一个选自聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇及其混合物的侧链部分。优选的两亲性接枝共聚物是BASF供应的Sokalan HP22。合适的聚合物包括无规接枝共聚物,优选具有聚环氧乙烷主链和多个聚醋酸乙烯酯侧链的聚醋酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物。所述聚环氧乙烷主链的分子量优选为约6000,聚环氧乙烷与聚醋酸乙烯酯的重量比为约40~60,且每50个环氧乙烷单元不超过1个接枝点。通常这些可以0.005~10wt%、更通常为0.05~8wt%的量加入到本发明组合物中。优选地,所述组合物包括一种或多种羧酸酯聚合物,诸如,马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面,所述羧酸酯聚合物是分子量为4,000Da~9,000Da或6,000Da~9,000Da的聚丙烯酸酯均聚物。通常这些以0.005~10wt%或0.05~8wt%的量加入

本发明组合物中。

[0322] 优选地,所述组合物包括一种或多种去污(soil release)聚合物。例子包括具有由下式(VI)、(VII)或(VIII)之一定义的结构去污聚合物:

[0323] (VI) - [(OCHR¹-CHR²)_a-O-OC-Ar-CO-]_d

[0324] (VII) - [(OCHR³-CHR⁴)_b-O-OC-sAr-CO-]_e

[0325] (VIII) - [(OCHR⁵-CHR⁶)_c-OR⁷]_f

[0326] 其中:

[0327] a、b和c为1~200;

[0328] d、e和f为1~50;

[0329] Ar是1,4-取代的亚苯基;

[0330] sAr是在5-位上由SO₃Me取代的1,3-取代的亚苯基;

[0331] Me是Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、单-烷基铵、二-烷基铵、三-烷基铵或四烷基铵,其中所述烷基是C₁-C₁₈烷基或C₂-C₁₀羟烷基或其混合物;

[0332] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶独立选自H或C₁-C₁₈正-或异-烷基;和

[0333] R⁷是直链或支链的C₁-C₁₈烷基或直链或支链的C₂-C₃₀烯基,或具有5~9个碳原子的环烷基,或C₈-C₃₀芳基或C₆-C₃₀芳基烷基。

[0334] 合适的去污聚合物是聚酯去污聚合物,诸如,Repel-o-tex聚合物,包括Rhodia供应的Repel-o-tex SF、SF-2和SRP6。其它合适的去污聚合物包括Texcare聚合物,包括Clariant供应的Texcare SRA100、SRA300、SRN100、SRN170、SRN240、SRN300和SRN325。其它合适的去污聚合物是Marloquest聚合物,诸如,Sasol供应的Marloquest SL。

[0335] 优选地,所述组合物包括一种或多种纤维素聚合物,包括选自以下的那些:烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧烷基纤维素、烷基羧烷基纤维素。优选的纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素及其混合物。在一个方面,所述羧甲基纤维素的羧甲基取代程度为0.5~0.9,且分子量为100,000Da~300,000Da。

[0336] 酶:优选地,所述组合物包括一种或多种酶。优选的酶提供清洁性能和/或织物护理益处。合适的酶的例子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、脂酶、磷脂酶、酯酶、角质酶、果胶酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂合酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂肪氧合酶、木质酶、支链淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、malanases、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶或其混合物。典型的组合是可包含例如与淀粉酶结合的蛋白酶和脂酶的混合酶(enzyme cocktail)。当存在于组合物中时,上述其它酶可以所述组合物重量的约0.00001%到约2%、约0.0001%到约1%或者甚至约0.001%到约0.5%的酶蛋白水平存在。

[0337] 蛋白酶:优选地,所述组合物包括一种或多种蛋白酶。合适的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶,包括中性或碱性的微生物丝氨酸蛋白酶,诸如,枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)。合适的蛋白酶包括动物、植物或微生物来源的那些。在一个方面,这样的合适的蛋白酶可为微生物来源的。合适的蛋白酶包括上述合适蛋白酶的化学修饰或基因修饰的突变体。在一个方面,合适的蛋白酶可以是丝氨酸蛋白酶,诸如,碱性微生物蛋白酶或/和胰蛋白酶-型蛋白酶。合适的中性或碱性蛋白酶的例子包括:

[0338] (a) 枯草杆菌蛋白酶 (EC 3.4.21.62), 包括源于以下的那些: 在US 6,312,936 B1、US 5,679,630、US 4,760,025、US7,262,042和W009/021867中描述的芽孢杆菌属 (*Bacillus*), 诸如, 迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*)、嗜碱性芽孢杆菌 (*B.alkalophilus*)、枯草芽孢杆菌 (*B.subtilis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*B.amyloliquefaciens*)、短小芽孢杆菌 (*Bacillus pumilus*) 和吉氏芽孢杆菌 (*Bacillus gibsonii*)。

[0339] (b) 胰蛋白酶-型或胰凝乳蛋白酶-型蛋白酶, 诸如, 胰蛋白酶 (例如, 猪或牛来源的), 包括在W0 89/06270中描述的镰刀菌 (*Fusarium*) 蛋白酶以及在W0 05/052161和W0 05/052146中描述的源于 *Cellulomonas* 的胰凝乳蛋白酶。

[0340] (c) 金属蛋白酶, 包括W0 07/044993A2中描述的源于解淀粉芽孢杆菌的那些。

[0341] 优选的蛋白酶包括源于吉氏芽孢杆菌或迟缓芽孢杆菌的那些。

[0342] 合适的市售蛋白酶包括: 以如下商品名售卖的那些: 来自Novozymes A/S (Denmark) 的 **Alcalase®**、**Savinase®**、**Primase®**、

Durazym®、**Polarzyme®**、**Kannase®**、**Liquanase®**、**Liquanase Ultra®**、**Savinase Ultra®**、**Ovozyme®**、**Neutrase®**、**Everlase®** 和 **Esperase®**; 以如下商品名售卖的那些: Genencor International 的 **Maxatase®**、

Maxacal®、**Maxapem®**、**Properase®**、**Purafect®**、**Purafect Prime®**、**Purafect Ox®**、**FN3®**、**FN4®**、**Excellase®** 和 **Purafect OXP®**; 以如下商品名售卖的那些: Solvay Enzymes 的 **Opticlean®** 和 **Optimase®**; 可得自Henkel/Kemira 的那些, 即, BLAP (US 5,352,604的图29中所示的序列, 带有以下突变: S99D+S101R+S103A+V104I+G159S, 在下文中称为BLAP), BLAP R (带有如下突变的BLAP: S3T+V4I+V199M+V205I+L217D)、BLAP X (带有如下突变的BLAP: S3T+V4I+V205I) 和BLAP F49 (带有如下突变的BLAP: S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D) - 其均来自Henkel/Kemira; 和来自Kao的KAP (带有如下突变的嗜碱性芽孢杆菌中性蛋白酶 (*Bacillus alkalophilus subtilisin*): A230V+S256G+S259N)。

[0343] 淀粉酶: 优选地, 所述组合物可包括淀粉酶。合适的 α -淀粉酶包括细菌或真菌来源的那些。包括化学或基因修饰的突变体 (变体)。优选的碱性 α -淀粉酶源于芽孢杆菌菌株, 诸如, 地衣芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*)、解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus amyloliquefaciens*)、嗜热脂肪芽孢杆菌 (*Bacillus stearothermophilus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*) 或其它芽孢杆菌属 (*Bacillus sp.*), 诸如, 芽孢杆菌属 NCIB 12289)、NCIB 12512)、NCIB 12513)、DSM 9375 (USP 7,153,818) DSM 12368)、DSMZ No.12649)、KSM AP1378 (W0 97/00324))、KSM K36或KSM K38 (EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0344] (a) 在W0 94/02597、W0 94/18314、W096/23874和W0 97/43424中描述的变体, 尤其是相对于W0 96/23874中以SEQ ID NO.2所列出的酶在以下一个或多个位置处具有取代的变体: 15、23、105、106、124、128、133、154、156、181、188、190、197、202、208、209、243、264、304、305、391、408和444。

[0345] (b) 在USP 5,856,164和W099/23211、W0 96/23873、W000/60060和W0 06/002643中描述的变体, 尤其是相对于W0 06/002643中以SEQ ID No.12所列出的AA560酶在以下一个或多个位置处具有取代的变体:

[0346] 26、30、33、82、37、106、118、128、133、149、150、160、178、182、186、193、203、214、231、256、257、258、269、270、272、283、295、296、298、299、303、304、305、311、314、315、318、319、339、345、361、378、383、419、421、437、441、444、445、446、447、450、461、471、482、484，优选其还包含D183*和G184*缺失。

[0347] (c) 显示与W006/002643中的SEQ ID No.4至少90%同源性的变体，来自芽孢杆菌 (*Bacillus*) SP722野生-型酶，尤其是在183和184位处具有缺失的变体和W0 00/60060中所述的变体，该文献通过引用并入本文。

[0348] (d) 显示与来自芽孢杆菌属 (*Bacillus* sp.) 707 (US 6,093,562中的SEQ ID NO:7) 的野生-型酶至少95%同源性的变体，尤其是包括以下一种或多种突变的那些：M202、M208、S255、R¹⁷²和/或M261。优选地，所述淀粉酶包括M202L、M202V、M202S、M202T、M202I、M202Q、M202W、S255N和/或R¹⁷²Q中的一种或多种。特别优选的是包括M202L或M202T突变的那些。

[0349] (e) 在W0 09/149130中描述的变体，优选显示与W0 09/149130中的SEQ ID NO:1或SEQ ID NO:2 (来自*Geobacillus Stearophermophilus*的野生-型酶或其截断版本) 至少90%同源性的那些。

[0350] 合适的市售 α -淀粉酶包括 DURAMYL®、LIQUEZYME®、TERMAMYL®、TERMAMYL ULTRA®、NATALASE®、SUPRAMYL®、STAINZYME®、STAINZYME PLUS®、FUNGAMYL® 和 BAN (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark), KEMZYM® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200 Wien Austria, RAPIDASE®、PURASTAR®、ENZYSIZE®、OPTISIZE HT PLUS®、POWERASE® 和 PURASTAR OXAM (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和 KAM (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japan)。在一个方面，合适的淀粉酶包括 NATALASE®、STAINZYME® 和 STAINZYME PLUS® 及其混合物。

[0351] 脂酶：优选地，本发明包括一种或多种脂酶，包括“第一周期脂酶”，诸如，在美国专利6,939,702B1和US PA2009/0217464中描述的那些。优选的脂酶是一段洗涤 (first-wash) 脂酶。在本发明的一个实施方式中，所述组合物包括一段洗涤脂酶。一段洗涤脂酶包括如下脂酶：其是具有以下氨基酸序列的多肽：其 (a) 与源于柔毛腐质霉 (*Humicola lanuginosa*) 菌株 DSM 4109 的野生-型脂酶具有至少90%同源性；(b) 与所述野生-型脂酶相比，包括在E1或Q249的15A中的三维结构的表面处用带正电荷的氨基酸取代中性或带负电荷的氨基酸；和 (c) 在C-末端包括肽加成；和/或 (d) 包括在N-末端包括肽加成；和/或 (e) 符合以下限制：i) 在所述野生-型脂酶的E210位处包括负性氨基酸；ii) 在对应于所述野生-型脂酶的90~101位的区域中包括带负电的氨基酸；和iii) 在对应于所述野生-型脂酶的N94的位置处包括中性或负性氨基酸和/或在对应于所述野生-型脂酶的90~101位的区域中具有负性或中性净电荷。优选的是来自疏绵状嗜热丝孢菌 (*Thermomyces lanuginosus*) 的野生-型脂酶的包括T231R和N233R突变中的一种或多种的变体。野生-型序列是Swissprot登录号Swiss-Prot 059952的269个氨基酸 (氨基酸23-291) (源于疏绵状嗜热丝孢菌 (*Humicola*

lanuginosa)。优选的脂酶将包括以商品名 **Lipex®** 和 **Lipolex®** 和 **Lipoclean®** 售卖的那些。

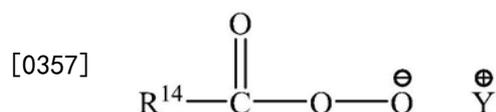
[0352] 内切葡聚糖酶:其它优选的酶包括显示内切-β-1,4-葡聚糖酶活性的微生物-来源的内切葡聚糖酶(E.C.3.2.1.4),包括内源于芽孢杆菌属成员的细菌多肽(其具有与US7,141,403B2中的氨基酸序列SEQ ID NO:2至少90%、94%、97%和甚至99%同源性的序列)及其混合物。合适的内切葡聚糖酶以商品名 **Celluclean®** 和 **Whitezyme®** (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark) 售卖。

[0353] 果胶裂解酶:其它优选的酶包括以商品名 **Pectawash®**、**Pectaway®**、**Xpect®** 售卖的果胶酸裂合酶和以商品名 **Mannaway®** 售卖的甘露聚糖酶(全部来自Novozymes A/S, Bagsvaerd, Denmark) 和 **Purabrite®** (Genencor International Inc., Palo Alto, California)。

[0354] 漂白剂:对于所述组合物来说可优选包括一种或多种漂白剂。合适的非漂白催化剂的漂白剂包括光漂白剂、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预先形成的过酸及其混合物。一般来说,当使用漂白剂时,本发明的组合物可包括占主题组合物重量的约0.1%到约50%或者甚至约0.1%到约25%的漂白剂或漂白剂混合物。合适的漂白剂的例子包括:

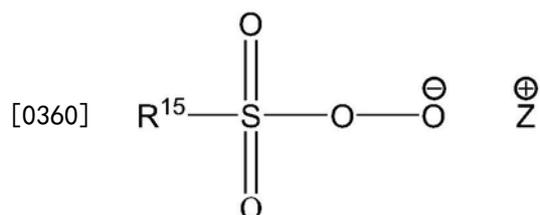
[0355] (1) 光漂白剂:例如,磺化的酞菁锌、磺化的酞菁铝、咕吨染料及其混合物;

[0356] (2) 预先形成的过酸:合适的预先形成的过酸包括但不限于选自以下的化合物:预先形成的过氧酸或其盐,通常为过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚胺酸及其盐、过氧单硫酸及其盐,例如 **Oxone®** 及其混合物。合适的例子包括过氧羧酸或其盐或者过氧磺酸或其盐。适合用于本文中的典型的过氧羧酸盐具有对应于以下化学式的化学结构:



[0358] 其中: R^{14} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基团; R^{14} 基团可以是直链或支链、取代或未取代的;当过酸疏水时,其具有6~14个碳原子或8~12个碳原子,且当过酸亲水时,其具有少于6个碳原子或者甚至少于4个碳原子,且Y是实现电荷中性的任何合适的抗衡离子,优选Y选自氢、钠或钾。优选地, R^{14} 是直链或支链、取代或未取代的 C_{6-9} 烷基。优选地,过氧酸或其盐选自过氧己酸、过氧庚酸、过氧辛酸、过氧壬酸、过氧癸酸、其任何盐或其任何组合。特别优选的过氧酸是苯二甲酰亚胺基-过氧-烷酸,特别是ε-苯二甲酰亚胺基过氧己酸(PAP)。优选地,过氧酸或其盐的熔点在30℃~60℃范围内。

[0359] 预先形成的过氧酸或其盐还可为通常具有对应于以下化学式的化学结构的过氧磺酸或其盐:



[0361] 其中: R^{15} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基团; R^{15} 基团可以是直链或支链、

取代或未取代的；且Z是实现电荷中性的任何合适的抗衡离子，优选Z选自氢、钠或钾。优选地，R¹⁵是直链或支链、取代或未取代的C₄₋₁₄烷基、优选C₆₋₁₄烷基。优选地，这样的漂白组分可以0.01~50%、最优选0.1%~20%的量存在于本发明组合中。

