



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101370925 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 200780002960. X

(22) 申请日 2007. 01. 19

(30) 优先权数据

60/761, 428 2006. 01. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/001648 2007. 01. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/087252 EN 2007. 08. 02

(73) 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72) 发明人 帕特里克·D·穆尔

尤金·S·萨德洛斯基

多米尼克·J·瓦伦蒂

爱德华多·托里斯

劳伦特·D·基肯

罗伯特·L·马哈菲

马克·R·西维克 凯文·L·科特

基思·H·贝克 塞西尔·帕斯奎尔

曼纽拉·贾维特 林茂一

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 巫肖南

(51) Int. Cl.

*C11D 3/40* (2006. 01)

*C09B 44/20* (2006. 01)

*C09B 69/00* (2006. 01)

(56) 对比文件

DD 216953 A1, 1985. 01. 02,

GB 1411243 A, 1975. 10. 22,

GB 1276686 A, 1972. 06. 07,

审查员 陈伊诺

权利要求书14页 说明书45页

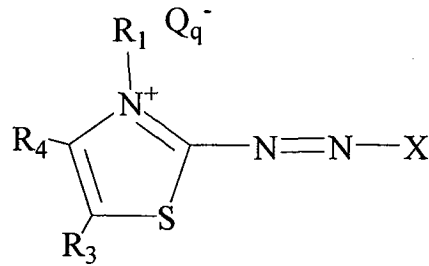
(54) 发明名称

含噻唑鎓染料的洗熨护理组合物

(57) 摘要

本发明涉及噻唑鎓染料、包括一种或多种噻唑鎓染料的洗熨护理组合物、制备该染料和洗熨护理组合物的方法、以及使用该染料和洗熨护理组合物的方法。本发明的染料、组合物和方法在提供改进的织物调色（包括白色织物的增白）方面是有利的，同时避免了染料在织物上显著累积。

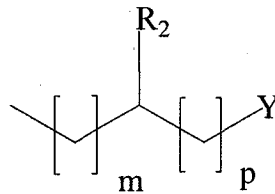
1. 一种用于洗熨护理组合物的增白剂,其包括选自通式(V)的偶氮染料的噻唑鎓染料;



式 V

其中:

a.)  $R_1$  选自支链或非支链的  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分、芳烷基部分、聚环氧烷部分、或具有下式(VI)的部分;



式 VI

其中

(i)  $R_2$  选自氢、甲基、乙基、丙基、乙酸根或羟基部分;  $m$  和  $p$  独立地为 0 至  $(n-1)$  的整数,条件是  $n$  为 1 至 6 的整数,且  $m+p=(n-1)$ ;

(ii)  $Y$  选自羟基、磺酸根、硫酸根、羧酸根或乙酸根部分;

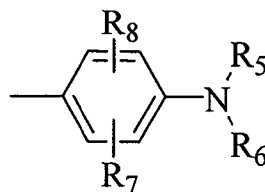
b.)  $R_3$  和  $R_4$ :

i.) 独立地选自氢;饱和或不饱和的  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分;羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基部分;除羟基氧以外还包含氧原子的羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基部分;聚醚部分;氨基- $(C_1-C_{22})$ -烷基部分;取代或非取代苯基部分;取代或非取代苄基部分;由磺酸根、硫酸根、乙酸根、或羧酸根封端的  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分;或

ii.) 当结合在一起时,形成饱和或不饱和的杂环部分;或

iii.) 当结合在一起时,形成由硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和羧酸根取代的饱和或不饱和的杂环或碳环部分;

c.)  $X$  为具有下式 VII 的部分;



式 VII

其中:

i.)  $R_5$  和  $R_6$ :

(a) 独立地选自氢、饱和或不饱和的  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分；羟基  $-(C_2-C_{22})$ -烷基部分；除羟基氧以外还包含氧原子的羟基  $-(C_2-C_{22})$ -烷基部分；封端或未封端的聚醚部分；氨基  $-(C_1-C_{22})$ -烷基部分；取代或非取代的芳基部分；取代或非取代的苄基部分；包含封端  $C_1-C_4$  烷基醚、磺酸根、硫酸根、乙酸根或羧酸根部分的  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分；噻唑部分；或

(b) 当结合在一起时，形成饱和或不饱和的杂环部分；

(c) 当结合在一起时，形成由一个或多个烷醇根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和 / 或羧酸根部分所取代的饱和或不饱和的杂环部分；

(d) 当与  $R_7$  和 / 或  $R_8$  结合在一起时，形成一个或多个饱和或不饱和的杂环部分，所述杂环部分任选由一个或多个烷醇根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和 / 或羧酸根部分所取代；

ii.)  $R_7$  和  $R_8$  可以独立地选自氢或者饱和或不饱和烷基部分；

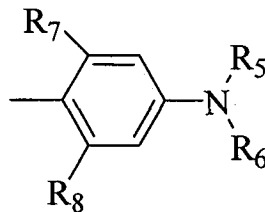
d.)  $Q^-$  为平衡式 I 化合物的总电荷的阴离子，下标  $q$  为 0 或 1。

2. 如权利要求 1 所述的增白剂，其中对于所述噻唑鎓染料：

a.)  $R_1$  为甲基部分；

b.)  $R_3$  和  $R_4$  为氢；和

c.) X 具有下式 VIII：



式 VIII

其中

(i)  $R_5$  和  $R_6$  如权利要求 1 中所定义；

(ii)  $R_7$  为氢或甲基部分；和

(iii)  $R_8$  为氢。

3. 如权利要求 1 所述的增白剂，其中  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地包括 1 至 20 个环氧烷单元；并独立地包括选自下列物质的部分：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、或缩水甘油基十六烷基醚。

4. 如权利要求 1 所述的增白剂，其中所述噻唑鎓染料选自下述化合物及它们的混合物。

1	(E)-2-((4-(苄基(甲基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
2	(E)-2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
3	(E)-2-((4-(双(2-羟乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
4	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
5	(E)-2-((4-(双(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
6	(E)-2-((4-(双(14-羟基-5,8,11-三甲基-3,6,9,12-四氧杂十五烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓

7	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
8	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
9	(E)-2-((4-(双(35-羟基-5,8,11,14,17,20,23-七甲基-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十五烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
10	(E)-2-((4-(双(3-(2,3-二羟基丙氧基)-2-羟丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
11	(E)-2-((4-(双(2,3-二羟基丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
12	(E)-2-((4-((2-羟基-3-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(2-羟基-3-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
13	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
14	(E)-2-((4-(双(35-羟基-17,20,23,26,29,32-六甲基-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十六烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
15	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
16	(E)-2-((4-((2-(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-乙酰氧基乙

	氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
17	(E)-2-((4-(苄基(2,3-二羟基丙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
18	(E)-2-(2-((4-(双(35-羟基-17,20,23,26,29,32-六甲基-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十六烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦-3-基)乙酸盐
19	(E)-2-((4-(苄基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
20	(E)-2-((4-((2-叔丁氧基-15-羟基-6,9,12-三甲基-4,7,10,13-四氧杂十七烷基)(2-(叔丁氧基甲基)-17-羟基-5,8,11,14-四甲基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
21	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
22	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-5-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎦
23	(E)-2-(2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦-3-基)乙酸盐
24	(E)-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
25	(E)-2-((4-(苄基(1,17-二羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基-18-基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
26	(E)-2-((4-((2-(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙氧基)乙

	基)(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
27	(E)-2-(2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-6-甲氧基苯并[d]噻唑-3-鎓-3-基)乙酸盐
28	(E)-2-((4-((3-叔丁氧基-2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(3-叔丁氧基-2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
29	(E)-2-((4-((3-丁氧基-2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(3-丁氧基-2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
30	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
31	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
32	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-(十三烷基氧基)丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-(十三烷基氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
33	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
34	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎓

35	(E)-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
36	(E)-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
37	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎓
38	(E)-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
39	(E)-2-((4-(苄基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎓
40	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
41	(E)-3-(2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)丙烷-1-磺酸盐
42	(E)-4-(2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)丁烷-1-磺酸盐
43	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎓
44	(E)-3-苄基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
45	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓