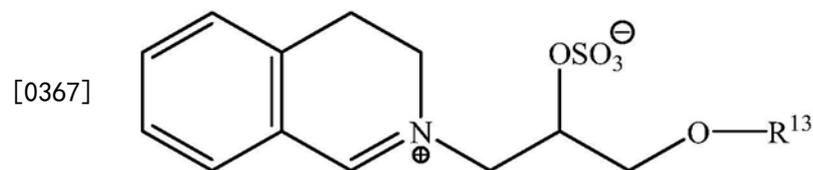
[0362] (3) 过氧化氢源：例如无机过水合盐，包括碱金属盐，诸如，过硼酸（通常为单-或四-水合物）、过碳酸、过硫酸、过磷酸、过硅酸的钠盐及其混合物。在本发明的一个方面，所述无机过水合盐选自过硼酸、过碳酸的钠盐及其混合物。当使用时，无机过水合盐通常以总体织物和家用护理产品的0.05~40wt%或1~30wt%的量存在，并且通常作为可带有涂层的结晶固体加入到这样的织物和家用护理产品中。合适的涂层包括，无机盐，诸如，碱金属的硅酸盐、碳酸盐或硼酸盐或其混合物；或有机材料，诸如，水溶性或水分散性聚合物、蜡、油或脂肪皂；和

[0363] (4) 漂白活化剂：适当的为R-(C=O)-L，其中R是任选支化的烷基，当该漂白活化剂疏水时，其具有6~14个碳原子或8~12个碳原子，并且当该漂白活化剂亲水时，具有少于6个碳原子或者甚至少于4个碳原子；和L是离去基团。合适的离去基团的例子是苯甲酸及其衍生物——尤其是苯磺酸。合适的漂白活化剂包括月桂酰基羟苯磺酸酯（dodecanoyl oxybenzoic sulphonate）、癸酰基羟苯磺酸酯、癸酰基羟基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲己酰基羟苯磺酸酯、四乙酰基乙二胺（TAED）和壬酰基羟苯磺酸酯（NOBS）。合适的漂白活化剂也在WO 98/17767中披露。尽管可使用任何合适的漂白活化剂，但在本发明的一个方面，主题组合物可包括NOBS、TAED或其混合物。

[0364] (5) 漂白催化剂：本发明组合物还可包括一种或多种能接受来自过氧酸和/或其盐的氧原子并将该氧原子传递到可氧化基质的漂白催化剂。合适的漂白催化剂包括但不限于：亚铵阳离子和多离子；亚铵两性离子；改性胺；改性胺氧化物；N-磺酰亚胺；N-磷酰亚胺；N-酰亚胺；噻二唑二氧化物；全氟亚胺；环状糖酮和α-氨基-酮及其混合物。合适的α-氨基酮例如在以下文献中描述：WO 2012/000846 A1、WO 2008/015443 A1和WO 2008/014965 A1。合适的混合物在USPA 2007/0173430A1中描述。

[0365] 不希望受限于理论，发明人相信以上面所述的这种方式控制亲电性和疏水性能够使漂白成分基本只被递送到疏水性更强和包含富含电子的污垢（包括可见的发色团）的织物区域，该织物区域易于被高亲电性氧化剂漂白。

[0366] 在一个方面，漂白催化剂具有对应于以下通式的结构：



[0368] 其中R¹³选自2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-戊基壬基、2-己基癸基、正-十二烷基、正-十四烷基、正-十六烷基、正-十八基、异-壬基、异-癸基、异-十三烷基和异-十五烷基；

[0369] (6) 催化性金属复合物：所述组合物可优选包括催化性金属复合物。一种优选类型的含金属漂白催化剂是如下的催化剂体系：其包含具有确定的漂白催化活性的过渡金属阳离子（诸如，铜、铁、钛、钪、钨、钼或锰阳离子），具有很少或不具有漂白催化活性的辅助金属阳离子（诸如，锌或铝阳离子）和对于催化和辅助金属阳离子具有确定的稳定常数的螯合剂

(sequesterate),特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基磷酸)及其水溶性盐。这样的催化剂在U.S.4,430,243中披露。

[0370] 如果需要,本文的组合物可通过锰化合物催化。这样的化合物及使用水平在本领域中是公知的,并且包括例如在U.S.5,576,282中公开的锰类催化剂。

[0371] 可用于本文的钴漂白催化剂是已知的,并且在例如U.S.5,597,936、U.S.5,595,967中描述。这样的钴催化剂易于通过已知方法制备,诸如,如例如U.S.5,597,936和U.S.5,595,967中所教导的。

[0372] 本文的组合物还可适当包括配体的过渡金属复合物,诸如,bispidones (WO 05/042532 A1) 和/或大多环刚性配体-简称为“MRLs”。作为实施项和不受限制地,本文的组合物和方法可被调整以在水性洗涤介质中提供至少1/100,000,000份活性MRL物种的量级,并且通常在洗涤液体中提供0.005ppm到约25ppm、约0.05ppm到约10ppm或者甚至约0.1ppm到约5ppm的MRL。

[0373] 本发明过渡金属漂白催化剂中的合适的过渡金属包括,例如,锰、铁和铬。合适的MRL包括5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂二环[6.6.2]十六烷。

[0374] 合适的过渡金属MRLs易于通过已知程序制备,诸如,例如在WO 00/32601和U.S.6,225,464中所教导的。

[0375] 当存在时,过氧化氢源/过酸和/或漂白活化剂通常以基于织物和家用护理产品的约0.1到约60wt%、约0.5到约40wt%或者甚至约0.6到约10wt%存在于组合物中。一种或多种疏水过酸或其前体可与一种或多种亲水性过酸或其前体组合使用。

[0376] 通常过氧化氢源和漂白活化剂将一起加入。过氧化氢源和过酸或漂白活化剂的量可选择为使得可用氧(来自过氧化物源)与过酸的摩尔比为1:1~35:1或者甚至2:1~10:1。

[0377] 表面活性剂:优选地,所述组合物包括表面活性剂或表面活性剂体系。所述表面活性剂可选自非离子、阴离子、阳离子、两性(ampholytic)、两亲性(amphiphilic)、两性离子、半-极性非离子表面活性剂及其混合物。优选的组合物包括表面活性剂混合物/表面活性剂体系。优选的表面活性剂体系包括一种或多种阴离子表面活性剂,最优选与助-表面活性剂组合,最优选非离子和/或两性和/或两性离子表面活性剂。优选的表面活性剂体系同时包括阴离子和非离子表面活性剂,优选重量比为90:1~1:90。在某些情况中,优选阴离子与非离子表面活性剂的重量比为1:1。然而,可优选低于10:1的比率。当存在时,总的表面活性剂水平优选为主题组合物重量的0.1%~60%、1%~50%或者甚至5%~40%。

[0378] 优选地,所述组合物包括阴离子去污表面活性剂,优选硫酸盐和/或磺酸盐表面活性剂。优选的例子包括烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐和烷基烷氧基化硫酸盐。优选的磺酸盐是C₁₀₋₁₃烷基苯磺酸盐。合适的烷基苯磺酸盐(LAS)可通过将市售直链烷基苯(LAB)磺化得到;合适的LAB包括低级2-苯基LAB,诸如,Sasol以商品名 Isochem®供应的那些或Petresa以商品名 Petrelab®供应的那些,其它合适的LAB包括高级2-苯基LAB,诸如,Sasol以商品名 Hyblene®供应的那些。合适的阴离子去污表面活性剂是通过DETAL催化方法得到的烷基苯磺酸盐,尽管其它合成路径诸如HF也可能是合适的。在一个方面,使用LAS的锰盐。

[0379] 优选的硫酸盐去污表面活性剂包括烷基硫酸盐,通常为C₈₋₁₈烷基硫酸盐或主要是C₁₂烷基硫酸盐。进一步优选的烷基硫酸盐是烷基烷氧基化硫酸盐,优选C₈₋₁₈烷基烷氧基化

硫酸盐。优选地,烷氧基化基团是乙氧基化基团。通常烷基烷氧基化硫酸盐的平均烷氧基化度为0.5~30或20或0.5~10。特别优选的是平均乙氧基化度为0.5~10、0.5~7、0.5~5或者甚至0.5~3的C₈₋₁₈烷基乙氧基化硫酸盐。

[0380] 烷基硫酸盐、烷基烷氧基化硫酸盐和烷基苯磺酸盐可为直链或支链、取代或未取代的。当表面活性剂具有分枝时,优选该表面活性剂包括中链的支链硫酸盐或磺酸盐表面活性剂。优选地,分枝基团包括C₁₋₄烷基,通常为甲基和/或乙基。

[0381] 优选地,所述组合物包括非离子去污表面活性剂。合适的非-离子表面活性剂选自:C₈-C₁₈烷基乙氧基化物,诸如,NEODOL®非-离子表面活性剂,来自Shell;C₆-C₁₂烷基酚烷氧基化物,其中所述烷氧基化单元可以是乙烯氧基单元、丙烯氧基单元或其混合物;带有环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物的C₁₂-C₁₈醇和C₆-C₁₂烷基酚的缩合物,诸如,Pluronic®,来自BASF;C₁₄-C₂₂中链支链醇;C₁₄-C₂₂中链支链烷基烷氧基化物,通常具有1~30的平均烷氧基化度;烷基多糖,在一方面,烷基糖苷;多羟基脂肪酰胺;醚封端的多(烷氧基化)醇表面活性剂;及其混合物。

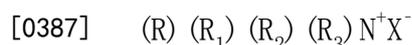
[0382] 合适的非-离子去污表面活性剂包括烷基糖苷和/或烷基烷氧基化醇。

[0383] 在一个方面,非-离子去污表面活性剂包括烷基烷氧基化醇,在一个方面C₈₋₁₈烷基烷氧基化醇,例如,C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇,所述烷基烷氧基化醇可具有1~80的平均烷氧基化度,优选1~50,最优选1~30、1~20或1~10。在一个方面,所述烷基烷氧基化醇可为具有如下平均乙氧基化度的C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇:1~10,1~7,更通常为1~5或3~7,或者甚至低于3或2。所述烷基烷氧基化醇可以是直链或支链以及是取代或未取代的。

[0384] 合适的非离子表面活性剂包括来自BASF的商品名为Lutensol®的那些。

[0385] 合适的阳离子去污表面活性剂包括烷基吡啶鎓化合物、烷基季铵化合物、烷基季磷化合物、烷基叔硫化合物及其混合物。

[0386] 合适的阳离子去污表面活性剂是具有如下通式的季铵化合物:



[0388] 其中,R是直链或支链、取代或未取代的C₆₋₁₈烷基或烯基部分,R₁和R₂独立选自甲基或乙基部分,R₃是羟基、羟甲基或羟乙基部分,X是提供电荷中性的阴离子,合适的阴离子包括:氢卤酸根,例如,盐酸根;硫酸根;和磺酸根。合适的阳离子去污表面活性剂是单-C₆₋₁₈烷基单-羟乙基二-甲基氯化季铵。非常合适的阳离子去污表面活性剂是单-C₈₋₁₀烷基单-羟乙基二-甲基氯化季铵、单-C₁₀₋₁₂烷基单-羟乙基二-甲基氯化季铵和单-C₁₀烷基单-羟乙基二-甲基氯化季铵。

[0389] 合适的两性/两性离子表面活性剂包括胺氧化物和甜菜碱。

[0390] 胺-中和的阴离子表面活性剂-本发明的阴离子表面活性剂和助剂阴离子助表面活性剂可以酸形式存在,且所述酸形式可被中和以形成用于本发明的去污组合物中所需的表面活性剂盐。典型的中和用试剂包括金属抗衡离子碱,诸如,氢氧化物,例如,NaOH或KOH。进一步优选的用于中和酸形式的本发明的阴离子表面活性剂和助剂阴离子表面活性剂或助表面活性剂的试剂包括氨、胺或烷醇胺。优选烷醇胺。合适的非-限制性例子包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和本领域已知的其它直链或支链烷醇胺;例如非常优选的烷醇胺包括2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、单异丙醇胺或1-氨基-3-丙醇。胺中和可进行到完全或部分的程度,例如,部分阴离子表面活性剂混合物可用钠或钾中和且部分阴离子表面活性剂混

合物可用胺或烷醇胺中和。

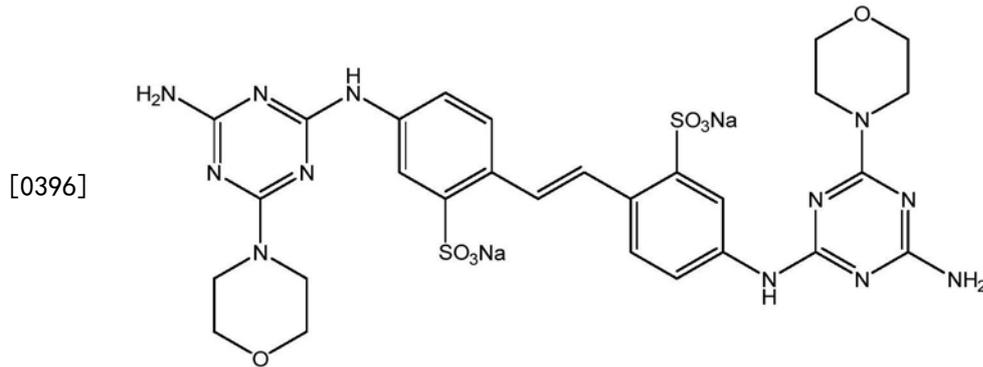
[0391] 洗涤剂:优选地,所述组合物包括一种或多种洗涤剂或洗涤剂体系。当使用洗涤剂时,本发明组合物将通常包括至少1%、优选2%~60%的洗涤剂。优选的可以是所述组合物包括低水平的磷酸盐和/或沸石,例如,1~10或5wt%。所述组合物甚至可基本不含强洗涤剂;基本不含强洗涤剂意味着“没有故意添加的”沸石和/或磷酸盐。典型的沸石洗涤剂包括沸石A、沸石P和沸石MAP。典型的磷酸盐洗涤剂是三聚磷酸钠。

[0392] 螯合剂:优选地,所述组合物包括螯合剂和/或晶体生长抑制剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂及其混合物。合适的分子包括氨基羧酸酯、氨基磷酸酯、琥珀酸酯、其盐及其混合物。适合用于本文中的螯合剂的非-限制性例子包括乙二胺四乙酸盐、N-(羟乙基)乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺-五乙酸盐、乙醇二羧甲基胺、乙二胺四(亚甲基磷酸盐)、二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)(DTPMP)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、羟基乙烷二亚甲基磷酸(HEDP)、甲基二羧甲基胺二乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、其盐及其混合物。用于本发明中的螯合剂的其它非限制性例子可见于美国专利第7445644,7585376和2009/0176684A1号中。用于本文中的其它合适的螯合剂为市售的DEQUEST系列和来自Monsanto,DuPont和Nalco,Inc的螯合剂。

[0393] 染料转移抑制剂(DTI):所述组合物可包括一种或多种染料迁移抑制剂。在本发明的一个实施方式中,发明人已惊奇地发现在指定染料之外还包含聚合染料迁移抑制剂的组合物提供了改进的性能。这是令人惊奇的,因为这些聚合物阻止了染料沉积。合适的染料迁移抑制剂包括,但不限于,聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯吡咯烷酮与N-乙烯咪唑的共聚物、聚乙烯噁唑烷酮和聚乙烯咪唑或其混合物。合适的例子包括PVP-K15、PVP-K30、ChromaBond S-400、ChromaBond S-403E和Chromabond S-100,来自Ashland Aqualon;和Sokalan HP165、Sokalan HP50、Sokalan HP53、Sokalan HP59、**Sokalan®HP 56K**、**Sokalan®HP 66**,来自BASF。其它合适的DTIs在W02012/004134中描述。当存在于主题组合物中时,染料迁移抑制剂可以组合物重量的约0.0001%到约10%、约0.01%到约5%或者甚至约0.1%到约3%的水平存在。

[0394] 荧光增白剂:优选地,所述组合物包括一种或多种荧光增白剂。可用于本发明中的市售荧光增白剂可分为多个亚类,其包括但不限于芪、吡唑啉、香豆精、羧酸、次甲基花青、二苯并噻吩-5,5-二氧化物、噁唑、5-和6-元环杂环和其它混杂试剂的衍生物。特别优选的荧光增白剂选自:2-(4-苯乙烯基-3-磺苯基)-2H-萘[1,2-d]三唑钠、4,4'-二{[(4-苯胺基-6-(N-甲基-N-2-羟乙基)氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基}芪-2-2'-二磺酸二钠、4,4'-二{[(4-苯胺基-6-吗啉基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基}芪-2-2'-二磺酸二钠和4,4'-二(2-磺苯乙烯基)联苯二钠。这样的增白剂的其它例子在以下文献中公开:“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”,M.Zahradnik,Published by John Wiley&Sons,New York(1982)。可用于本发明组合物中的荧光增白剂的具体非限制性例子是在美国专利4,790,856和美国专利3,646,015中鉴定的那些。

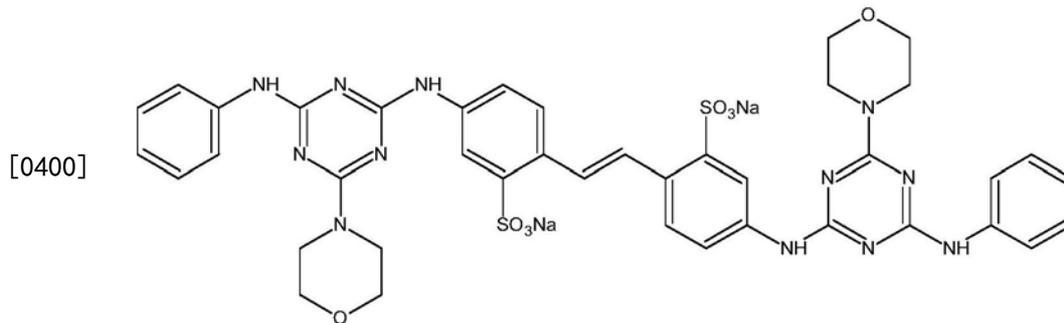
[0395] 优选的增白剂具有以下结构:



[0397] 合适的荧光增白剂水平包括约0.01、约0.05、约0.1或者甚至约0.2wt%的较低水平到0.5或者甚至0.75wt%的较高水平。

[0398] 在一个方面,增白剂可被负载在粘土上以形成颗粒。

[0399] 优选的增白剂全部或大部分(通常为至少50wt%、至少75wt%、至少90wt%、至少99wt%)为 α -结晶形式。非常优选的增白剂包括C.I.荧光增白剂260,优选具有以下结构:



[0401] 这可以是特别有用的,因为其在冷水(例如,低于30或25或者甚至20°C)中溶解良好。

[0402] 优选地,增白剂以微米化颗粒的形式加入到组合物中,最优选具有3~30微米、3微米~20微米或3~10微米的重均一级粒径。

[0403] 所述组合物可包括 β -结晶形式的C.I.荧光增白剂260,且(i) α -结晶形式的C.I.荧光增白剂260与(ii) β -结晶形式的C.I.荧光增白剂260的重量比可为至少0.1或至少0.6。

[0404] BE680847涉及一种制备 α -结晶形式的C.I.荧光增白剂的方法。

[0405] 硅酸盐:所述组合物还可优选包含硅酸盐,诸如硅酸钠或钾。所述组合物可包括0wt%到少于10wt%的硅酸盐,至9wt%或至8wt%或至7wt%或至6wt%或至5wt%或至4wt%或至3wt%或者甚至2wt%,并且优选高于0wt%或0.5wt%或者甚至1wt%的硅酸盐。合适的硅酸盐是硅酸钠。

[0406] 分散剂:所述组合物还可优选包含分散剂。合适的水溶性有机材料包括均聚酸或共聚酸或其盐,其中所述多元羧酸包括被不多于两个碳原子彼此隔开的至少两个羧基。

[0407] 酶稳定剂:所述组合物还优选包括酶稳定剂。可使用任何常规的酶稳定剂,例如,通过在经整理的织物和家庭护理产品中存在钙和/或镁离子的水溶性源,其为酶提供这样的离子。在包含蛋白酶的水性组合物中,可提供可逆的蛋白酶抑制剂(诸如,硼化合物,包括硼酸盐,或优选4-甲酰基苯基硼酸、苯基硼酸及其衍生物,或者诸如甲酸钙、甲酸钠和1,2-丙二醇的化合物)以进一步改进稳定性。

[0408] 溶剂系统:本发明组合物中的溶剂可以是仅包含水或者不含或优选含水的有机溶

剂混合物的溶剂系统。优选的有机溶剂包括1,2-丙二醇、乙醇、甘油、二丙二醇、甲基丙二醇及其混合物。也可使用其它低级醇 C_1 - C_4 烷醇胺诸如,单乙醇胺和三乙醇胺。溶剂体系可不存在,例如,对于本发明的无水固体实施方式,但更通常为以约0.1%到约98%、优选至少约1%到约50%、更通常为约5%到约25%范围内的量存在。

[0409] 在本发明的一些实施方式中,所述组合物为结构化液体(structured liquid)形式。这样的结构化液体可为内在结构化的,藉此所述结构由初级成分(例如表面活性剂材料)形成;和/或通过使用用作例如增稠剂的次级成分(例如聚合物、粘土和/或硅酸盐材料)提供三维矩阵式结构,可为外部结构化的。所述组合物可包括结构化剂,优选0.01wt%~5wt%、0.1wt%~2.0wt%的结构化剂。合适的结构化剂的例子在以下文献中给出:US2006/0205631A1、US2005/0203213A1、US7294611和US6855680。所述结构化剂通常选自甘油二酯和甘油三酯、乙二醇二硬脂酸酯、微晶纤维素、纤维素-基材料、微纤纤维素、疏水改性的碱可溶胀乳液(诸如,Polygel W30(3VSigma))、生物聚合物、黄原胶、结冷胶、氢化蓖麻油、氢化蓖麻油衍生物(诸如,其非-乙氧基化衍生物)及其混合物,特别是,选自氢化蓖麻油、氢化蓖麻油衍生物、微纤纤维素、羟基官能化微晶材料、长链脂肪醇、12-羟基硬脂酸、粘土及其混合物的那些。优选的结构化剂在美国专利6,855,680中描述,其详细限定了合适的羟基官能化微晶材料。优选的是氢化蓖麻油。有用的结构化剂的非-限制性例子。这样的结构化剂具有串状结构化系统,该系统具有一定的纵横比范围。其它合适的结构化剂及制备它们的方法在W02010/034736中描述。

[0410] 本发明组合物可包括高熔点脂肪化合物。可用于本文中的高熔点脂肪化合物具有25°C或更高的熔点,并且选自脂肪醇、脂肪酸、脂肪醇衍生物、脂肪酸衍生物及其混合物。这样的低熔点化合物并非意图被包含在本部分中。高熔点化合物的非-限制性例子可见于International Cosmetic Ingredient Dictionary,Fifth Edition,1993和CTFA Cosmetic Ingredient Handbook,Second Edition,1992。当存在时,所述高熔点脂肪化合物优选以组合物重量的0.1%~40%,优选1%~30%,更优选1.5%~16%的水平包含在组合物中,考虑到提供改进的条理益处(诸如,在施用到湿头发上时提供滑顺感,和在干头发上时提供柔软性和湿润感),以组合物重量的1.5%~8%的水平存在于该组合物中。

[0411] 所述组合物可包括不超过20wt%水;优选不超过15wt%水;优选不超过10wt%水;甚或更优选不超过5wt%水,所述组合物优选包括10wt%-70wt%水可溶解的分子量大于70道尔顿的有机溶剂。

[0412] 阳离子聚合物:本发明组合物可包含阳离子聚合物。组合物中阳离子聚合物的浓度通常在0.05%~3%范围内,在另一个实施方式中,在0.075%~2.0%范围内,且在仍然另一个实施方式中,在0.1%~1.0%范围内。在组合物预期用途的pH下,该pH将通常在pH 3~pH 9范围内,在一个实施方式中,在pH 4和pH 8之间,合适的阳离子聚合物将具有至少0.5meq/gm的阳离子电荷密度,在另一个实施方式中,至少0.9meq/gm,在另一个实施方式中,至少1.2meq/gm,在仍然另一个实施方式中,至少1.5meq/gm,但是在一个实施方式中,还少于7meq/gm,且在另一个实施方式中,少于5meq/gm。在本文中,聚合物的“阳离子电荷密度”是指聚合物上的正电荷数与聚合物分子量之比。这样的合适的阳离子聚合物的平均分子量通常将在10,000和10,000,000之间,在一个实施方式中,在50,000和5,000,000之间,且在另一个实施方式中,在100,000和3,000,000之间。

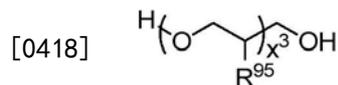
[0413] 用于本发明组合物中的合适的阳离子聚合物包括阳离子含氮部分,诸如,季铵或阳离子质子化氨基部分。任何阴离子抗衡离子可与阳离子聚合物一起使用,只要该聚合物保持可溶于水、可溶于该组合物或可溶于该组合物的凝聚相中,并且只要该抗衡离子在物理上和化学上与该组合物的基本组分相容或不会另外不理想地削弱产品性能、稳定性或美观。这样的抗衡离子的非限制性例子包括氢卤酸根(例如,盐酸根、氢氟酸根、氢溴酸根、氢碘酸根)、硫酸根和甲基硫酸根。

[0414] 这样的聚合物的非限制性例子在以下文献中描述:CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary,3rd edition,edited by Estrin,Crosley和Haynes,(The Cosmetic,Toiletry和Fragrance Association,Inc.,Washington,D.C.(1982))。

[0415] 用于该组合物的其它合适的阳离子聚合物包括多糖聚合物、阳离子瓜尔胶衍生物、含季铵纤维素醚、合成聚合物、醚化纤维素共聚物、树胶和淀粉。当使用时,本文的阳离子聚合物可溶于组合物或可溶于前文所述的由阳离子聚合物与阴离子、两性或/或两性离子表面活性剂形成的组合物中的复合凝聚相中。阳离子聚合物的复合凝聚相也可由组合物中的其它带电荷材料形成。

[0416] 合适的阳离子聚合物在以下文献中描述:美国专利3,962,418;3,958,581;和美国公开第2007/0207109A1号。

[0417] 非离子聚合物:本发明组合物可包括非离子聚合物作为调理剂。具有大于1000的分子量的聚烷二醇可用于本文中。可用的是具有以下通式的那些:



[0419] 其中R⁹⁵选自H、甲基及其混合物。调理剂,特别是硅酮,可被包含在所述组合物中。可用于本发明组合物中的调理剂通常包括不溶于水的、水可分散的、非-挥发性的液体,其形成乳化的液体颗粒。适合用于所述组合物中的调理剂是那些特征通常为以下的调理剂:硅酮(例如,硅酮油、阳离子硅酮、硅酮胶、高折射硅酮和硅酮树脂)、有机调理油(例如,烃油、聚烯烃和脂肪酯)或其组合,或者是以下那些调理剂:其以其他方式在本文的水性表面活性剂基质中形成液体的分散颗粒。这样的调理剂应与所述组合物的基本成分在物理和化学上相容,并且不应以其它方式不适当地损害产品稳定性、美观或性能。

[0420] 所述组合物中调理剂的浓度应足以提供所需的调理益处。这样的浓度可随调理剂、所需调理性能、调理剂颗粒的平均尺寸、其它组分的类型和浓度以及其它类似因素而变。

[0421] 硅酮调理剂的浓度通常在约0.01%到约10%范围内。合适的硅酮调理剂和任选的硅酮悬浮剂的非-限制性例子在以下文献中描述:重新授予的美国专利34,584,美国专利5,104,646;5,106,609;4,152,416;2,826,551;3,964,500;4,364,837;6,607,717;6,482,969;5,807,956;5,981,681;6,207,782;7,465,439;7,041,767;7,217,777;美国专利申请2007/0286837A1;2005/0048549A1;2007/0041929A1;英国专利849,433;德国专利DE 10036533,以上文献均通过引用并入本文;Chemistry and Technology of Silicones,New York:Academic Press(1968);General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE 30,SE 33,SE 54,and SE 76;Silicon Compounds,Petrarch Systems,Inc.(1984);和Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,vol.15,2d ed.,pp

204-308, John Wiley&Sons, Inc. (1989)。

[0422] 有机调理油: 本发明组合物还可包括约0.05%到约3%的至少一种有机调理油作为调理剂, 其可单独或与其它调理剂(诸如, 硅酮(如本文中所述的))组合使用。合适的调理油包括烃油、聚烯烃和脂肪酯。同样适用于本文中的组合物的是宝洁公司(Procter&Gamble Company)在美国专利5,674,478和5,750,122中描述的那些调理剂。同样适用于本发明中的组合物的是在美国专利4,529,586、4,507,280、4,663,158、4,197,865、4,217,914、4,381,919和4,422,853描述的那些调理剂。

[0423] 卫生试剂(Hygiene Agent): 本发明组合物还可包括用于供给卫生和/或恶臭益处的组分, 诸如以下中的一种或多种: 蓖麻醇酸锌, 麝香草酚, 季铵盐诸如 **Bardac®**, 聚乙烯亚胺(诸如 **Lupasol®**, 来自BASF) 及其锌复合物, 银和银化合物, 尤其是设计为缓慢释放Ag⁺的那些或纳米-银分散液。

[0424] 益生菌: 所述组合物可包括益生菌, 诸如, 在W02009/043709中描述的那些。

[0425] 增泡剂: 如果需要大量泡沫, 则所述组合物可优选包括增泡剂(suds booster)。合适的例子是C₁₀-C₁₆烷醇酰胺或C₁₀-C₁₄烷基硫酸盐, 它们优选以1%~10%的水平加入。C₁₀-C₁₄单乙醇和二乙醇酰胺举例说明了一类典型的这种增泡剂。将这样的增泡剂与高发泡助剂表面活性剂(诸如, 上面提到的胺氧化物、甜菜碱和硫代甜菜碱(sultaines))一起使用也是有利的。如果需要, 可添加通常为0.1%~2%水平的水溶性镁和/或钙盐, 诸如, MgCl₂、MgSO₄、CaCl₂、CaSO₄等, 以提供额外的泡沫并增强去油性能。

[0426] 抑泡剂: 用于减少或抑制泡沫形成的化合物可被加入到本发明组合物中。泡沫抑制在如美国专利4,489,455和4,489,574中所述的所谓的“high concentration cleaning process (高浓度清洁方法)”中以及在前-装载-式洗衣机中可能是特别重要的。很多种材料可用作抑泡剂, 且抑泡剂是本领域技术人员所公知的。参见, 例如, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 7, pages 430-447 (John Wiley&Sons, Inc., 1979)。抑泡剂的例子包括单羧基脂肪酸及其可溶性盐, 高分子量烃诸如石蜡, 脂肪酸酯(例如, 脂肪酸甘油三酯), 一元醇的脂肪酸酯, 脂族C₁₈-C₄₀酮(例如, 硬脂酮), N-烷基化氨基三嗪, 优选具有低于约100°C的熔点的蜡样烃, 硅酮抑泡剂和仲醇。抑泡剂在以下文献中描述: 美国专利2,954,347; 4,265,779; 4,265,779; 3,455,839; 3,933,672; 4,652,392; 4,978,471; 4,983,316; 5,288,431; 4,639,489; 4,749,740; 和4,798,679; 4,075,118; 欧洲专利申请89307851.9; EP 150,872; 和DOS 2,124,526。