46	(E)-3-苄基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
47	(E)-3-苄基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
48	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)(2-(2-羟基乙氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
49	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
50	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2,6-二甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
51	(E)-2-((4-((4-(17-羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十七烷基氧基)-3-甲氧基苄基)(甲基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
52	(E)-2-((1-(1-羟基-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九氧杂二十八烷-28-基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
53	(E)-4-(2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)丁烷-1-磺酸盐
54	(E)-4-(2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓-3-基)丁烷-1-磺酸盐
55	(E)-2-((4-((2-羟乙基)(甲基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
56	(E)-2-(甲基(4-((3-甲基噻唑-3-鎓-2-基)二氮烯基)苯基)氨基)乙基硫酸盐
57	(E)-2-((4-(丁基(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基

	噻唑-3-鎦
58	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
59	(E)-2-((4-((2-羟乙基)(异丙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
60	(E)-2-((4-((14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(1-羟基-3,6,9,13-四氧杂十五烷-15-基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-6-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎦
61	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
62	(E)-2-((4-(苄基(3-(3-(3-(2,3-二羟基丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
63	(E)-3-(2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦-3-基)丙烷-1-磺酸盐
64	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2,5-二甲苯基)二氮烯基)-6-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎦
65	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
66	(E)-3-乙基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
67	(E)-3-乙基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
68	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)

	氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
69	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓
70	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
71	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓
72	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
73	2-((E)-(4-((14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(17-羟基-3-(4-((E)-噻唑-2-基二氮烯基)苯基)-6,9,12,15-四氧杂-3-氮杂十七烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
74	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基-5-硝基噻唑-3-鎓
75	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基-5-硝基噻唑-3-鎓
76	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓-4-甲酸盐
77	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓-4-甲酸盐
78	(E)-2-((4-(苄基(2-(叔丁氧基甲基)-17-羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十七烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓

79	(E)-2-((4-((2-(叔丁氧基甲基)-14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(乙基)氨基)-2-羟基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
80	(E)-2-((4-((13-(仲丁氧基甲基)-1-羟基-3,6,9,12-四氧杂十五烷-15-基)(2-(仲丁氧基甲基)-14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓

5. 如权利要求 4 所述的增白剂,其中所述噻唑鎓染料选自下述化合物及它们的混合物。

1	(E)-2-((4-(苄基(甲基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
4	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
5	(E)-2-((4-(双(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
7	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
8	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
12	(E)-2-((4-((2-羟基-3-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(2-羟基-3-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
13	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
15	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮

	烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
16	(E)-2-((4-((2-(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
17	(E)-2-((4-(苄基(2,3-二羟基丙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
21	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
24	(E)-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
25	(E)-2-((4-(苄基(1,17-二羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基-18-基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
26	(E)-2-((4-((2-(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
30	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
31	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
33	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
36	(E)-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)

	氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
38	(E)-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
40	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎘
45	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎘
48	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)(2-(2-羟基乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘

6. 如权利要求 5 所述的增白剂,其中所述噻唑鎘染料选自下述化合物及它们的混合物。

12	(E)-2-((4-((2-羟基-3-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(2-羟基-3-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
13	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
15	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
16	(E)-2-((4-((2-(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘
24	(E)-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎘

25	(E)-2-((4-(苄基(1,17-二羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基-18-基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
26	(E)-2-((4-((2-(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
30	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
31	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
33	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
36	(E)-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
38	(E)-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
40	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
45	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
48	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)(2-(2-羟基乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦

## 含噻唑鎓染料的洗熨护理组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明基于 35U. S. C § 119(e) 要求于 2006 年 1 月 23 日提交的美国临时申请第 60/761, 428 号的优先权。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及噻唑鎓染料、包含一种或多种噻唑鎓染料的洗熨护理组合物、制备该染料和洗熨护理组合物的方法、以及使用该染料和洗熨护理组合物的方法。

### 背景技术

[0004] 穿戴过和 / 或洗熨过的织物 ( 典型地, 例如白色织物的较浅颜色的织物 ) 通常会变色 (discolor)。例如, 重复洗熨过的白色织物在颜色外观上可呈现出变黄, 这导致织物看起来用的时间较长和较旧。在克服这种织物变色的努力中, 某些洗熨洗涤剂产品加入了在洗熨洗涤和 / 或漂洗周期中附着至织物的调色或发蓝染料 (hueing or bluing dye)。不幸的是, 这种调色或发蓝染料通常趋于在织物上积聚, 因此使织物带有不希望有的蓝色调 (bluish tint)。因此, 通常使用氯处理以减少前述发蓝染料的积聚。尽管氯处理能够生效, 但是在洗熨方法中它是额外的、不方便的步骤。而且, 氯处理成本很高, 并且对于织物来说是苛刻的 - 其有助于增加织物的降解。因此, 存在改进洗熨护理产品的需要, 其能够阻遏不希望有的织物变色, 包括白色织物的变黄。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及噻唑鎓染料、包含一种或多种噻唑鎓染料的洗熨护理组合物、制备该染料和洗熨护理组合物的方法、以及使用该染料和洗熨护理组合物的方法。本发明的染料、组合物和方法在提供改进的织物调色 ( 包括白色织物的增白 ) 同时避免发蓝染料在织物上显著累积方面是有利的。

### 具体实施方式

[0006] 定义

[0007] 当在本发明中使用时, 除非另外指明, 术语“洗熨护理组合物”包括粒状、粉末、液体、凝胶、糊状、棒形和 / 或片型的洗涤剂和 / 或织物处理组合物。

[0008] 当在本发明中使用时, 除非另外指明, 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、织物增新组合物和它们的组合。这种组合物可以但不必是加入漂洗剂的组合物。

[0009] 当在本发明中使用时, 当在权利要求中使用时, 包括“所述”、“一个”和“一种”的冠词理解为表示一个或多个所要求或所描述的。

[0010] 当在本发明中使用时, 术语“包括”、“包含”和“含有”表示是非限制性的。

[0011] 当在本发明中使用时, 术语聚醚定义为通过醚氧原子化学连接的至少两个重复的



醚单元。这种聚醚可衍生自包括但不限于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧己烷、缩水甘油、表氯醇、季戊四醇、葡萄糖或它们的组合的物质。

[0012] 当在本发明中使用时,封端聚醚指的是由下述烷基或芳基部分封端的聚醚:这些烷基或芳基部分包括但不限于选自甲基、乙基、丁基、异丙基、叔丁基、戊基 (amy1)、苜基、戊基 (penty1) 和乙酰基的部分。

[0013] 当在本发明中使用时,“E0”代表环氧乙烷部分。

[0014] 当在本发明中使用时,“P0”代表环氧丙烷部分。

[0015] 在本发明的试验方法部分中公开的试验方法应该用于测定本发明的各参数值。

[0016] 除非另外说明,所有组分或组合物浓度是关于该组分或者组合物的活性部分,并且不包括在该组分或组合物的市售来源中可能存在的杂质,例如,残留溶剂或者副产物。

[0017] 除非另外指明,按重量计算所有百分数和比率。除非另外指明,基于总的组合物来计算所有百分数和比率。

[0018] 应了解,在全部说明书中给出的每个最大数字限度包括每个较低数字限度,就像该较低数字限度清楚地写在说明书当中一样。在全部说明书中给出的每个最小数字限度将包括每个较高数字限度,就像该较高数字限度清楚地写在说明书当中一样。在全部说明书中给出的每个数值范围将包括落在该较宽数值范围之内每个较窄数值范围,就像该较窄数值范围全部清楚地写在说明书当中一样。

[0019] 将所有引用的文献结合在本发明相关部分中作为参考;不应将任何文献的引文视为承认它是关于本发明的现有技术。

#### [0020] 洗熨护理组合物

[0021] 一方面,公开了一种洗熨护理组合物,其可以包括洗熨护理成分和合适的噻唑鎓染料。合适的噻唑鎓染料包括在洗熨洗涤周期中呈现良好着色效率而不会在洗熨后呈现过量的不希望有的累积的噻唑鎓染料。因此,避免了在用本发明的洗涤剂组合物重复洗涤后的不希望有的发蓝 (bluing),并且不需要昂贵和苛刻的氯处理。合适的噻唑鎓染料包括在本说明书的标题“合适的噻唑鎓染料”下描述的噻唑鎓染料。