[0427] 对于任何要在自动洗衣机中使用的洗涤剂组合物来说, 泡沫不应形成到溢出洗衣机的程度。抑泡剂在使用时优选以“泡沫抑制量”存在。“泡沫抑制量”表示组合物的配制者可选择如下量的这种泡沫控制剂: 该量足以控制泡沫以得到用于在自动洗衣机中使用的低泡沫衣物洗涤剂。本文中的组合物通常将包括0%~10%的抑泡剂。当用作抑泡剂时, 单羧基脂肪酸及其盐通常将以洗涤剂组合物重量的至多5%的量存在。优选地, 使用0.5%~3%的脂肪单羧酸盐抑泡剂。硅酮抑泡剂通常以洗涤剂组合物重量的至多2.0%的量使用, 尽管可使用更高的量。磷酸单硬脂酯抑泡剂通常以组合物重量的0.1%~2%范围内的量使用。烃抑泡剂通常以0.01%~5.0%范围内的量使用, 尽管可使用更高的量。醇抑泡剂通常以经整理的组合物重量的0.2%~3%使用。

[0428] 珠光剂: 如W02011/163457中所述的珠光剂可被加入到本发明组合物中。

[0429] 香料:优选地,所述组合物包括香料,优选在0.001~3wt%范围内,最优选0.1~1wt%。香料的许多合适例子在以下中提供:CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, published by CFTA Publications; 和 OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, published by Schnell Publishing Co.。通常在本发明组合物中存在多种香料组分,例如,4、5、6、7或更多种。在香料混合物中,优选15~25wt%为前味(top notes)。前味由Poucher定义(Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80[1995])。优选的前味包括玫瑰醚、柑桔油、乙酸芳樟酯、熏衣草、芳樟醇、二氢香叶烯醇和顺-3-己醇。

[0430] 包装:可使用任何常规的包装,且包装可为完全或部分透明以便消费者能够看到产品的颜色,该颜色可由对本发明的基本染料的颜色提供或贡献。紫外吸收化合物可被包含在一些或全部包装中。

[0431] 制备组合物的方法:

[0432] 本发明组合物可以如上所述的任何可用形式存在。它们可通过配置者所选的任何方法制备,其非-限制性例子在实施例和以下文献中描述:U.S. 4,990,280; U.S. 20030087791A1; U.S. 20030087790A1; U.S. 20050003983A1; U.S. 20040048764A1; U.S. 4,762,636; U.S. 6,291,412; U.S. 20050227891A1; EP 1070115A2; U.S. 5,879,584; U.S. 5,691,297; U.S. 5,574,005; U.S. 5,569,645; U.S. 5,565,422; U.S. 5,516,448; U.S. 5,489,392; U.S. 5,486。

[0433] 用于形成药包的合适的薄膜是水溶性或可在水中分散的,并且当在使用具有20微米最大孔径的玻璃过滤器之后通过这里所述的方法测量时,优选具有至少50%,优选至少75%或者甚至至少95%的水溶性/水分散性:

[0434] 将50克 \pm 0.1克药包材料添加到预先称重的400ml烧杯中,并添加245ml \pm 1ml蒸馏水。其在设为600rpm的磁力搅拌器上剧烈搅拌30分钟。随后,将混合物通过具有如上限定的孔径(最大20微米)的折叠的定量烧结玻璃过滤器过滤。通过任何常规方法从所收集的滤液干燥去除水,并测定剩余物质的重量(其是溶解或分散的部分)。随后,可计算溶解性或分散性百分数。

[0435] 优选的薄膜材料是聚合物材料。薄膜材料可通过,例如,本领域中已知的聚合物材料的浇铸、吹塑、挤出或吹胀挤塑得到。适合用作药包材料的优选的聚合物、共聚物或其衍生物选自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧烷、丙烯酰胺、丙烯酸、纤维素、纤维素醚、纤维素酯、纤维素酰胺、聚醋酸乙烯酯、聚羧酸及其盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸共聚物、聚糖(包括淀粉和明胶)、天然树胶(诸如,黄原胶和卡拉胶(carragum))。更优选的聚合物选自聚丙烯酸酯和水溶性丙烯酸酯共聚物、甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、糊精、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、麦芽糖糊精、聚甲基丙烯酸酯,最优选选自聚乙烯醇、聚乙烯醇共聚物和羟丙基甲基纤维素(HPMC)及其组合。优选地,聚合物在药包材料中的水平,例如,PVA聚合物,为至少60%。聚合物可具有任何重均分子量,优选约1000~1,000,000,更优选约10,000~300,000,仍然更优选约20,000~150,000。聚合物的混合物也可用作药包材料。取决于其应用和所要求,这能有利于控制隔室或药包的机械和/或溶解性质。合适的混合物包括,例如,其中一种聚合物的水溶性高于另一种聚合物和/或一种聚合物的机械强度高于另一种聚合物的混合物。同样合适的还有具有不同重均分子

量的聚合物的混合物,例如,重均分子量为约10,000~40,000、优选20,000左右的PVA或其共聚物与重均分子量为约100,000~300,000、优选150,000左右的PVA或其共聚物的混合物。同样适合于本文的还有聚合物掺合物组合物,例如,包括可水解降解的聚合物与水溶性聚合物的掺合物,诸如,聚丙交酯和聚乙烯醇,其通过如下方式得到:将聚丙交酯和聚乙烯醇混合,通常包括约1-35wt%的聚丙交酯和约65%~99wt%的聚乙烯醇。优选用于本文的是如下聚合物:其为约60%到约98%水解的,优选为约80%到约90%水解的,以改善材料的溶解特性。

[0436] 自然地,不同薄膜材料和/或不同厚度的薄膜可用于制造本发明的隔室。选择不同薄膜的益处是所得隔室可显示不同溶解度或释放特性。

[0437] 最优的薄膜材料被称为MonoSol商品号M8630、M8900、H8779(在申请人的共同待决的申请号44528和11599中描述)的PVA薄膜以及在US 6 166 117和US 6 787 512中描述的那些和具有相应溶解度和变形特征的PVA薄膜。

[0438] 本文中的薄膜材料还可包括一种或多种添加剂成分。例如,可有益地添加增塑剂,例如,甘油、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、山梨糖醇及其混合物。其它添加剂包括要被递送到洗涤水中的功能性洗涤剂添加剂,例如,有机聚合分散剂等。

[0439] 制造水溶性药包的方法:药包形式的本发明组合物可使用任何合适的设备和方法制造。然而,多隔室药包优选使用水平形式填充方法制造。薄膜优选润湿,更优选加热以提高其可压延性。甚至更优选地,该方法还涉及使用真空将薄膜拉到合适的模具中。在将薄膜置于表面的水平部分上之后,将薄膜拉到模具中的真空可施加0.2~5秒,优选0.3~3或者甚至更优选0.5~1.5秒。该真空可优选为使其提供-100毫巴到-1000毫巴或者甚至-200毫巴到-600毫巴的负压。

[0440] 药包于其中制造的模具可具有任何形状、长度、宽度和深度,取决于所需药包尺寸。如果需要,模具的尺寸和形状也可彼此不同。例如,优选的可以是最终药包的体积在5~300ml之间,或者甚至在10~150ml之间,或者甚至在20~100ml之间,并相应调节模具尺寸。

[0441] 可通过任何方式在通常称为热变形的工艺中对薄膜施加热。例如,薄膜可通过如下方式直接加热:在将其放到表面上之前或一旦将其置于表面上时,将其在加热元件下经过或通过热空气。或者可选地,其可被间接加热,例如,通过加热表面或在薄膜上施加热物质(hot item)。最优选薄膜使用红外线加热。薄膜优选被加热到50~120℃或者甚至60~90℃的温度。或者可选地,薄膜可通过如下方式直接润湿,例如,通过在将其放到表面上之前或一旦将其置于表面上时,在该薄膜上喷洒湿润剂(包括水、薄膜材料的溶液或用于薄膜材料的增塑剂),或者可通过润湿薄膜或通过向薄膜上施加润湿物来间接润湿。

[0442] 在药包包括粉末的情况中,有利的是针刺薄膜,这出于以下多个原因:(a)降低药包形成过程中薄膜缺陷的可能性,例如,如果薄膜被拉伸太快,可产生造成薄膜破裂的薄膜缺陷;(b)允许释放任何源于包封在药包中的产品的气体,如,例如在包含漂白剂的粉末情况中的氧气形成;和/或(c)允许连续释放香料。另外,当使用热和/或润湿时,针刺可在真空之前、期间或之后进行,优选在施加真空期间或之前。因此,优选的是每个模具包括一个或多个孔,所述一个或多个孔连接到能通过这些孔向孔上方的薄膜上提供真空的系统,如本文所更详细描述。

[0443] 一旦薄膜已被加热/润湿,将其拉到合适的模具中,优选使用真空。模制薄膜的填

充可通过用于填充(移动)物体的任何已知的方法来进行。最优选的方法将取决于所需的产品形式和填充速度。优选地,模制薄膜通过在线填充技术填充。被填充的开口药包随后使用第二薄膜通过任何合适的方法闭合。优选地,这也在水平位置以连续恒定的动作进行。优选地,闭合通过如下方式进行:向开口药包的网上面和上方连续进给第二材料或薄膜,优选水溶性薄膜,随后优选将第一薄膜和第二薄膜密封在一起,通常在模具之间的区域,因此在药包之间。

[0444] 优选的密封方法包括热密封、溶剂焊接以及溶剂或湿密封。优选的是仅有要形成密封的区域用热或溶剂处理。热或溶剂可通过任何方法施加,优选在闭合材料上,优选仅在有要形成密封的区域上。如果使用溶剂或湿密封或焊接,优选的可以是也施加热。优选的湿或溶剂密封/焊接方法包括在模具之间的区域或闭合材料上选择性地施加溶剂,例如,通过将其喷洒或印刷这些区域上,并随后在这些区域上施加压力以形成密封。可使用例如如上所述的密封辊和带(任选地还供热)。

[0445] 所形成的药包随后可通过切割装置切割。切割可使用任何已知方法进行。优选的可以是切割也以连续方式进行,并且优选以恒速进行,优选同时在水平位置。切割装置例如可为锋利物品或热物品,在后一情况中,热物品“烧”穿薄膜/密封区域。

[0446] 多隔室药包的不同隔室可以边靠边方式一起制造,并且连续的药包不被切割。或者可选地,隔室可单独制造。根据该方法和优选设置,药包可根据包括如下步骤的方法制造:

[0447] a) 形成第一隔室(如上所述);

[0448] b) 在步骤(a)形成的一些或全部闭合隔室中形成凹陷(recess)以产生重叠于第一隔室上的第二模制隔室;

[0449] c) 通过第三薄膜填充和闭合第二隔室;

[0450] d) 密封所述第一、第二和第三薄膜;和

[0451] e) 将薄膜切割以产生多隔室药包。

[0452] 在步骤(b)中形成的所述凹陷优选通过对步骤(a)中制备的隔室施加真空来实现。

[0453] 或者可选地,第二和任选地第三隔室可在单独步骤中制造,并随后与第一隔室组合,如我们的共同待决申请EP 08101442.5中所述,该文献通过引用并入本文。特别优选的方法包括以下步骤:

[0454] a) 任选使用热和/或真空,使用第一薄膜在第一形成机上形成第一隔室;

[0455] b) 用第一组合物填充所述第一隔室;

[0456] c) 在第二形成机上,任选使用热和真空将第二薄膜变形以制造第二隔室和任选地第三模制隔室;

[0457] d) 填充第二隔室和任选地第三隔室;

[0458] e) 使用第三薄膜密封第二隔室和任选地第三隔室;

[0459] f) 将密封的第二隔室和任选地第三隔室置于第一隔室上;

[0460] g) 密封第一隔室、第二隔室和任选地第三隔室;和

[0461] h) 将薄膜切割以制造多隔室药包。

[0462] 固体形式:如前文所述,衣物洗涤护理组合物可为固体形式。合适的固体形式包括片状和颗粒形式,例如粒状颗粒、薄片或页状。形成这样的固体形式的洗涤剂组合物的不同

技术在本领域中是公知的,并且可在本文中使用。在一个方面,例如当组合物为粒状颗粒的形式时,所述染料以任选包括衣物洗涤剂组合物的其它但并非全部组分的颗粒形式提供。染料颗粒与包含衣物洗涤剂组合物其余组分的一种或多种其它颗粒组合。此外,任选包括衣物洗涤剂组合物的其它但并非全部组分的染料可以包封物形式提供,且调色染料包封物与包含衣物洗涤剂组合物的大部分其余组分的颗粒组合。用于将染料/有益试剂加入到本发明的衣物洗涤护理组合物中的合适的预混颗粒在例如如下文献中描述:W02010/084039、W02007/039042、W02010/022775、W02009/132870、W02009/087033、W02007/006357、W02007/039042、W02007/096052、W02011/020991、W02006/053598、W02003/018740和W02003/018738。

[0463] 通常,洗涤液体通过将衣物洗涤护理组合物与洗涤水以如下量接触形成:该量使得洗涤液体中的衣物洗涤护理组合物的浓度为高于0g/l~5g/l,或1g/l~4.5g/l或~4.0g/l或~3.5g/l或~3.0g/l或~2.5g/l或者甚至2.0g/l或者甚至1.5g/l。洗涤织物或纺织品的方法可在上装载式或前装载式自动洗衣机中进行,或者可用于手洗洗衣应用中。在这些应用中,所形成的洗涤液体和衣物洗涤剂组合物在洗涤水中的浓度是在主洗涤周期中的。当测定洗涤液体体积时,不包含任何在任何任选漂洗步骤中的水输入。

[0464] 洗涤液体可包括40升或更少或者30升或更少或者20升或更少或者10升或更少或者8升或更少或者甚至6升或更少的水。洗涤液体可包括0以上~15升或2升~12升或者甚至8升的水。通常对于所述洗涤液体来说剂量为每升洗涤液体用于0.01kg~2kg织物。通常对于所述洗涤液体来说剂量为每升洗涤液体用于0.01kg或0.05kg或0.07kg或0.10kg或0.15kg或0.20kg或0.25kg织物。任选地,50g或更少或者45g或更少或者40g或更少或者35g或更少或者30g或更少或者25g或更少或者20g或更少或者甚至15g或更少或者甚至10g或更少的组合物与水接触形成洗涤液体。这样的组合物通常在溶液中以约500ppm到约15,000ppm的浓度应用。当洗涤溶剂是水时,水温通常在约5℃到约90℃范围内,当位置包括织物时,水与织物之比通常为约1:1到约30:1。通常包括本发明的衣物洗涤护理组合物的洗涤液体具有3~11.5的pH。

[0465] 在一个方面,公开了包含如下步骤的这样的方法:任选洗涤和/或漂洗所述表面或织物,将所述表面或织物与本说明书中公开的任何组合物接触,随后任选洗涤和/或漂洗所述表面或织物,还有任选的干燥步骤。

[0466] 干燥这样的表面或织物可通过在家庭或工业设置中使用的任何一种常见方式进行。织物可包括任何能够在普通消费者或工业使用条件中洗涤的织物,且本发明特别适用于合成纺织品,诸如,聚酯和尼龙,尤其是用于处理包括合成纤维素织物和/或纤维的混合织物和/或纤维。合成织物的例子是聚酯、尼龙,这些可存在于与纤维素纤维的混合物中,例如聚棉织物。溶液通常具有7~11的pH,更通常为8~10.5。组合物通常以500ppm~5,000ppm的浓度用于溶液中。水温通常在约5℃到约90℃范围内。水与织物之比通常为约1:1到约30:1。

[0467] 处理纺织品的方法:本发明还提供了处理纤维素和/或聚酯和/或含尼龙纺织品的的方法,该方法包括下述步骤:

[0468] (i) 用包括根据任意前述权利要求所述的衣物洗涤护理组合物水溶液处理纺织品,其中噻吩偶氮羧酸盐染料的浓度为约1ppb至约500ppm,优选至100ppm,或至25ppm,或至

10ppm,甚至或至5ppm;