[0022] 一方面,在本说明书中公开的洗熨护理组合物能够使用在本说明书中公开的如本说明书的式 V 至 VIII 所详述的噻唑鎓染料。

[0023] 一方面,合适的噻唑鎓染料包括如在本说明书的表 1 和 2 中详述的噻唑鎓染料分子编号 1-80。

[0024] 一方面,合适的噻唑鎓染料包括如在本说明书的表 1 和 2 中详述的噻唑鎓染料分子编号 1、4、5、7、8、12、13、15、16、17、21、24、25、26、30、31、33、36、38、40、45 和 48。

[0025] 一方面,合适的噻唑鎓染料包括如在本说明书的表 1 和 2 中详述的噻唑鎓染料分子编号 12、13、15、16、24、25、26、30、31、33、36、38、40、45 和 48。

[0026] 一方面,在本说明书中公开的洗熨护理组合物能够使用在本说明书中公开的合适的噻唑鎓染料的任何组合。

[0027] 一方面,在本说明书中公开的洗熨护理组合物能够使用非调色染料 (non-hueing dye) 与噻唑鎓染料的结合。非调色染料可选自在美国专利申请 2005/028820A1、美国专利 4,137,243、美国专利 4,601,725 和美国专利 4,871,371 中公开的非调色染料。尽管不受限于理论,但相信结合使用噻唑鎓染料和非调色染料使得可以灵活地将颜色混合至希望的颜色。

彩。

[0028] 一方面,在本说明书中公开的洗熨护理组合物能够使用非调色染料与噻唑鎓染料的结合,该非调色染料可以是非直染的(non-substantive)。噻唑鎓染料和非调色染料的结合能够使产品颜色和织物色彩的用户化(customization)。一方面,可使用酸性蓝7作为非调色非着色染料。

[0029] 一方面,可在胶囊形式的洗熨护理组合物中使用包括合适的噻唑鎓染料的任何组分。这种胶囊可包括一种或多种这样的组分。

[0030] 一方面,公开了下述洗熨护理组合物:其包括噻唑鎓染料和洗熨护理成分,并且具有大于10但小于40、约15至约35、乃至约15至约30的调色效率,还具有约30%至约85%、约40%至约85%、约50%至约85%的洗污能力。

[0031] 作为本发明有用的方面,合适的洗熨护理成分包括但不限于在本说明书中描述的物质,包括如本说明书中所述的助剂物质。

#### [0032] 液体洗熨洗涤剂组合物

[0033] 一方面,本发明中公开的洗熨护理组合物可采取液体洗熨洗涤剂组合物的形式。一方面,该组合物可以是重垢型液体组合物。该组合物可包括足够量的表面活性剂以提供所需水平的一种或多种洗涤性能(通常以总组合物重量计,该足够量为约5%至约90%、约5%至约70%、乃至约5%至约40%),并且包括足够的合适噻唑鎓染料以便为在包含该洗涤剂的溶液中洗涤的织物提供着色效果(通常以总组合物重量计,其量为约0.0001%至约0.05%、乃至约0.001%至约0.01%),上述合适的噻唑鎓染料在本说明书的标题“合适的噻唑鎓染料”下描述。

[0034] 液体洗涤剂组合物包括水性非表面活性液体载体。通常,在本发明所述组合物中使用的水性非表面活性液体载体的量将有效地溶解、悬浮或者分散组合物组分。例如,组合物可包括,以重量计,约5%至约90%、约10%至约70%、乃至约20%至约70%的水性非表面活性液体载体。

[0035] 水性非表面活性液体载体的最成本有效的类型可能是水。因此,水性非表面活性的液体载体组分如果不完全是水,则可能通常大部分是水。尽管为本发明的目的,其它类型的水可溶混液体如烷醇、二醇、其它多元醇、醚、胺等通常可以被加入到液体洗涤剂组合物中作为共溶剂或者稳定剂,但可以尽量减少这种水可溶混的液体使用以缩减组合物成本。因此,本发明的液体洗涤剂产品的水性液体载体组分通常将包括浓度以组合物重量计为约5%至约90%、乃至约20%至约70%的水。

[0036] 本发明中的液体洗涤剂组合物可采取表面活性剂、噻唑鎓染料以及特定任选其它成分(其中的一些可能通常是固体形式)与组合物中通常为液体的组分如液体脂肪醇乙氧基化物非离子表面活性剂、水性液体载体及任何其它常用液体任选成分相结合的水溶液或者均匀分散体或悬浮液的形式。该溶液、分散体或者悬浮液将会是可接受地相稳定的,并且通常具有约100至600cps、更优选约150至400cps的粘度。为本发明的目的,用使用#21旋子的Brookfield LVDV-II+粘度计装置来检测粘度。

[0037] 合适的表面活性剂可以是阴离子、非离子、阳离子、两性离子和/或两性表面活性剂。一方面,洗涤剂组合物包括阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或者它们的混合物。

[0038] 合适的阴离子表面活性剂可以是任何常用于液体洗涤剂产品的常规阴离子表面

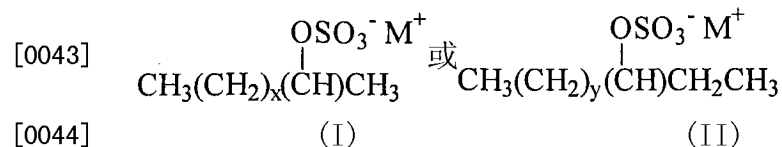
活性剂类型。这种表面活性剂包括烷基苯磺酸及其盐、以及烷氧基化或非烷氧基化的烷基硫酸盐物质。

[0039] 示例性的阴离子表面活性剂是 C<sub>10-16</sub> 烷基苯磺酸、优选 C<sub>11-14</sub> 烷基苯磺酸的碱金属盐。一方面,烷基是线型的。这种线型烷基苯磺酸盐通称“LAS”。例如在美国专利 2, 220, 099 和 2, 477, 383 中描述了这种表面活性剂及其制备。尤其优选的是线型直链烷基苯磺酸的钠盐和钾盐,其中烷基中的碳原子平均数为约 11 至 14。C<sub>11-14</sub> 如 C<sub>12</sub> 的 LAS 的钠盐是这种表面活性剂的具体例子。

[0040] 另一种示例性阴离子表面活性剂类型包括乙氧基化烷基硫酸盐表面活性剂。这种物质又名烷基醚硫酸盐或者烷基聚乙氧基化硫酸盐,其是对应于下式的物质: R' -O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub>M, 其中 R' 为 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> 烷基, n 为约 1 至 20, 且 M 为成盐阳离子。在一个具体实施方式中, R' 是 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, n 为约 1 至 15, 且 M 为钠、钾、铵、烷基铵、或烷醇铵。在更具体的实施方式中, R' 为 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, n 为约 1 至 6, 且 M 为钠。

[0041] 烷基醚硫酸盐通常以包括不同 R' 链长和不同乙氧基化程度的混合物形式使用。通常,这种混合物将不可避免地还含有一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分子式中 n = 0 的表面活性剂。也可将非乙氧基化烷基硫酸盐分别加入到本发明组合物中,并用作可能存在的任何阴离子表面活性剂组分或在其中使用。非烷氧基化烷基醚硫酸盐表面活性剂,例如,非乙氧基化的烷基醚硫酸盐表面活性剂是那些通过较高级 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇的硫酸化来制备的表面活性剂。常规的伯烷基硫酸盐表面活性剂具有通式: ROSO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>, 其中 R 典型地为线型 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> 烃基,其可以是直链或者支链的,且 M 为水可溶的阳离子。在具体实施方式中, R 为 C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> 烷基,且 M 为碱金属,更具体地, R 为 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 烷基,且 M 为钠。

[0042] 可用于本发明的阴离子表面活性剂的非限定性的具体例子包括:a) C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> 烷基苯磺酸盐 (LAS); b) C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 支链无规伯烷基硫酸盐 (AS); c) 具有式 (I) 和 (II) 的 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 仲 (2, 3) 烷基硫酸盐:



[0045] 其中,式 (I) 和 (II) 中的 M 为提供电中性的氢或者阳离子,且所有的 M 单元,无论与表面活性剂缔合还是与助剂成分缔合,根据技术人员所分离出的形式或者根据使用该化合物的体系的相对 pH 值,可以是氢原子或者阳离子,优选阳离子的非限定性例子包括钠、钾、铵及其混合物;x 是至少约 7、优选至少约 9 的整数;且 y 是至少为 8、优选至少约 9 的整数;d) C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烷基烷氧基硫酸盐 (AE<sub>x</sub>S), 其中优选 x 为 1 至 30; e) 优选包括 1-5 个乙氧基单元的 C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> 烷基烷氧基碳酸盐; f) 如在 US 6, 020, 303 和 US 6, 060, 443 中论述的中链的支链烷基硫酸盐; g) 如在 US 6, 008, 181 和 US 6, 020, 303 中论述的中链的支链烷基烷氧基硫酸盐; h) 如在 WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、W099/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549 和 WO 00/23548 中论述的改性烷基苯磺酸盐 (MLAS); i) 甲基酯硫酸盐 (MES); 和 j) α-烯烴磺酸盐 (AOS)。

[0046] 可用于本发明中的合适的非离子表面活性剂可包括任何常用于液体洗涤剂产品中的常规非离子表面活性剂类型。这些物质包括烷氧基化脂肪醇和氧化胺表面活性剂。优

选用于本发明的液体洗涤剂产品的是通常为液体的非离子表面活性剂。

[0047] 用于本发明中的合适的非离子表面活性剂包括脂肪醇烷氧基化物非离子表面活性剂。脂肪醇烷氧基化物是对应于下述通式的物质： $R_1(C_mH_{2m}O)_nOH$ ，其中  $R_1$  为  $C_8-C_{16}$  烷基， $m$  为 2 至 4，且  $n$  为约 2 至 12。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。在一个实施方式中，烷氧基化脂肪醇也将是每分子包含约 2 至 12 个环氧乙烷部分、更优选每分子包含约 3 至 10 个环氧乙烷部分的乙氧基化物物质。

[0048] 可用于本发明的液体洗涤剂组合物中的烷氧基化脂肪醇物质经常具有约 3 至 17 的亲水-亲油平衡 (HLB)。更优选地，该物质的 HLB 为约 6 至 15，最优选约 8 至 15。烷氧基化脂肪醇非离子表面活性剂已经由 Shell Chemical Company 以商品名 **Neodol®** 在市场上出售。

[0049] 可用于本发明的非离子表面活性剂的另一合适类型包括氧化胺表面活性剂。氧化胺是在本领域中经常被称作“半极性”非离子物质的物质。氧化胺具有分子式： $R(EO)_x(PO)_y(BO)_zN(O)(CH_2R')_2 \cdot qH_2O$ 。在该分子式中， $R$  是相对长链的烃基部分，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，更优选是  $C_{12}-C_{16}$  伯烷基。 $R'$  是短链部分，优选选自氢、甲基和  $-CH_2OH$ 。当  $x+y+z$  不为 0 时， $EO$  是亚乙氧基， $PO$  是亚丙氧基，且  $BO$  是亚丁氧基。使用  $C_{12-14}$  烷基二甲基氧化胺来举例说明氧化胺表面活性剂。

[0050] 非离子表面活性剂的非限定性例子包括：a)  $C_{12}-C_{18}$  烷基乙氧基化物，例如，Shell 的 **NEODOL®** 非离子表面活性剂；b)  $C_6-C_{12}$  烷基酚烷氧基化物，其中烷氧基化物单元是亚乙氧基单元和亚丙氧基单元的混合物；c)  $C_{12}-C_{18}$  醇和  $C_6-C_{12}$  烷基酚与环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物的缩合物，例如来自 BASF 的 **Pluronic®**；d) 如 US 6, 150, 322 中论述的  $C_{14}-C_{22}$  中链支链醇 (BA)；e) 如 US 6, 153, 577、US 6, 020, 303 和 US 6, 093, 856 中所论述的  $C_{14}-C_{22}$  中链支链烷基烷氧基化物， $BAE_x$ ，其中  $x$  是 1 至 30；f) 如在 1986 年 1 月 26 日授权的 Llenado 的 U. S. 4, 565, 647 中论述的烷基多糖；特别是如 US 4, 483, 780 和 US 4, 483, 779 中论述的烷基多葡萄糖苷；g) 如 US 5, 332, 528、WO 92/06162、WO 93/19146、WO 93/19038 和 WO 94/09099 中论述的多羟基脂肪酸酰胺；和 h) 如 US 6, 482, 994 和 WO 01/42408 中论述的醚封端的多（烷氧基化）醇表面活性剂。

[0051] 在本发明的洗熨洗涤剂组合物中，洗涤性表面活性剂组分可包括阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂物质的结合。在这种情况下，阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂的重量比通常为 10 : 90 至 90 : 10，更通常为 30 : 70 至 70 : 30。

[0052] 阳离子表面活性剂在本领域中是公知的，它们的非限定性例子包括能够具有至多 26 个碳原子的季铵表面活性剂。另外的例子包括 a) 如 US 6, 136, 769 中论述的烷氧基化季铵 (AQA) 表面活性剂；b) 如 6, 004, 922 中论述的二甲基羟乙基季铵；c) 如 WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005 和 WO 98/35006 中论述的多胺阳离子表面活性剂；d) 如美国专利第 4, 228, 042、4, 239, 660、4, 260, 529 号和 US 6, 022, 844 中论述的阳离子酯表面活性剂；和 e) 如 US 6, 221, 825 和 WO 00/47708 中论述的氨基表面活性剂，特别是酰胺基丙基二甲基胺 (APA)。

[0053] 两性离子表面活性剂的非限定性例子包括：仲胺和叔胺的衍生物；杂环仲胺和叔胺的衍生物；或者季铵、季磷或叔铈衍生物。两性离子表面活性剂的例子见 1975 年 12 月 30

日授权的 Laughlin 等人的美国专利第 3,929,678 号的第 19 栏 38 行至第 22 栏第 48 行;甜菜碱,包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰胺基丙基甜菜碱、 $C_8$  至  $C_{18}$  (优选  $C_{12}$  至  $C_{18}$ ) 氧化胺和磺基和羟基甜菜碱如 N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐(其中烷基可以是  $C_8$  至  $C_{18}$ , 优选  $C_{10}$  至  $C_{14}$ )。

[0054] 两性表面活性剂的非限定性例子包括:仲胺或叔胺的脂肪族衍生物或杂环仲胺和叔胺的脂肪族衍生物,其中脂烃基可以是直链或支链的。脂肪族取代基之一包含至少约 8 个碳原子(通常为约 8 至约 18 个碳原子),且其中的至少一个包含阴离子水可溶性基团如羧基、磺酸根、硫酸根。两性表面活性剂的例子见 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等人的美国专利第 3,929,678 号第 19 栏 18-35 行。

#### [0055] 粒状洗熨洗涤剂组合物

[0056] 一方面,本发明中公开的洗熨护理组合物可采取粒状洗熨洗涤剂组合物的形式。该组合物可包括足够量的合适噻唑鎓染料(其在本说明书的标题“合适的噻唑鎓染料”下描述),以便为在包含该洗涤剂的溶液中洗涤的织物提供着色效果,通常以总组合物重量计,上述足够量为约 0.0001% 至约 0.05%、乃至约 0.001% 至约 0.01%。

[0057] 本发明的粒状洗涤剂组合物可包括任何数量的常规洗涤剂成分。例如,洗涤剂组合物的表面活性剂体系可包括阴离子、非离子、两性离子、两性阳离子类及其可相容的混合物。在 1972 年 5 月 23 日授权的 Norris 的美国专利 3,664,961 中和在 1975 年 12 月 30 日授权的 Laughlin 等人的美国专利 3,919,678 中描述了用于粒状组合物的洗涤剂表面活性剂。阳离子表面活性剂包括在 1980 年 9 月 16 日授权的 Cockrell 的美国专利 4,222,905 中和在 1980 年 12 月 16 日授权的 Murphy 的美国专利 4,239,659 中描述的那些。