[0469] (ii) 任选漂洗;和

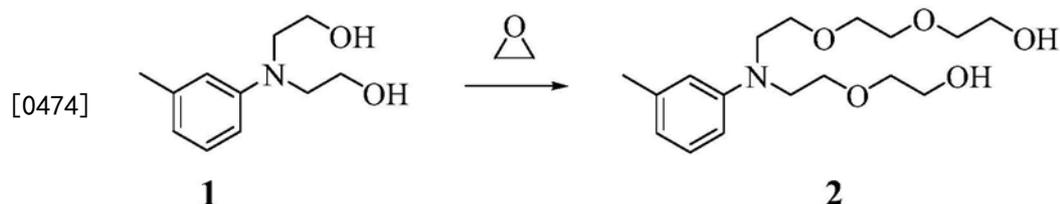
[0470] (iii) 干燥所述纺织品。

实施例

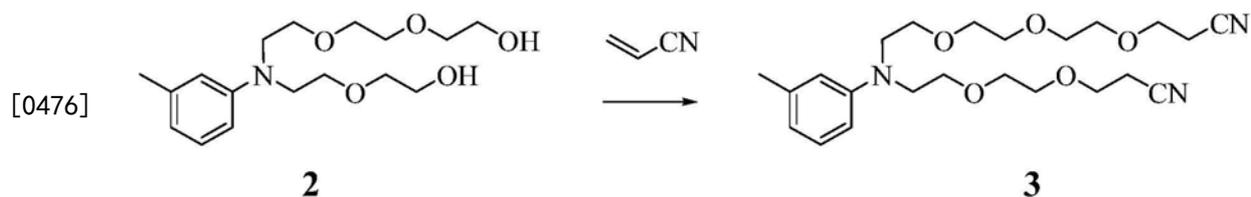
[0471] 实施例1

[0472] 染料合成

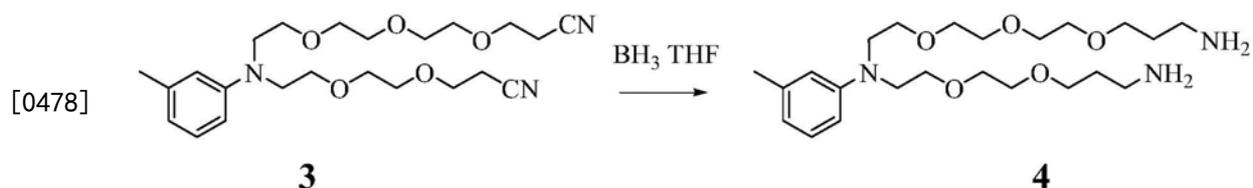
[0473] 丙烯酰胺基偶联剂6和乙烯酰胺基偶联剂9的合成



[0475] 向195g (约1.0mol) N,N-二(2-羟乙基)-间甲苯胺1(购买自TCI America, Portland,OR,97203USA)的200mL甲苯溶液添加3g氢氧化钾。之后,将132g (3.0mol) 环氧乙烷加至反应中,使反应通过熟知的乙氧基化步骤进行。减压除去渐变,留下乙氧基化的间甲苯胺2。

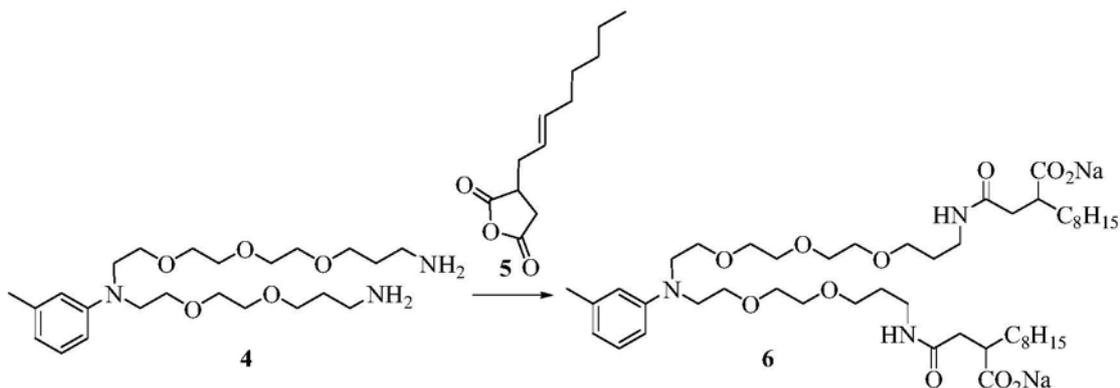


[0477] 向装备有搅拌器的500-mL三颈烧瓶中添加65.5g (200mmol) 乙氧基化间甲苯胺2和148.6g (2.8mol) 丙烯腈。然后,在冰浴中冷却的同时,添加120mg氢氧化钾,将得到的混合物搅拌10小时。减压蒸馏出过量丙烯腈。之后,将600mL二氯甲烷加至残留物中,并过滤所得液体且用400mL二氯甲烷洗涤。将所得溶液用400mL碳酸氢钠水溶液洗涤,有机层经硫酸镁干燥。之后,减压去除二氯甲烷,得到腈3。



[0479] 接下来,向装备有搅拌器的两升三颈烧瓶中添加85.0g (196mmol) 腈3和230mL四氢呋喃。在氮气氛下在1小时内滴加1200mL (1.2mol) 1M硼烷四氢呋喃配合物溶液。添加完成之后,搅拌混合物并在回流下加热5小时。将所得混合物冷却至室温并向其中缓慢滴加350mL甲醇和76mL浓盐酸的混合溶液并在室温下搅拌1小时。减压去除有机溶剂。向所得溶液添加580mL 2N氢氧化钠水溶液,并使所得液体用400mL二氯甲烷萃取3次。所得有机层经硫酸镁干燥,过滤,并在减压下去除溶剂,得到双-胺偶联前体4。

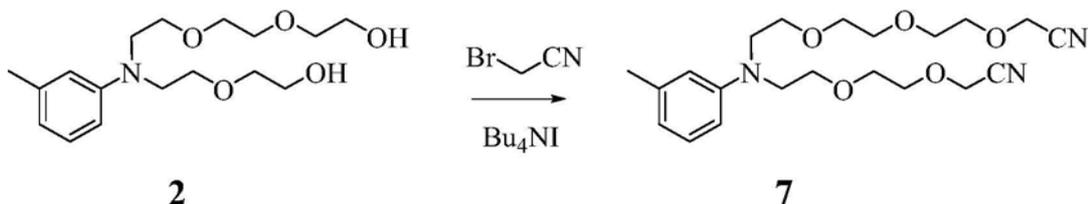
[0480]



[0481] 在烘箱干燥的圆底烧瓶中称重二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-咪喃二酮5(如授予Jarvinen等的美国专利号5,512,685实施例1所述制备;3.74g,17.8mmol)和双-胺偶联前体4(4.51g,10.4mmol)。将吡啶(4.5ml)加至烧瓶中,并使反应在80进行3hr。冷却反应混合物,萃取到二氯甲烷中(DCM,150ml)并用10%HCl洗涤。分离有机相,用硫酸钠干燥并在减压下浓缩,得到丙烯酰胺基偶联剂6。

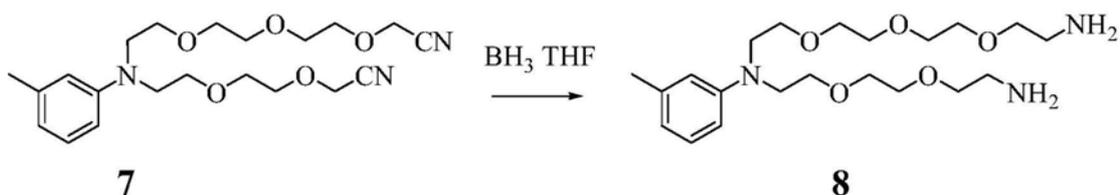
[0482] 乙烯酰胺基偶联剂y的合成

[0483]



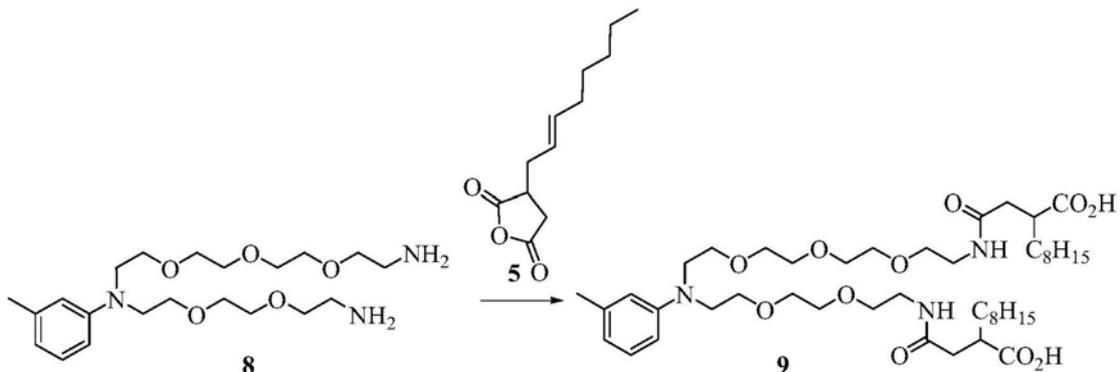
[0484] 在22℃,向乙氧基化的间甲苯胺2(4.1mmol)的二氯甲烷溶液(23ml)顺序添加2-溴乙腈(6.2mmol)、氧化银(I)(1.9g)和四丁基碘化铵(0.30g)并连续搅拌至少2h。过滤悬浮液,将滤液用饱和NaHCO₃水溶液洗涤,并干燥及蒸发有机层,得到腈7,其无需纯化即可使用。

[0485]



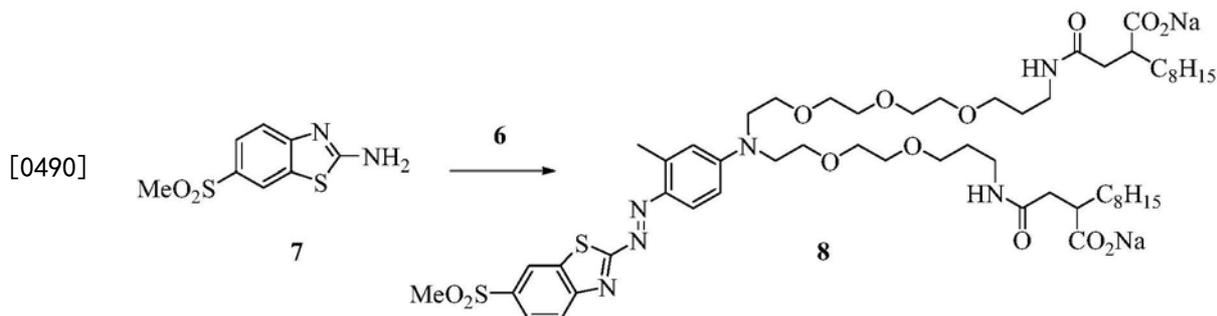
[0486] 双-胺偶联前体8的制备按照上述步骤完成,对于相应的双-胺4,用腈7代替腈3。

[0487]



[0488] 类似地,通过用双-胺偶联前体8取代上述同系化合物4,按照所公开步骤的反应产生了乙烯酰胺基偶联剂9。

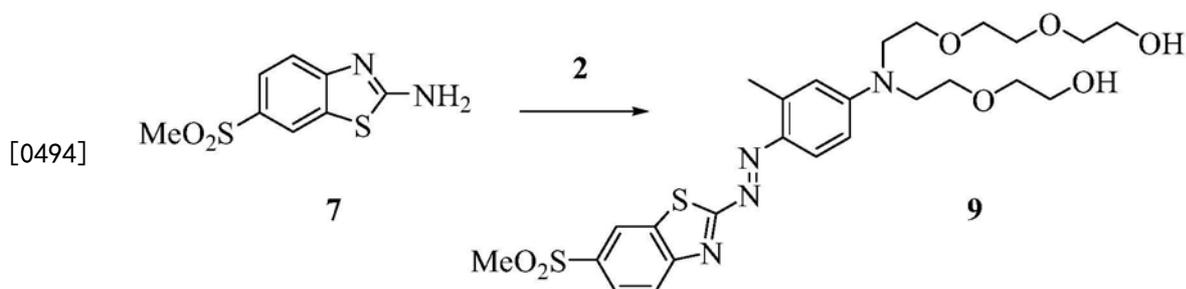
[0489] 染料化合物8的合成



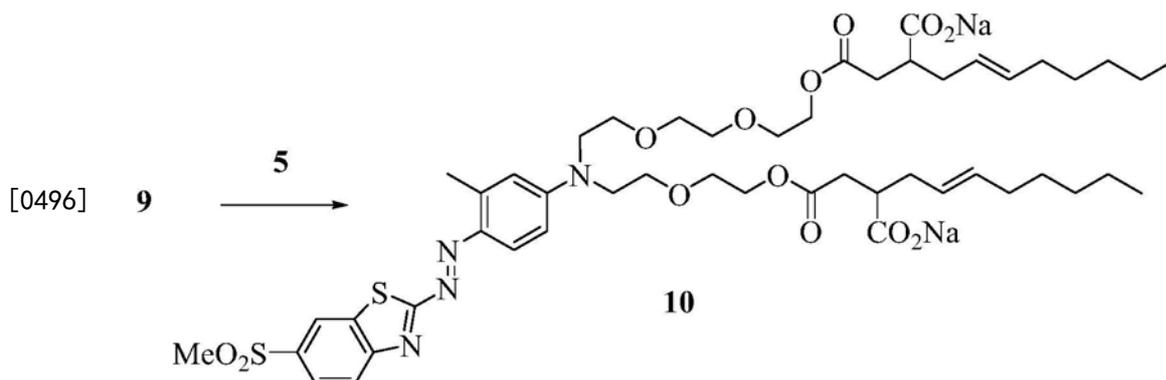
[0491] 在60℃,将2-氨基-6-甲基磺酰苯并噻唑7 (5.7g, 0.025mol) 溶解于H₂O (62.5g) 和H₂SO₄ (62.5g) 的混合物中。将溶液冷却至-10℃并添加H₂SO₄ (12.5g) 中的亚硝酸钠 (1.75g, 0.025mol)。使溶液温度保持在-5℃,使重氮化反应继续75min。将丙烯酰胺基偶联剂6 (22.7g, 0.025mol) 溶于H₂O (112.5g) 和H₂SO₄ (12.5g) 中。将溶液滴加到重氮化溶液中以促进偶联反应。使偶联反应继续30分钟,相分离,将产物溶解于THF中并用硫酸钠干燥。真空浓缩溶液,得到所需的染料7,为包括上面所示一种的位置异构体混合物。