[0058] 表面活性剂体系的非限定性例子包括常规  $C_{11}$ - $C_{18}$  烷基苯磺酸盐(“LAS”)和支链无规  $C_{10}$ - $C_{20}$  伯烷基硫酸盐(“AS”)、分子式为  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$  和  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$  的  $C_{10}$ - $C_{18}$  仲(2,3)烷基硫酸盐(其中 x 和 (y+1) 为至少约 7、优选至少约 9 的整数, M 为水可溶性阳离子(特别是钠))、例如油烯基硫酸盐的不饱和硫酸盐、 $C_{10}$ - $C_{18}$  烷基烷氧基硫酸盐(“AE<sub>x</sub>S”;特别是 EO 1-7 乙氧基硫酸盐)、 $C_{10}$ - $C_{18}$  烷基烷氧基羧酸盐(特别是 EO 1-5 乙氧基羧酸盐)、 $C_{10}$ - $C_{18}$  甘油醚、 $C_{10}$ - $C_{18}$  烷基多葡萄糖苷及其相应硫酸化多葡萄糖苷、以及  $C_{12}$ - $C_{18}$   $\alpha$ -磺化脂肪酸酯。如果需要,也可以向表面活性剂体系中加入常规的非离子和两性表面活性剂,如包括所谓的窄峰烷基乙氧基化物和  $C_6$ - $C_{12}$  烷基酚烷氧基化物(特别是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物)的  $C_{12}$ - $C_{18}$  烷基乙氧基化物(“AE”)、 $C_{12}$ - $C_{18}$  甜菜碱和磺基甜菜碱(“磺基甜菜碱”)、 $C_{10}$ - $C_{18}$  氧化胺等。也可以使用  $C_{10}$ - $C_{18}$  N-烷基多羟基脂肪酰胺。见 WO 9,206,154。其它衍生自糖的表面活性剂包括 N-烷氧基多羟基脂肪酰胺,例如  $C_{10}$ - $C_{18}$  N-(3-甲氧基丙基)葡萄糖酰胺。N-丙基至 N-己基  $C_{12}$ - $C_{18}$  葡萄糖酰胺可用于低起泡。也可使用  $C_{10}$ - $C_{20}$  常规皂。如果希望起泡力高,可使用支链  $C_{10}$ - $C_{16}$  皂。阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的混合物是特别有用的。其它常规可用的表面活性剂列在标准文本中。

[0059] 洗涤剂组合物能够并且优选包括洗涤剂助洗剂。助洗剂通常选自磷酸、多磷酸、膦酸、多膦酸、碳酸、硅酸、硼酸、多羟基磺酸、聚乙酸、羧酸和聚羧酸的各种水溶性碱金属盐、铵盐或者取代铵盐。优选的是上述物质中的碱金属盐,特别是钠盐。优选用于本发明中的是磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐、 $C_{10}$ - $C_{18}$  脂肪酸、聚羧酸盐及其混合物。更优选的是三磷酸钠、焦磷酸四钠、柠檬酸盐(citrate)、酒石酸盐、单琥珀酸盐和二琥珀酸盐、硅酸钠及其混合物。

[0060] 无机磷酸盐助洗剂的具体例子是三聚磷酸、焦磷酸、具有约 6 至 21 的聚合度的聚偏磷酸盐、以及正磷酸的钠盐和钾盐。聚磷酸盐助洗剂的例子是乙二膦酸的钠盐和钾盐、乙烷 1-羟基-1,1-二膦酸的钠盐和钾盐、以及乙烷 1,1,2-三膦酸的钠盐和钾盐。在美国专利 3,159,581、3,213,030、3,422,021、3,422,137、3,400,176 和 3,400,148 中公开了其它含磷助洗剂化合物。无磷无机助洗剂的例子是钠和钾的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐、十水合四硼酸盐、以及硅酸盐,其中在上述硅酸盐中二氧化硅与碱金属氧化物的重量比为约 0.5 至约 4.0,优选约 1.0 至约 2.4。可用于本发明中的水溶性无磷有机助洗剂包括多乙酸、羧酸、聚羧酸和多羟基磺酸的的各种碱金属盐、铵盐和取代铵盐。多乙酸盐和聚羧酸盐助洗剂的例子是乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、氧连二琥珀酸、苯六甲酸、苯多羧酸和柠檬酸的钠盐、钾盐、锂盐、铵盐和取代铵盐。

[0061] 在 1967 年 3 月 7 日授权的 Diehl 的美国专利 3,308,067 中阐述了聚合聚羧酸盐助洗剂。这种物质包括脂肪族羧酸如马来酸、衣康酸、甲基延胡索酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸的均聚物和共聚物的水溶性盐。这些物质的一些可用作如下所述的水溶性阴离子聚合物,但是仅在与非皂阴离子表面活性剂直接掺和的时候。用于本发明中的其它合适的聚羧酸盐是在 1979 年 3 月 13 日授权的 Crutchfield 等人的美国专利 4,144,226 以及 1979 年 3 月 27 日授权的 Crutchfield 等人的美国专利 4,246,495 中描述的聚缩醛羧酸盐。

[0062] 由式  $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$  表示的水溶性硅酸盐固体(其中 M 为碱金属,且该物质具有约 0.5 至约 4.0 的  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  重量比)是本发明的洗涤剂颗粒中有用的盐,基于无水重量,其浓度为约 2% 至约 15%。也可利用无水或者水合的颗粒硅酸盐。

[0063] 还可包括任何数量的其它成分作为粒状洗涤剂组合物中的组分。这些成分包括其它助洗剂、漂白剂、漂白催化剂、增泡剂或者抑泡剂、防锈剂和抗蚀剂、污物悬浮剂(soil suspending agents)、脱污剂、杀菌剂、pH 调节剂、非助洗剂碱性源、螯合剂、蒙脱石粘土、酶、酶稳定剂和芳香剂。见 1976 年 2 月 3 日授权的 Baskerville, Jr. 等人的美国专利 3,936,537。

[0064] 在 1983 年 11 月 1 日授权的 Chung 等人的美国专利 4,412,934 和在 1984 年 11 月 20 日授权的 Hartman 的美国专利 4,483,781 中描述了漂白剂和漂白催化剂。还在 Bush 等人的美国专利 4,663,071 的第 17 栏第 54 行至第 18 栏第 68 行中描述了螯合剂。泡沫调节剂(Suds modifiers)也是任选成分,并且在 1976 年 1 月 20 日授权的 Bartoletta 等人的美国专利 3,933,672 和 1979 年 1 月 23 日授权的 Gault 等人的美国专利 4,136,045 中描述。在 1988 年 8 月 9 日授权的 Tucker 等人的美国专利 4,762,645 的第 6 栏第 3 行至第 7 栏第 24 行中描述了用于本发明中的合适的蒙脱石粘土。在 Baskerville 专利的第 13 栏第 54 行至第 16 栏第 16 行中和在 1987 年 5 月 5 日授权的 Bush 等人的美国专利 4,663,071 中列举了用于本发明的合适的其它助洗剂。

[0065] 加入漂洗剂的织物调理组合物

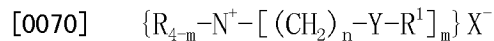
[0066] 一方面,本发明中公开的洗熨护理组合物可采取加入漂洗剂的织物调理组合物的形式。该组合物可包括织物软化活性成分(fabricsoftening active)和足够量的合适噻唑鎓染料(其在本说明书的标题“合适的噻唑鎓染料”下描述)以便为使用该组合物处理的织物提供着色效果,基于加入漂洗剂的织物调理组合物的总重,该足够量通常为约 0.00001

重量% (0.1ppm) 至约 1 重量% (10,000ppm)、乃至约 0.0003 重量% (3ppm) 至约 0.03 重量% (300ppm)。在另一具体实施方式中,该组合物是加入漂洗剂的织物调理组合物。可在 2004 年 8 月 8 日提交的美国临时专利申请第 60/687582 号中发现典型的加入漂洗剂的调理组合物的例子。

[0067] 在本发明的一个实施方式中,织物软化活性成分(以下称作“FSA”)是适于在漂洗步骤中软化织物的季铵化合物。在一个实施方式中,FSA 由脂肪酸和氨基醇的反应产物形成,在该反应产物中,获得了单酯化合物、二酯化合物、以及三酯化合物(在一个实施方式中)。在另一实施方式中,FSA 包括一种或多种软化剂季铵化合物,例如但不限于,单烷基季铵化合物、二酰胺基季铵化合物和二酯季铵化合物或其组合。

[0068] 在本发明的一个方面中,FSA 包括二酯季铵(以下称作“DQA”)化合物组合物。在本发明的某实施方式中,DQA 化合物组合物也包括二酰胺基 FSA 和具有混合的酰胺键和酯键及上述二酯键的 FSA 的描述,它们在本发明中均称为 DQA。

[0069] 在本发明的 CFSC 中,适合用作 FSA 的第一类 DQA (“DQA(1)”) 含有包括下式的化合物:



[0071] 其中每个 R 取代基为氢、短链 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>( 优选 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) 烷基或羟烷基基团(例如,甲基(最优选)、乙基、丙基、羟乙基等)、聚(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基)( 优选聚乙氧基)基团)、苄基或其混合物;每个 m 为 2 或 3;每个 n 是 1 至约 4, 优选 2;每个 Y 为 -O-(O)C-、-C(O)-O-、-NR-C(O)- 或 -C(O)-NR-, 且可以接受的是每个 Y 相同或不同;在每个 R<sub>1</sub> 中碳的数目(当 Y 为 -O-(O)C- 或 -NR-C(O)- 时加 1) 为 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, 优选 C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, 且每个 R<sub>1</sub> 为烷基或取代烷基;R<sup>1</sup> 可以是不饱和或饱和的,并且可以是支链的或直链的,优选直链的;每个 R<sub>1</sub> 可以是相同或不同的,优选相同的;且 X<sup>-</sup> 可以是任何可与软化剂相容的阴离子,优选氯离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、硫酸根、磷酸根和硝酸根,更优选氯离子或甲基硫酸根。通常通过使例如 MDEA( 甲基二乙醇胺) 和 TEA( 三乙醇胺) 的烷醇胺与脂肪酸反应来制备优选的 DQA 化合物。通常从该反应得到的一些物质包括 N,N- 二( 酰基-羟乙基)-N,N- 二甲基氯化铵或 N,N- 二( 酰基-羟乙基)-N,N- 甲基羟乙基( 甲基硫酸) 铵,其中酰基衍生自动物脂、不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸和/ 或部分氢化的脂肪酸,其中上述动物脂、不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸的例子是牛脂、硬化牛脂、油酸,且上述部分氢化的脂肪酸衍生自植物油和/ 或部分氢化的植物油,例如,低芥酸菜子油、红花油、花生油、向日葵油、玉米油、豆油、妥尔油、米糠油、棕榈油等。合适的脂肪酸的非限定性例子列在 US 5,759,990 的第 4 栏第 45-66 行中。在一个实施方式中,除 DQA(1) 或者 DQA 之外,FSA 还包括其它活性成分。在又一个实施方式中,FSA 仅包括 DQA(1) 或 DQA,并且不含或基本不含任何其它季铵化合物或其它活性成分。在又一个实施方式中,FSA 包括用于制备 DQA 的前体胺。

[0072] 在本发明的另一方面中,FSA 含有包括下式的 DTTMAC 所表示的化合物:



[0074] 其中每个 m 为 2 或 3,每个 R<sub>1</sub> 为 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>( 优选 C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, 但是至多一个小于约 C<sub>12</sub> 然后其它的为至少约 16) 烷基或取代烷基取代基,优选 C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或烯基( 不饱和烷基,包括多不饱和烷基,有时也称作“烯烷基”),最优选 C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 烷基或烯基,其可以是支链或非支链的。在一个实施方式中,FSA 的碘值 (IV) 为约 1 至 70;每个 R 为 H 或短链 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>( 优选 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) 烷

基或羟烷基基团（例如，甲基（最优选）、乙基、丙基、羟乙基等）、苄基或  $(R_2O)_{2-4}H$ （其中每个  $R_2$  为  $C_1-C_6$  烯烷基基团）；且  $A^-$  为可与软化剂相容的阴离子，优选氯离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、硫酸根、磷酸根或硝酸根；更优选氯离子或甲基硫酸根。这些 FSA 的例子包括二烷基二甲基铵盐和二烯烷基二甲基铵盐，例如二牛脂二甲基铵盐和二牛脂二甲基（甲基硫酸）铵。可用于本发明中的市售二烯烷基二甲基铵盐的例子是可从 Degussa 获得的商品名分别为 **Adogen® 442** 和 **Adogen® 470** 的二氢化牛脂二甲基氯化铵和二牛脂二甲基氯化铵。在一个实施方式中，FSA 包括除 DTTMAC 以外的其它活性成分。在又一实施方式中，FSA 仅包括 DTTMAC 化合物，且不含或基本不含任何其它季铵化合物或其它活性成分。

[0075] 在一个实施方式中，FSA 包括在 2004 年 10 月 14 日公开的 Corona 等人的美国专利公开第 2004/0204337A1 号第 30-79 段中描述的 FSA。

[0076] 在另一实施方式中，FSA 为 2005 年 11 月 18 日公开的 Smith 等人的美国专利公开第 2004/0229769A1 号第 26-31 段中描述的 FSA；或者在美国专利第 6,494,920 号第 1 栏第 51 行及以下详述“酯季铵盐 (esterquat)”或季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐的部分中描述的 FSA。

[0077] 在一个实施方式中，FSA 选自以下中的至少一种：二（牛脂酰氧基乙基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂酰氧基乙基）二甲基氯化铵、二牛脂二甲基氯化铵、二（牛脂酰氧基乙基）二甲基（甲基硫酸）铵、二（氢化牛脂酰氧基乙基）二甲基氯化铵、二（氢化牛脂酰氧基乙基）二甲基氯化铵或其结合。

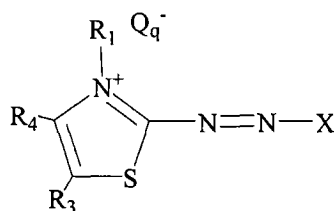
[0078] 在一个实施方式中，FSA 也可包括含酰胺化合物的组合物。含二酰胺化合物的例子可包括但不限于甲基-二（牛脂酰胺基乙基）-2-羟乙基（甲基硫酸）铵（可以以 Varisoft 110 和 Varisoft 222 的商品名购自 Degussa）。含酰胺-酯的化合物的例子是 N-[3-（硬脂酰氨基）丙基]-N-[2-（硬脂酰氧基）乙氧基]乙基]-N-甲基胺。

[0079] 本发明的另一具体实施方式提供了还含有阳离子淀粉的加入漂洗剂的织物护理组合物。在 US 2004/0204337A1 中公开了阳离子淀粉。在一个实施方式中，织物护理组合物包含以洗熨护理组合物的重量计约 0.1% 至约 7% 的阳离子淀粉。在一个实施方式中，所述阳离子淀粉是得自 National Starch 的 HCP401。

[0080] 合适的噻唑鎓染料

[0081] 合适的噻唑鎓染料包括可具有下式 (I) 的偶氮染料：

[0082]



[0083] 式 I

[0084] 其中：

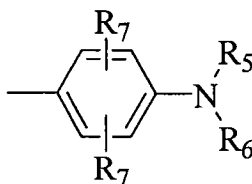
[0085]  $R_3$  和  $R_4$  可以相同或不同，并且彼此独立地是氢、饱和或不饱和的  $(C_1-C_{22})$ -烷基、被卤原子取代的  $(C_1-C_{22})$ -烷基、任选地不被中断或被氧中断的羟基  $-(C_2-C_{22})$ -烷基、衍生自环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的聚醚基、氨基  $-(C_1-C_{22})$ -烷基、取代或未取代的苯基或苄基、以磺酸根或硫酸根或羧酸根封端的  $(C_1-C_{22})$ -烷基，或者基团  $R_3$  和  $R_4$  可与剩余分子一起



形成任选不被取代或被卤素、硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和羧酸根取代的饱和或不饱和、取代或非取代的杂环或碳环体系；

[0086] X 可以是可具有下式 II 的酚系基团或杂环基团或苯胺系基团或间苯胺系基团；

[0087]



[0088] 式 II

[0089] 其中：

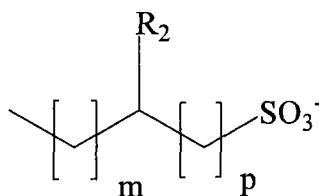
[0090]  $R_5$  和  $R_6$  可以相同或不同，并且彼此独立地是直链或支链的饱和或不饱和的  $(C_1-C_{22})$ -烷基、 $(C_1-C_{22})$ -烷基醚基团、任选不被中断或被氧中断的羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基、衍生自环氧乙烷或环氧丙烷或氧化丁烷或缩水甘油基或其结合的聚醚基、氨基- $(C_1-C_{22})$ -烷基、取代或非取代的苯基或苄基、用直链或支链  $(C_1-C_{22})$ -烷基、羟基、乙酸根、磺酸根、硫酸根或羧酸根封端的直链或支链的  $(C_1-C_{22})$ -烷基，或者  $R_5$  和  $R_6$  或  $R_5$  和  $R_7$  或  $R_6$  和  $R_7$  与氮原子一起形成 5-元至 6-元环体系，该环体系还可以包含杂原子；或者  $R_5$  和  $R_6$  或  $R_5$  和  $R_7$  或  $R_6$  和  $R_7$  与苯环碳原子一起形成任选含氧或含氮的 5 或 6 元杂环，该杂环可以被一个或多个  $(C_1-C_{22})$ -烷基取代；