[0492] 染料化合物10的合成

[0493] 染料前体9的制备

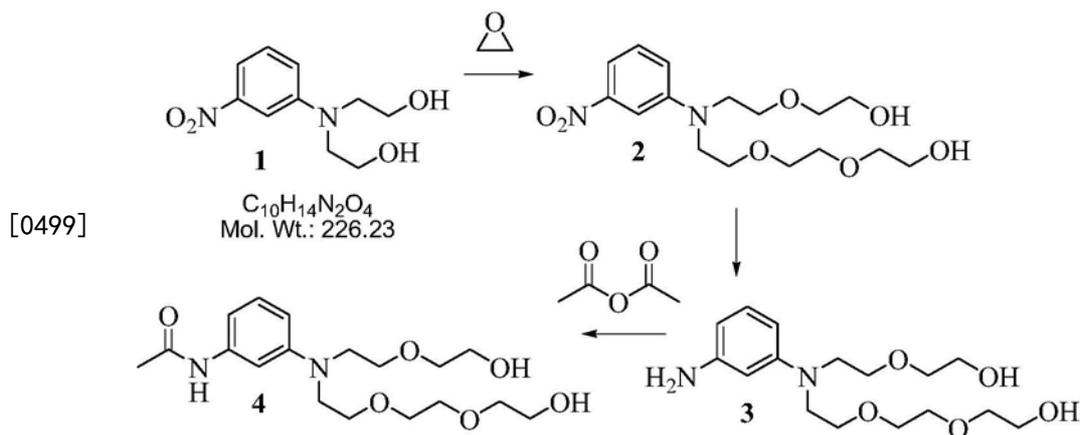


[0495] 按照上面所示的制备染料8的步骤制备前体染料9,只是用间甲苯胺2乙氧基化代替丙烯酰胺基偶联剂6。



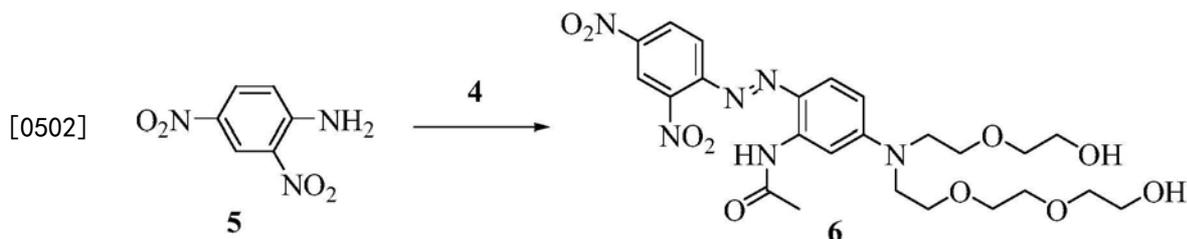
[0497] 向28份前体染料9中添加22份二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-咪喃二酮5。将反应加热至85℃,保持12小时,然后冷却至室温。利用氢氧化钠将混合物的pH调节至7,通过旋转蒸发将水从混合物中去除。所得反应混合物包括染料10的位置异构体混合物,包括上面所示的,并且其如通过HPLC所评估的以基本定量转化获得。

[0498] 偶联剂4的合成

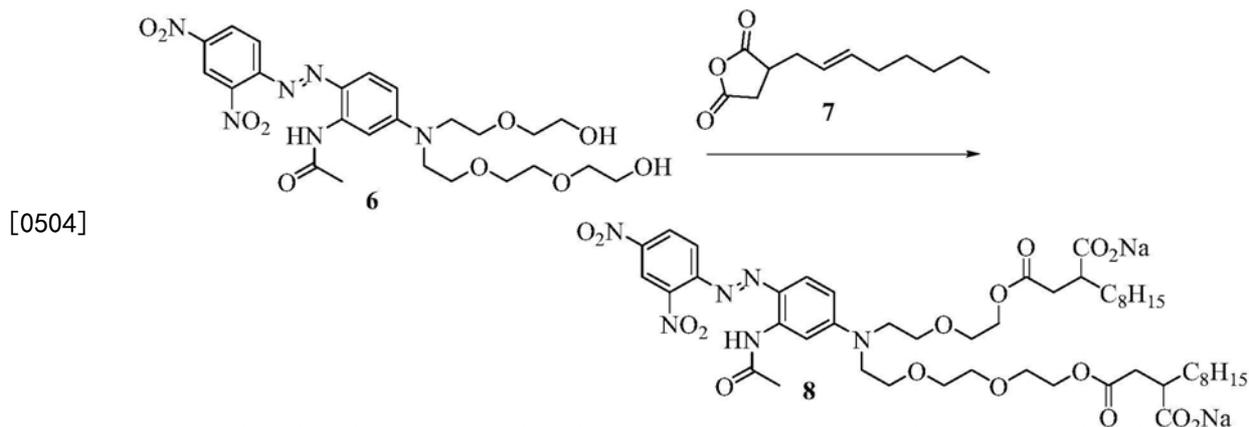


[0500] 向226.2g (约1.0mol) N,N-二-(2-羟乙基)-3-硝基苯胺1 (得自Pfalz&Bauer, Waterbury, CT) 在200mL甲苯中的溶液添加3g氢氧化钾。之后,将132g (3.0mol) 环氧乙烷加至反应中,并通过熟知的乙氧基化反应使该反应进行。减压去除甲苯,留下乙氧基化的间硝基苯胺2,使其在Pd上在回流甲醇中氢化 (按照WO 2008/153042 A1中还原1所述的步骤),得到间氨基苯胺3。将该物质按照US 2013/0208344的实施例13的步骤2中所述的步骤选择性乙酰化,利用乙酸酐代替异丁酸酐,纯化之后产生间乙酰胺基苯胺4。

[0501] 染料8A的合成

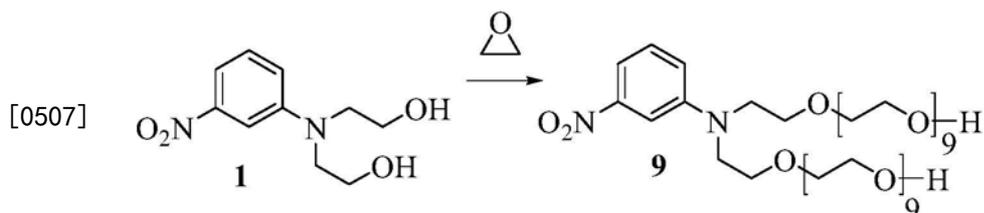


[0503] 按照在Dyes and Pigments 2012, Volume 95, pp.580-586, Sections 2.3.1 and 2.3.2. 中公开的通用步骤,使2,4-二硝基苯胺5 (得自TCI America, Portland, OR) 重氮化并与间乙酰胺基苯胺4偶联,得到染料前体6。

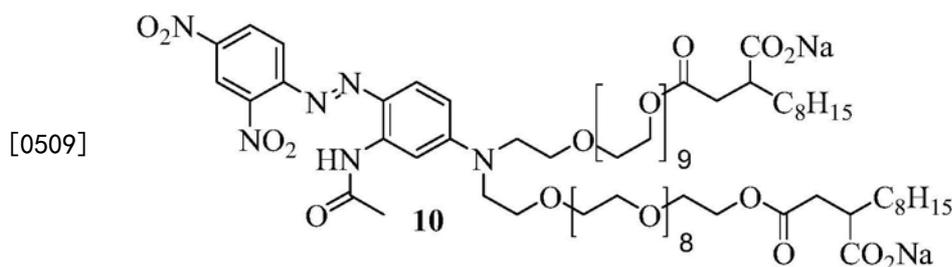


[0505] 向28份前体染料6中添加22份二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-咪喃二酮7 (按照授予Jarvinen等的美国专利号5,512,685实施例所述制备)。将反应加热至85℃,保持12小时,然后冷却至室温。利用氢氧化钠将混合物的pH调节至7,通过旋转蒸发将水从混合物中去除。所得反应混合物包括染料8A的结构异构体混合物,包括上面所示的,并且其如通过HPLC所评估的以基本定量转化获得。

[0506] 染料10A的合成

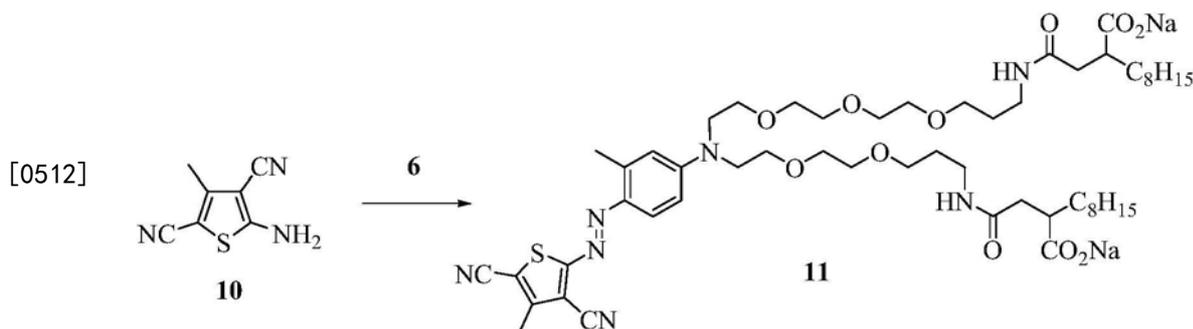


[0508] 向226.2g (约1.0mol) N,N-二-(2-羟乙基)-3-硝基苯胺1 (得自Pfalz&Bauer, Waterbury, CT) 在200mL甲苯中的溶液添加3g氢氧化钾。之后,将793g (18.0mol) 环氧乙烷加至反应中,并通过熟知的乙氧基化反应使该反应进行。减压去除甲苯,留下含有平均20个乙氧基化物基团的乙氧基化的间硝基苯胺2。



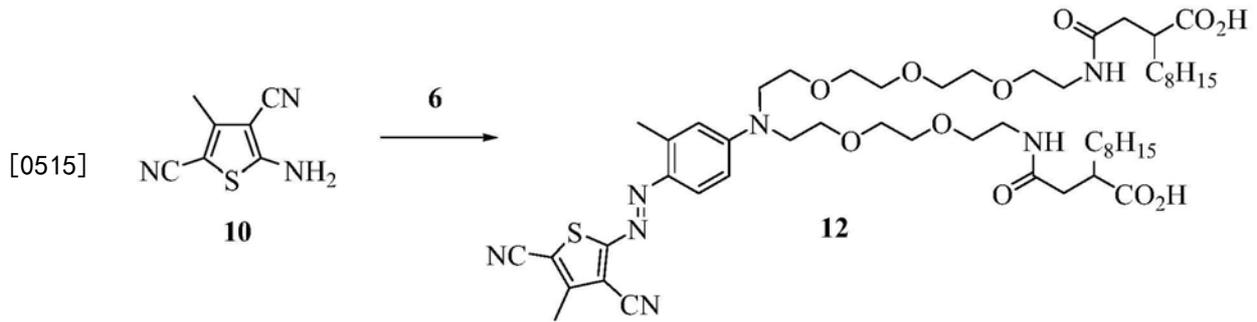
[0510] 染料10A的合成通过按照上面所述的步骤完成,用乙氧基化间硝基苯胺9代替乙氧基化间硝基苯胺2。

[0511] 染料化合物11的合成



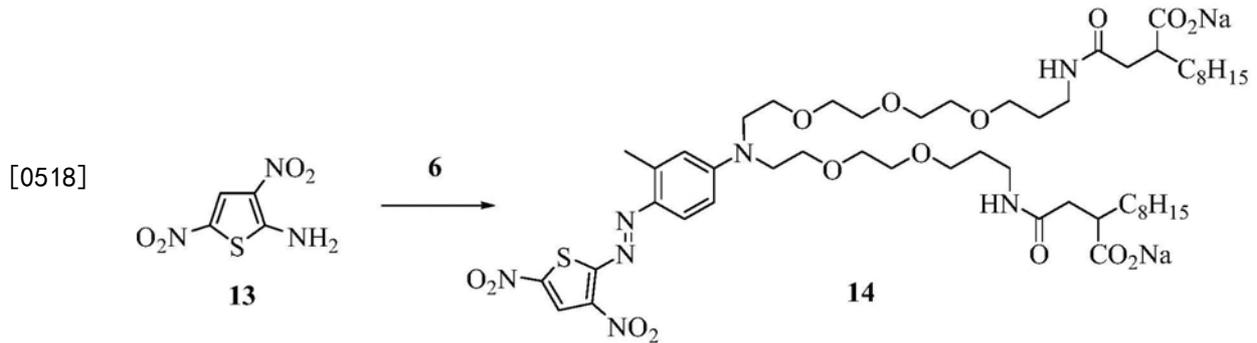
[0513] 将2份氨基-噻吩10和30份磷酸加至200mL玻璃烧瓶中并冷却至0-5℃。缓慢添加1份作为固体的NaNO₂,温度保持在第低于10℃。当用于重氮化反应的添加完成之后,将混合物搅拌30分钟并通过天0.3份氨基磺酸消耗过量亚硝酸钠。添加足够的氨基磺酸,直到淀粉碘化物试纸提供阴性结果。将5份偶联剂6添加至含有100mL水的烧瓶中,并将温度降至5℃。将所制备的重氮盐溶液缓慢加至上述溶液中用于偶联反应。谨防温度升至高于10℃。重氮盐溶液添加完成之后,使反应在1小时内缓慢达到室温。然后用氢氧化钠中和混合物并相分离。产物层溶解于甲醇中并过滤,以去除任何过量的盐。蒸发滤液,并使反应产物染料11此刻备用。

[0514] 染料化合物12的合成



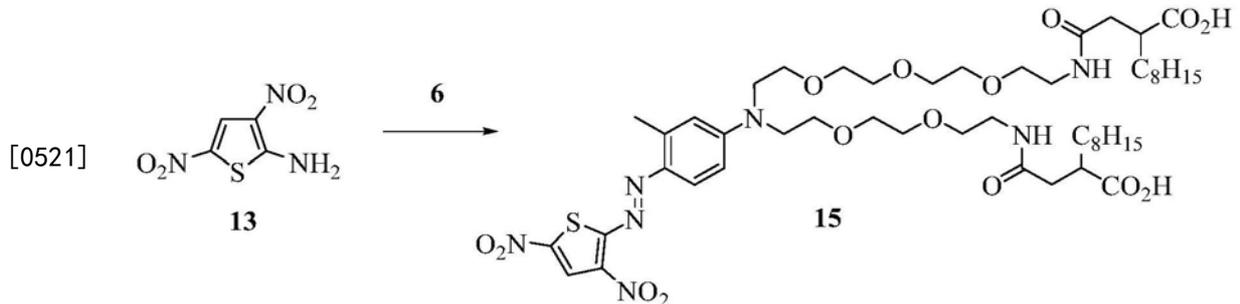
[0516] 如上关于染料11所述制备染料12,只是偶联剂9代替步骤中的偶联剂6。

[0517] 染料化合物14的合成



[0519] 如上关于染料11所述制备染料14,只是氨基噻吩13代替步骤中的氨基噻吩10。

[0520] 染料化合物15的合成



[0522] 如上关于染料14所述制备染料15,只是偶联剂9代替步骤中的偶联剂6。

[0523] 染料自尼龙的去除

[0524] 检测方法

[0525] I. 测定染料从洗涤溶液的色调沉积 (HD) 的方法

[0526] 未增亮的多纤维织物样品在使用前通过以0增亮剂的重垢液体衣物洗涤剂 (1.55g/L, 在水溶液中) 于49°C洗涤两次来去色 (stripped)。要被测试的每种染料的浓缩原液在选自二甲亚砜、乙醇或50:50乙醇:水的溶剂中制备。将染料原液添加到包含400mL的洗涤剂水溶液 (重垢液体衣物洗涤剂, 0增亮剂, 1.55g/L) 的烧杯中以制备洗涤溶液, 其在染料的 λ_{\max} 下吸收率为0.4AU (+0.01AU; 1.0cm比色皿)。

[0527] 将每种洗涤溶液的125mL等分式样置于三个250mL锥形烧瓶中, 每个包含四个样品。将烧瓶置于75型腕式动作振荡器 (wrist action shaker) (Burrell Scientific, Inc., Pittsburg, PA) 中并于最高设置下搅拌12分钟, 然后通过抽吸去除洗涤溶液, 添加125mL漂洗水, 然后再搅拌4分钟。通过抽吸去除漂洗液, 将织物样品旋转干燥 (Mini Countertop

Spin Dryer, The Laundry Alternative Inc., Nashua, NH) 5分钟, 随后在暗处放置至干。

[0528] 在干样品上使用LabScan XE反射式分光光度计 (HunterLabs, Reston, VA; D65照度, 10°观察, 排除UV光) 测量棉、尼龙和聚酯的L*、a*和b*值。对于每种染料所产生的12个样品的L*、a*和b*值被平均化, 并使用以下方程对于每个织物类型计算每种染料的色调沉积 (HD) :

$$[0529] \quad HD = DE* = ((L*_c - L*_s)^2 + (a*_c - a*_s)^2 + (b*_c - b*_s)^2)^{1/2}$$