[0091]  $R_7$  可以相同或不同，并且彼此独立地是氢、卤原子、饱和或不饱和  $(C_1-C_{22})$ -烷基、 $(C_1-C_{22})$ -烷基醚基团、羟基、羟基- $(C_1-C_{22})$ -烷基、 $(C_1-C_{22})$ -烷氧基、氰基、硝基、氨基、 $(C_1-C_{22})$ -烷基氨基、 $(C_1-C_{22})$ -二烷基氨基、羧基、 $C(=O)O-(C_1-C_{22})$ -烷基、取代或非取代  $C(=O)O$ -苯基；

[0092]  $Q^-$  可以是平衡式 I 化合物的总电荷的阴离子，下标  $q$  可以是 0 或 1。合适的阴离子包括氯离子、溴离子、甲基硫酸根、四氟硼酸根和乙酸根阴离子。

[0093]  $R^1$  可以是  $(C_1-C_{22})$ -烷基、烷基芳基或具有下式 (III) 的烷基磺酸盐基团；

[0094]



[0095] 式 III

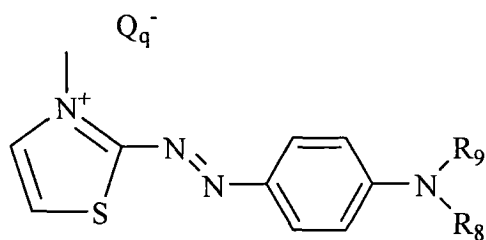
[0096] 其中

[0097]  $R_2$  为氢、甲基、乙基、丙基、乙酸根或羟基； $m$  和  $p$  为 0 至  $(n-1)$  的整数， $n$  为 1 至 6 的整数，且  $m+p = (n-1)$ ；

[0098] 条件是式 (I) 的杂环包括至少两个且至多三个杂原子，其中该杂环具有至多一个硫原子。

[0099] 一方面，合适的噻唑鎓染料可具有下式 IV：

[0100]

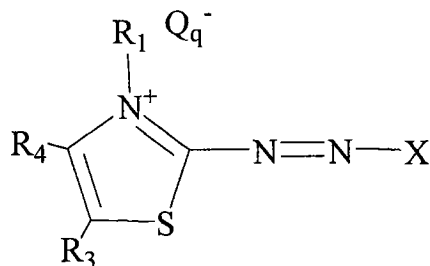


[0101] 式 IV

[0102] 其中  $R_8$  和  $R_9$  可以相同或不同, 并且彼此独立地是饱和或不饱和  $(C_1-C_{22})$ -烷基、 $(C_1-C_{22})$ -烷基、任选不被中断或被氧中断的羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基、衍生自环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的聚醚基、氨基- $(C_1-C_{22})$ -烷基、取代或非取代苯基或苄基、用磺酸根、硫酸根或羧酸根封端的  $(C_1-C_{22})$ -烷基; 或者  $R_8$  和  $R_9$  可与氮原子一起形成 5-元至 6-元环体系, 该环体系可以包括另外的杂原子; 或者  $R_8$  或  $R_9$  可与苯环的碳原子形成任选含氧或含氮的 5 或 6 元杂环, 该杂环可由一个或多个  $(C_1-C_{22})$ -烷基取代; 或者  $R_8$  和  $R_9$  可以是上述情况的混和, 且  $R_{10}$  为氢或甲基。对于式 IV,  $Q^-$  如上式 I 所述。

[0103] 一方面, 合适的噻唑鎓染料可具有式 (V);

[0104]

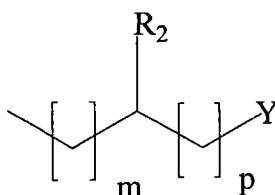


[0105] 式 V

[0106] 其中:

[0107] a.)  $R_1$  可选自支链或非支链  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分、芳基烷基部分、聚环氧烷部分、或具有下式 (VI) 的部分;

[0108]



[0109] 式 VI

[0110] 其中

[0111] (i)  $R_2$  可选自氢、甲基、乙基、丙基、乙酸根或羟基部分;  $m$  和  $p$  可独立地是 0 至  $(n-1)$  的整数, 条件是  $n$  是 1 至 6 的整数, 且  $m+p = (n-1)$ ;

[0112] (ii)  $Y$  可选自羟基、磺酸根、硫酸根、羧酸根或乙酸根部分;

[0113] b.)  $R_3$  和  $R_4$  :

[0114] i.) 可独立地选自氢; 饱和或不饱和  $(C_1-C_{22})$ -烷基部分; 羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基部分; 除羟基氧之外还包含其它氧原子的羟基- $(C_2-C_{22})$ -烷基部分; 聚醚部分; 氨基- $(C_1-C_{22})$ -烷基部分; 取代或非取代苯基部分; 取代或非取代苄基部分; 由磺酸根、硫酸

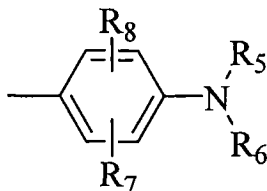
根、乙酸根、或羧酸根封端的 (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;或

[0115] ii.) 当结合在一起时,可形成饱和或不饱和杂环或碳环部分 ;或

[0116] iii.) 当结合在一起时,可形成由硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和羧酸根取代的饱和或不饱和杂环或碳环部分 ;

[0117] c.) X 可以是具有下式 VII 的部分 ;

[0118]



[0119] 式 VII

[0120] 其中 :

[0121] i.) R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> :

[0122] (a) 可独立地选自氢 ;饱和或不饱和 (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;羟基 -(C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;除羟基氧之外还包含其它氧原子的羟基 -(C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;封端或未封端聚醚部分 ;氨基 -(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;取代或非取代苯基部分 ;取代或非取代苄基部分 ;包含用于封端的 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基醚、磺酸根、硫酸根、乙酸根或羧酸根部分的 (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-烷基部分 ;噻唑部分或

[0123] (b) 当结合在一起时,可形成饱和或不饱和杂环部分 ;或

[0124] (c) 当结合在一起时,可形成由一个或多个烷醇根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和 / 或羧酸根部分取代的饱和或不饱和杂环部分 ;

[0125] (d) 当与 R<sub>7</sub> 和 / 或 R<sub>8</sub> 结合在一起时,形成一个或多个饱和或不饱和杂环部分,该杂环部分任选由一个或多个烷醇根、硫酸根、磺酸根、磷酸根、硝酸根和 / 或羧酸根部分所取代 ;或

[0126] (e) 当结合在一起时,形成噻唑部分 ;

[0127] ii.) R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 可独立地选自氢或者饱和或不饱和烷基部分 ;

[0128] d.) Q 可以是平衡式 I 化合物的总电荷的阴离子,下标 q 为 0 或 1。合适的阴离子包括氯离子、溴离子、甲基硫酸根、四氟硼酸根和乙酸阴离子。

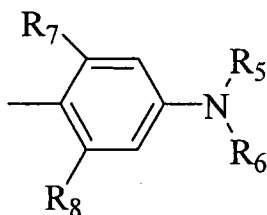
[0129] 一方面,对于式 V :

[0130] a.) R<sub>1</sub> 可以是甲基部分 ;

[0131] b.) R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以是氢 ;和

[0132] c.) X 可具有下式 VIII :

[0133]