[0530] 其中下标c和s分别指代对照物 (即, 在不含染料的洗涤剂中洗涤的织物) 和样品 (即, 在含染料的洗涤剂中洗涤的织物)。

[0531] II. 测定沉积指数 (DI) 的方法

[0532] 在下面的II. (a.) - (d.) 中描述的参数仅在棉、聚酰胺和聚酯的个体沉积 (HD) 值中的至少一个 > 2.0 时计算。

[0533] a.) 使用以下计算平均沉积 (AHD) :

$$[0534] \quad AHD = (\text{棉HD} + \text{尼龙HD} + \text{聚酯HD}) / 3$$

[0535] b.) 使用以下计算色彩沉积变化 (DV) :

$$[0536] \quad DV = \text{最大HD} - \text{最小HD}$$

[0537] c.) 从AHD和HDV, 我们使用下式得到了色彩沉积一致性 (HDH) :

$$[0538] \quad HDH = AHD / (AHD + DV),$$

[0539] 即, 1.0 的值代表完美染料, 在所有三种织物上都沉积良好的染料。

[0540] d.) 如下计算色调沉积指数 (DI) :

$$[0541] \quad DI = AHD \times HDH$$

[0542] III. 测定百分比移除率的方法

[0543] 在0gpg水中以1.55g/升制备足够体积的AATCC标准零增白剂HDL洗涤剂, 以进行所有处理。

[0544] 用水填充Gyrowash (Model 415/24 (2), James H. Heal & Co. LTD, Halifax England) 储槽之一, 并使其在使用之前平衡至49°C。另一储槽不进行填充。将95mL等分式样如上制备的洗涤剂连同50个非腐蚀性6mm直径钢球 (Item 718-164, James H. Heal & Co. LTD, Halifax England) 置于500mL Gyrowash罐中。将来自测定染料从洗涤溶液的色调沉积 (HD) 的方法 (described in I. above) 的4MFF41样本中的三个在Gyrowash 49°C储槽中搅拌45分钟。

[0545] 通过将内含物倒入常见金属家用滤网将洗涤溶液从Gyrowash罐中移走。将全部3个样本和50个钢球返回至原罐中并向每个罐中加入95mL等分式样水 (0gpg) 进行漂洗。将罐置于Gyrowash中, 且在储槽中没有水, 并在室温下搅拌5分钟。以与洗涤相同的方式去除漂洗液。通过在Mini Countertop Spin Dryer中离心干燥5分钟将水从样本中除去。将样本置于黑暗通风橱中干燥。

[0546] 当完全干燥时, 利用反射分光光度计进行各样本上各织物类型的L*、a*和b*测量。通过利用下述方程进行计算来评价残留色调 (RH) 的量:

$$[0547] \quad RH = DE* = ((L*_c - L*_r)^2 + (a*_c - a*_r)^2 + (b*_c - b*_r)^2)^{1/2}$$

[0548] 其中, 下标c和r分别指对照洗液和移除洗液。

[0549] d.) 根据下式计算染料的百分比移除值:

$$[0550] \quad PR = 100 \times (1 - RH / HD)$$

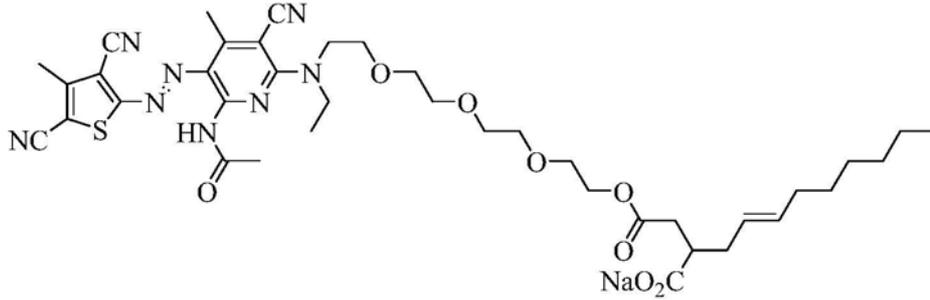
[0551] 计算了尼龙的PR值,该值示于下表中。

染料	染料从尼龙上的移除%
比较染料A	5.9
本发明染料B	76.4

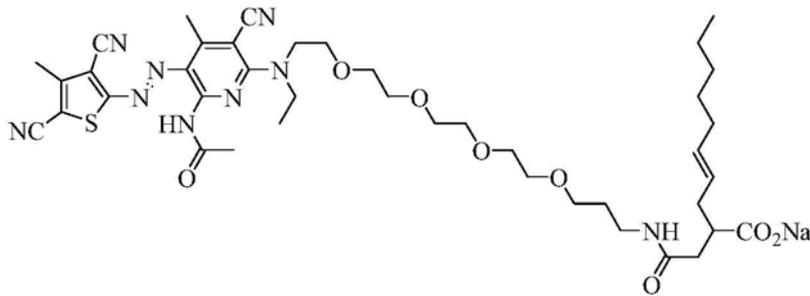
[0553] 测试染料A(紫色DD比较染料)和染料B(实施例1)的性能,并根据在所述方法中公开的方程评价染料从尼龙的移除百分比。结果在表中提供。

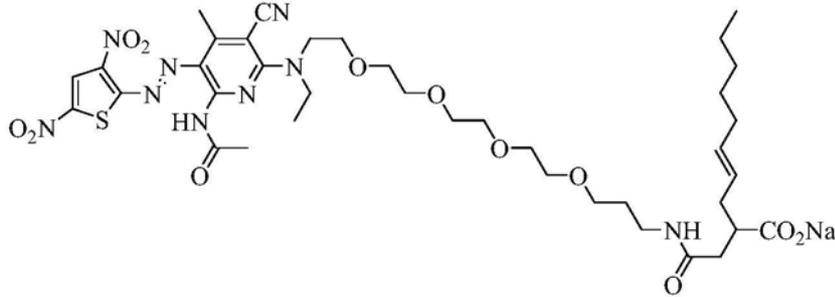
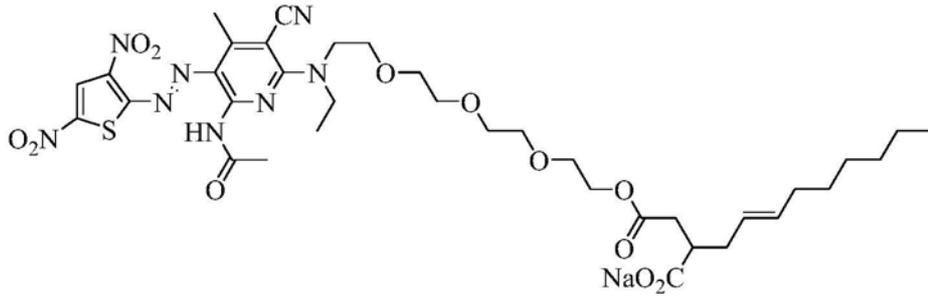
[0554] 染料B容易地从尼龙中移除,而比较染料A很难从尼龙中移除。

[0555] 根据本发明合适的染料包括但不限于下述:

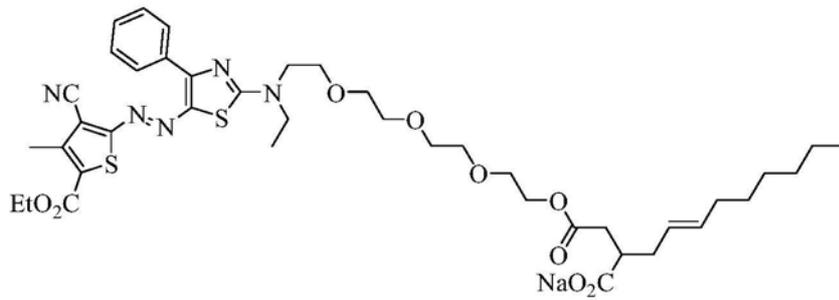
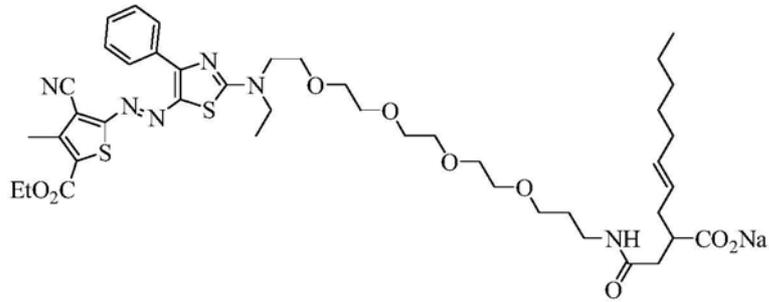
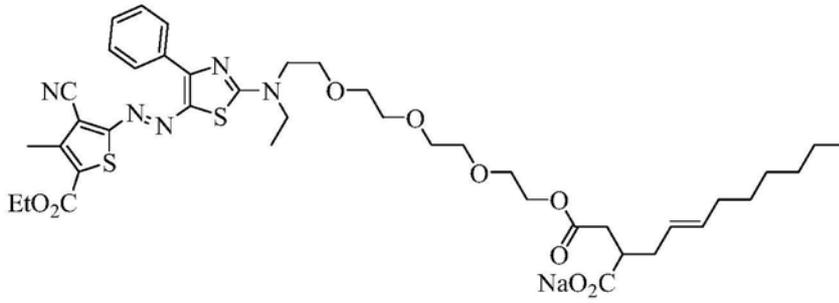


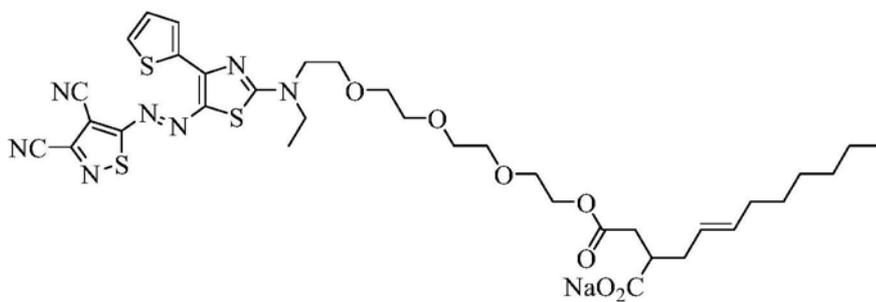
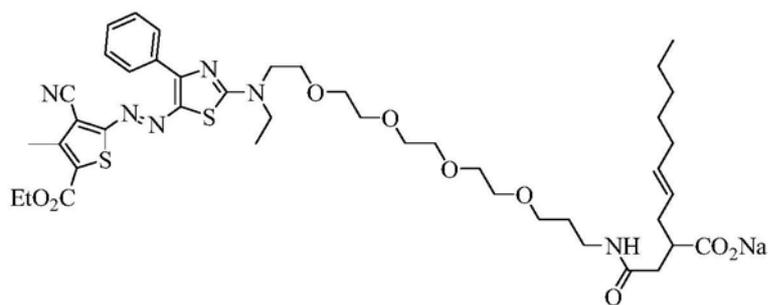
[0556]



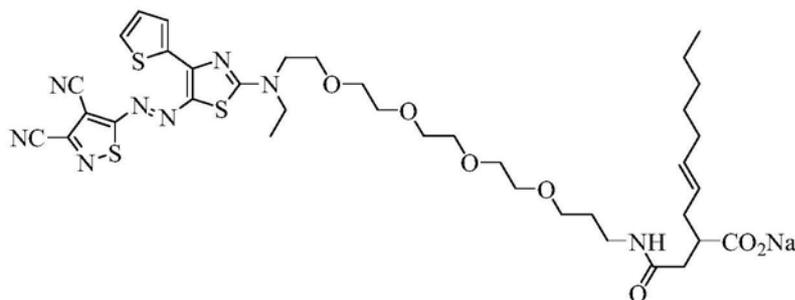
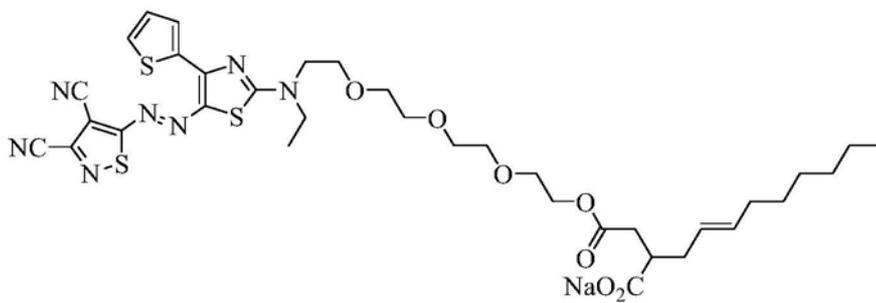
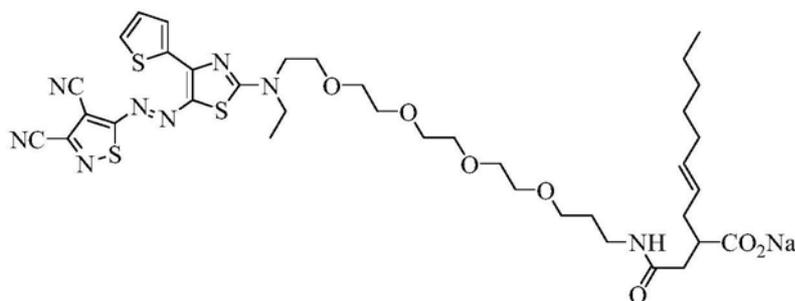


[0557]





[0558]



[0559] 实施例2~7

[0560] 用于手洗或洗衣机(通常为上部装载的洗衣机)的粒状衣物洗涤剂组合物。

[0561]

	2	3	4	5	6	7
	(wt %)					

直链烷基苯磺酸盐	20	22	20	15	19.5	20
C ₁₂₋₁₄ 二甲基羟乙基氯化铵	0.7	0.2	1	0.6	0.0	0
AE3S	0.9	1	0.9	0.0	0.4	0.9
AE7	0.0	0.0	0.0	1	0.1	3
三聚磷酸钠	5	0.0	4	9	2	0.0
沸石 A	0.0	1	0.0	1	4	1
1.6R 硅酸盐(SiO ₂ :Na ₂ O 之比为 1.6:1)	7	5	2	3	3	5
碳酸钠	25	20	25	17	18	19
聚丙烯酸酯 MW 4500	1	0.6	1	1	1.5	1
无规接枝共聚物 ¹	0.1	0.2	0.0	0.0	0.05	0.0
羧甲基纤维素	1	0.3	1	1	1	1
Stainzyme® (20 mg 活性物/g)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
蛋白酶(Savinase®, 32.89 mg 活性物/g)	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
淀粉酶- Natalase (8.65 mg 活性物/g)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
脂酶 - Lipex (18 mg 活性物/g)	0.03	0.07	0.3	0.1	0.07	0.4
根据实施例 1 的本发明染料	0.01	0.001	0.003	0.0005	0.002	0.0009
荧光增白剂 1	0.06	0.0	0.06	0.18	0.06	0.06
荧光增白剂 2	0.1	0.06	0.1	0.0	0.1	0.1
DTPA	0.6	0.8	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO ₄	1	1	1	0.5	1	1
过碳酸钠	0.0	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
过硼酸钠一水合物	4.4	0.0	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.9	0.0	1.66	0.0	0.33	0.75
TAED	0.58	1.2	0.51	0.0	0.015	0.28
磺化酞菁锌	0.0030	0.0	0.0012	0.0030	0.0021	0.0
S-ACMC	0.1	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0
直接紫染料(DV9 或 DV99 或 DV66)	0.0	0.0	0.0003	0.0001	0.0001	0.0
硫酸盐/水分	余量					

[0563] 实施例8~13

[0564] 粒状衣物洗涤剂组合物通常用于前装载式自动洗衣机(滚筒自动洗衣机)。

	8 (wt%)	9 (wt%)	10 (wt%)	11 (wt%)	12 (wt%)	13 (wt%)
直链烷基苯磺酸盐	8	7.1	7	6.5	7.5	7.5
AE3S	0	4.8	1.0	5.2	4	4
C ₁₂₋₁₄ 烷基硫酸盐	1	0	1	0	0	0
AE7	2.2	0	2.2	0	0	0
C ₁₀₋₁₂ 二甲基羟乙基氯化铵	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0
结晶层状硅酸盐(δ -Na ₂ Si ₂ O ₅)	4.1	0	4.8	0	0	0
沸石 A	5	0	5	0	2	2
柠檬酸	3	5	3	4	2.5	3

	碳酸钠	15	20	14	20	23	23
	硅酸盐 2R (SiO ₂ :Na ₂ O 之比为 2:1)	0.08	0	0.11	0	0	0
	去污剂	0.75	0.72	0.71	0.72	0	0
	丙烯酸/马来酸共聚物	1.1	3.7	1.0	3.7	2.6	3.8
	羧甲基纤维素	0.15	1.4	0.2	1.4	1	0.5
	蛋白酶 - Purafect (84 mg 活性物/g)	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13
	淀粉酶- Stainzyme Plus (20 mg 活性物/g)	0.2	0.15	0.2	0.3	0.15	0.15
	脂酶 - Lipex (18.00 mg 活性物/g)	0.05	0.15	0.1	0	0	0
	淀粉酶- Natalase (8.65 mg 活性物/g)	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15
[0566]	纤维素酶- Celluclean™ (15.6 mg 活性物/g)	0	0	0	0	0.1	0.1
	根据实施例 1 的本发明染料	0.01	0.006	0.008	0.007	0.02	0.005
	TAED	3.6	4.0	3.6	4.0	2.2	1.4
	过碳酸	13	13.2	13	13.2	16	14
	乙二胺-N,N'-二琥珀酸钠盐, (S,S)异构体(EDDS)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	羟基乙烷二磷酸盐(HEDP)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	MgSO ₄	0.42	0.42	0.42	0.42	0.4	0.4
	香料	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6
	抑泡剂聚集物	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05
	皂质	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0
	磺化酞菁锌(活性物)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0
	S-ACMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0
	直接紫 9 (活性物)	0	0	0.0001	0.0001	0	0
	硫酸盐/水和杂项	余量					

[0567] 上述任何组合物在如下条件下用于洗涤织物:在水中的浓度为7000~10000ppm, 20~90℃,且水:布比为5:1。典型的pH为约10。织物随后干燥。在一个方面,织物使用干燥器主动干燥。在一个方面,织物使用烙铁主动干燥。在另一方面,仅使织物在一条线上干燥,其中它们曝露于空气和任选地阳光。

[0568] 实施例14~20

[0569] 重垢液体衣物洗涤剂组合物

[0570]		14 (wt%)	15 (wt%)	16 (wt%)	17 (wt%)	18 (wt%)	19 (wt%)	20 (wt%)
--------	--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

[0571]

AES C ₁₂₋₁₅ 烷基乙氧基(1.8)硫酸盐	11	10	4	6.32	0	0	0
AE3S	0	0	0	0	2.4	0	0
直链烷基苯磺酸/硫酸	1.4	4	8	3.3	5	8	19
HSAS	3	5.1	3	0	0	0	0
甲酸钠	1.6	0.09	1.2	0.04	1.6	1.2	0.2
氢氧化钠	2.3	3.8	1.7	1.9	1.7	2.5	2.3
单乙醇胺	1.4	1.49	1.0	0.7	0	0	至 pH 8.2
二乙二醇	5.5	0.0	4.1	0.0	0	0	0
AE9	0.4	0.6	0.3	0.3	0	0	0
AE8	0	0	0	0	0	0	20.0
AE7	0	0	0	0	2.4	6	0
螯合剂(HEDP)	0.15	0.15	0.11	0.07	0.5	0.11	0.8
柠檬酸	2.5	3.96	1.88	1.98	0.9	2.5	0.6
C ₁₂₋₁₄ 二甲基胺氧化物	0.3	0.73	0.23	0.37	0	0	0
C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸	0.8	1.9	0.6	0.99	1.2	0	15.0
4-甲酰基-苯基硼酸	0	0	0	0	0.05	0.02	0.01
硼砂	1.43	1.5	1.1	0.75	0	1.07	0
乙醇	1.54	1.77	1.15	0.89	0	3	7
具有以下通式结构的化合物： 二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(C H ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)或其硫酸化或磺化变体，其中 n = 20 ~ 30 和 x = 3 ~ 8	0.1	0	0	0	0	0	2.0
乙氧基化(EO ₁₅)四亚乙基五胺	0.3	0.33	0.23	0.17	0.0	0.0	0
乙氧基化聚乙烯亚胺 ²	0	0	0	0	0	0	0.8
乙氧基化己二胺	0.8	0.81	0.6	0.4	1	1	
1,2-丙二醇	0.0	6.6	0.0	3.3	0.5	2	8.0
荧光增白剂	0.2	0.1	0.05	0.3	0.15	0.3	0.2
氢化蓖麻油衍生的结构化剂	0.1	0	0	0	0	0	0.1
香料	1.6	1.1	1.0	0.8	0.9	1.5	1.6
香料的芯壳三聚氰胺-甲醛包封物	0.10	0.05	0.01	0.02	0.1	0.05	0.1
蛋白酶(40.6 mg 活性物/g)	0.8	0.6	0.7	0.9	0.7	0.6	1.5
甘露聚糖酶： Mannaway (25 mg 活性物/g)	0.07	0.05	0.045	0.06	0.04	0.045	0.1

[0572]	淀粉酶: Stainzyme (15 mg 活性物/g)	0.3	0	0.3	0.1	0	0.4	0.1
	淀粉酶: Natalase (29 mg 活性物/g)	0	0.2	0.1	0.15	0.07	0	0.1
	木葡聚糖酶 (Whitezyme®, 20mg 活性物/g)	0.2	0.1	0	0	0.05	0.05	0.2
	Lipex® (18 mg 活性物/g)	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2	0	0
	根据实施例 1 的本发明染料	0.006	0.002	0.001	0.01	0.005	0.003	0.004
	*水、染料和微量物质	余量						

[0573] *基于总清洁和/或处理组合物重量,总共不超过12%水

[0574] 实施例21~25

[0575] 单位剂量组合物

[0576] 本实施例提供了多种用于单位剂量衣物洗涤剂的制剂。这样的单位剂量制剂可包括一个或多个隔室。

[0577] 下面的本发明的单位剂量的衣物洗涤剂制剂如下提供。

成分	21	22	23	24	25
烷基苯磺酸 C 11 ~ 13, 23.5% 2-苯基异构体	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
C ₁₂₋₁₄ 烷基乙氧基-3-硫酸盐	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
C ₁₂₋₁₄ 烷基 7-乙氧基化物	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
柠檬酸	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
脂肪酸	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
酶(作为%原材料, 非活性)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
乙氧基化聚乙烯亚胺 ¹	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
根据实施例 1 的本发明染料	0.005	0.006	0.003	0.001	0.1
羟基乙烷二磷酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
增白剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
P-二醇	15.8	13.8	13.8	13.8	13.8
甘油	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
MEA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
TIPA	-	-	2.0	-	-
TEA	-	2.0	-	-	-
异丙苯磺酸盐	-	-	-	-	2.0
环己基二甲醇	-	-	-	2.0	-
水	10	10	10	10	10

[0579]	结构化剂	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	香料	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	缓冲剂(单乙醇胺)	至 pH 8.0				
	溶剂(1,2-丙二醇、乙醇)	至 100%				

[0580] 实施例26

[0581] 多隔室单位剂量组合物

[0582] 本发明的多隔室单位剂量衣物洗涤制剂在下面提供。在这些实施例中单位剂量具有三个隔室,但类似组合物可制成具有2、4或5个隔室。用于包封隔室的薄膜是聚乙烯醇。

基础组合物	26	27	28	29
成分%				
甘油	5.3	5.0	5.0	4.2
1,2-丙二醇	10.0	15.3	17.5	16.4
柠檬酸	0.5	0.7	0.6	0.5
单乙醇胺	10.0	8.1	8.4	7.6
苛性钠	-	-	-	-
羟基乙烷二磷酸	1.1	2.0	0.6	1.5
聚乙二醇	0	0	2.5	3.0
亚硫酸钠	0.2	0.3	0.5	0.7
非离子 Marlipal C24EO7	20.1	14.3	13.0	18.6
HLAS	24.6	18.4	17.0	14.8
荧光增白剂 1 和/或 2	0.2	0.2	0.02	0.3
酶: 蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶、脂酶、纤维素和/或果胶裂解酶	1.5	1.5	1.0	0.4
[0583] C12-15 脂肪酸	16.4	6.0	11.0	13.0
二 $((C_2H_5O)(C_2H_4O)_n)(CH_3)-N^+-C_xH_{2x}-N^+-(CH_3)-$ 二 $((C_2H_5O)(C_2H_4O)_n)$ 或其硫酸化或磺化变体, 其中 $n = 20 \sim 30$ 和 $x = 3 \sim 8$	2.9	0.1	0	0
聚乙烯亚胺乙氧基化物 PEI600 E20	1.1	5.1	2.5	4.2
阳离子纤维素聚合物	0	0	0.3	0.5
无规接枝共聚物	0	1.5	0.3	0.2
MgCl ₂	0.2	0.2	0.1	0.3
结构化剂	0.2	0.12	0.2	0.2
香料(可包括香料微胶囊)	0.1	0.3	0.01	0.05
溶剂(1,2-丙二醇、乙醇)和任选的美观化剂	至 100%	至 100%	至 100%	至 100%

组合物	30			31		
	A	B	C	A	B	C
隔室						

每个隔室的体积	40 ml	5 ml	5 ml		40 ml	5 ml	5 ml
以 Wt.%计的活性材料							
香料	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6
根据实施例 1 的本发明染料	0	0.006	0		0	0	0.04
TiO ₂	-	-	-		-	0.1	-
亚硫酸钠	0.4	0.4	0.4		0.3	0.3	0.3
Acusol 305, Rohm&Haas	-				2	-	-
氢化蓖麻油	0.14	0.14	0.14		0.14	0.14	0.14
基础组合物 26、27、28 或 29	加至 100%	加至 100%	加至 100%		加至 100%	加至 100%	加至 100%

[0584]

组合物	32				33		
隔室	A	B	C		A	B	C
每个隔室的体积	40 ml	5 ml	5 ml		40 ml	5 ml	5 ml
以 Wt.%计的活性材料							
香料	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6
根据实施例 1 的本发明染料	0	0	< 0.05		< 0.01	0	0
TiO ₂	0.1	-	-		-	0.1	-
亚硫酸钠	0.4	0.4	0.4		0.3	0.3	0.3
Acusol 305, Rohm&Haas	1.2				2	-	-
氢化蓖麻油	0.14	0.14	0.14		0.14	0.14	0.14
基础组合物 26、27、28、29	加至 100%	加至 100%	加至 100%		加至 100%	加至 100%	加至 100%

[0585] 实施例34

[0586] 漂白和洗涤添加剂洗涤剂制剂

[0587]

成分	A	B	C	D	E	F
AES ¹	11.3	6.0	15.4	16.0	12.0	10.0
LAS ²	25.6	12.0	4.6	-	-	26.1
MEA-HSAS ³	-	-	-	3.5	-	-
DTPA: 二亚乙基三胺五乙酸	0.51	-	1.5	-	-	2.6
4,5-二羟基-1,3-苯二磺酸二钠盐	1.82	-	-	-	-	1.4
1,2-丙二醇	-	10	-	-	-	15
对苯二甲酸二甲酯、1,2-丙二醇、甲基封端的PEG的共聚物	2.0SS					
乙氧基化聚(乙烯亚胺乙基), PEI600 E20		1.8				
丙烯酸/马来酸共聚物			2.9			
Acusol 880 (疏水改性的非-离子多醇)				2.0	1.8	2.9

[0588]	蛋白酶(55mg/g活性物)	-	-	-	-	0.1	0.1
	淀粉酶(30mg/g活性物)	-	-	-	-	-	0.02
	香料	-	0.2	0.03	0.17	-	0.15
	增白剂	0.21	-	-	0.15	-	0.18
	根据实施例1的本发明染料	0.01	0.005	0.006	0.002	0.007	0.008
	水、其它任选试剂/组分*	至 100%, 余量	至 100%, 余量	至 100%, 余量	至 100%, 余量	至 100%, 余量	至 100%, 余量

[0589] *其它任选试剂/组分包括抑泡剂、结构化剂(诸如,基于氢化蓖麻油的那些(优选氢化蓖麻油,阴离子预混物))、溶剂和/或云母珠光美学增强剂。

[0590] 组合物实施例的原料和注释

[0591] LAS是平均脂族碳链长度为 C_9 - C_{15} 的直链烷基苯磺酸盐(HLAS是酸形式)。

[0592] C_{12-14} 二甲基羟乙基氯化铵。

[0593] AE3S是 C_{12-15} 烷基乙氧基(3)硫酸盐。

[0594] AE7是平均乙氧基化度为7的乙氧基化 C_{12-15} 醇。

[0595] AES是 C_{10-18} 烷基乙氧基硫酸盐。

[0596] AE9是平均乙氧基化度为9的乙氧基化 C_{12-13} 醇。

[0597] HSAS或HC1617HSAS是平均碳链长度为约16-17的中等支链伯烷基硫酸盐。

[0598] 聚丙烯酸酯MW 4500由BASF, Ludwigshafen, Germany供应。

[0599] 羧甲基纤维素是由CP Kelco, Arnhem, Netherlands供应的 **Finnfix®** V。

[0600] 合适的螯合剂是例如二乙烯四胺五乙酸(DTPA)或羟乙叉二膦酸盐(HEDP)。

[0601] **Savinase®**、**Natalase®**、**Stainzyme®**、**Lipex®**、**Celluclean™**、**Mannaway®**和**Whitezyme®**都是Novozymes, Bagsvaerd, Denmark的产品。

[0602] 蛋白酶可由Genencor International, Palo Alto, California, USA(例如Purafect **Prime®**)或Novozymes, Bagsvaerd, Denmark(例如**Liquanase®**、**Coronase®**)供应。

[0603] 荧光增白剂1是**Tinopal®**AMS, 荧光增白剂2是**Tinopal®**CBS-X。

[0604] 直接紫9是**Pergasol®**紫BN-Z。

[0605] NOBS是壬酰氧基苯磺酸钠。

[0606] TAED是四乙酰基乙二胺。

[0607] S-ACMC是与C.I.反应蓝19匹配的羧甲基纤维素,由Megazyme, Wicklow, Ireland以产品名AZO-CM-CELLULOSE出售。

[0608] 去污剂是**Repel-o-tex®**PF。

[0609] 丙烯酸/马来酸共聚物的分子量为70,000,丙烯酸盐:马来酸盐之比为70:30。

[0610] EDDS是乙二胺-N,N'-二琥珀酸钠盐。

- [0611] 抑泡聚集物由Dow Corning, Midland, Michigan, USA供应。
- [0612] HSAS是在US 6,020,303和US 6,060,443中公开的中等支链烷基硫酸盐。
- [0613] C₁₂₋₁₄二甲胺氧化物由Procter&Gamble Chemicals, Cincinnati, USA供应。
- [0614] 无规接枝共聚物是聚醋酸乙烯酯接枝的聚环氧乙烷共聚物,其具有聚环氧乙烷主链和多个聚醋酸乙烯酯侧链。聚环氧乙烷主链的分子量为约6000,且聚环氧乙烷与聚醋酸乙烯酯的分子量之比为约40:60,且每50个环氧乙烷单元上不超过1个接枝点。
- [0615] 乙氧基化聚乙烯亚胺是每个-NH上具有20个乙氧基化基团的聚乙烯亚胺 (MW=600)。
- [0616] 阳离子纤维素聚合物是来自Amerchol Corporation的LK400、LR400和/或JR30M。
- [0617] 注:所有酶的水平表达为%酶原料。