[0134] 式 VIII

[0135] 其中

[0136] (i)  $R_5$  和  $R_6$  可如上式 VII 所限定；

[0137] (ii)  $R_7$  可以是氢或甲基部分；和

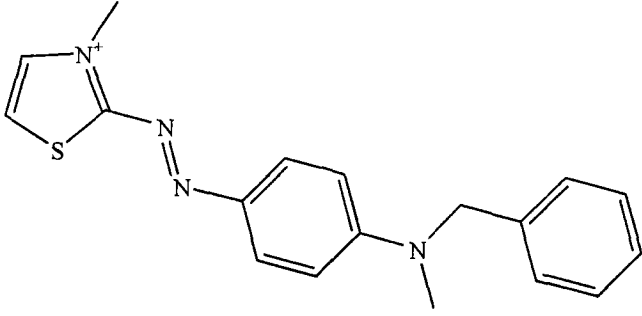
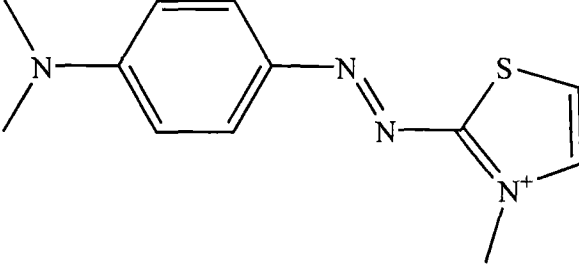
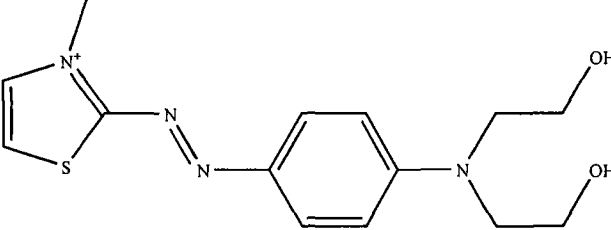
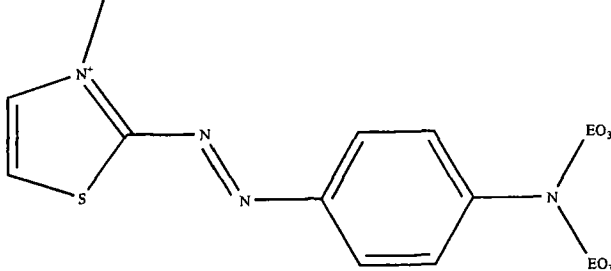
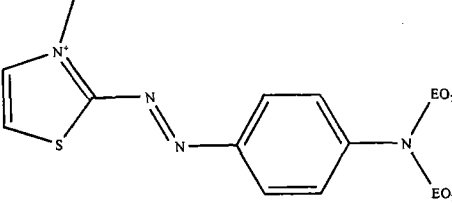
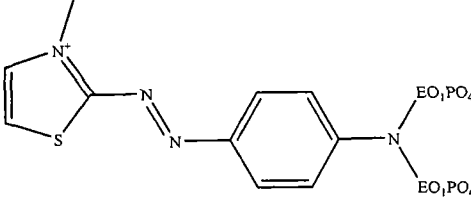
[0138] (iii)  $R_8$  可以是氢。

[0139] 一方面,对于式 VII,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地包括 1 至 20 个烯化氧单元,并独立地包括选自氧化苯乙烯、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或缩水甘油基十六烷基醚的部分。

[0140] 一方面,在下表 1 中列出合适的噻唑鎓染料,并将其定义为表 1 的噻唑鎓染料。在下表 2 中分别提供了该染料的化学名称(如使用得自 CambridgeSoft, Cambridge, Massachusetts, U. S. A. 的 ChemFindersoftware Level:Pro;Version 9.0 所确定的)。当需要平衡分子的电荷时,使该染料与阴离子  $Q^-$  结合。在下示结构中不示出该阴离子,但是为本说明书的目的,当需要时设想该阴离子存在。该阴离子如上面对于式 (I) 所述。

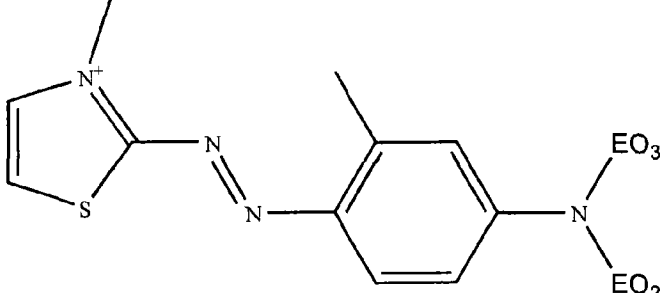
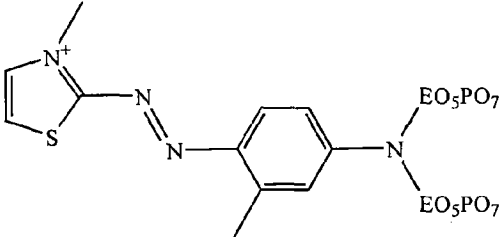
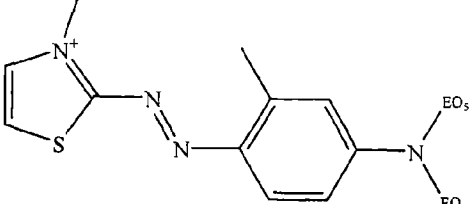
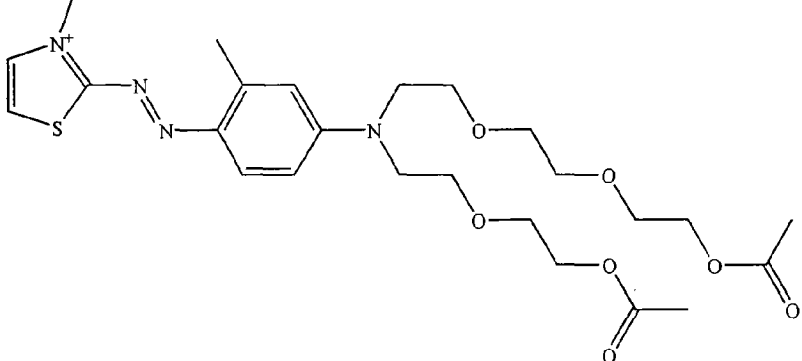
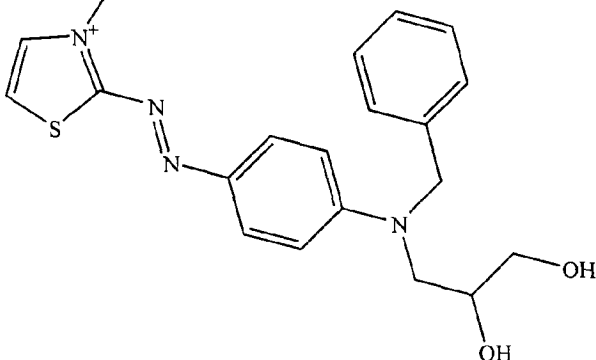
[0141] 表 1

[0142]

编号	结构
1	
2	
3	
4	
5	
6	

编号	结构
7	
8	
9	
<p>[0143]</p> <p>10</p>	
11	
12	

[0144]

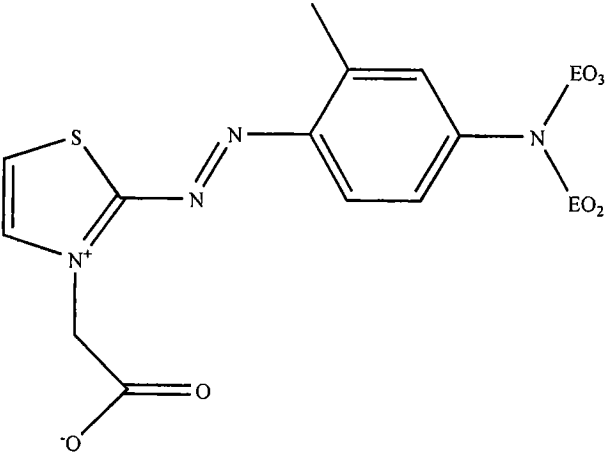
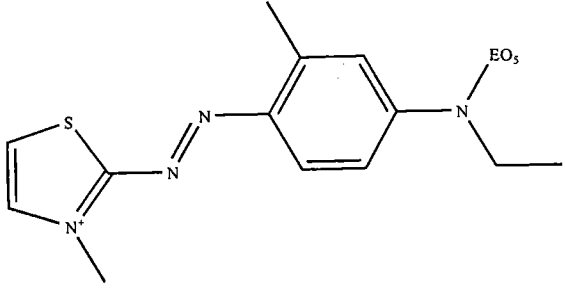
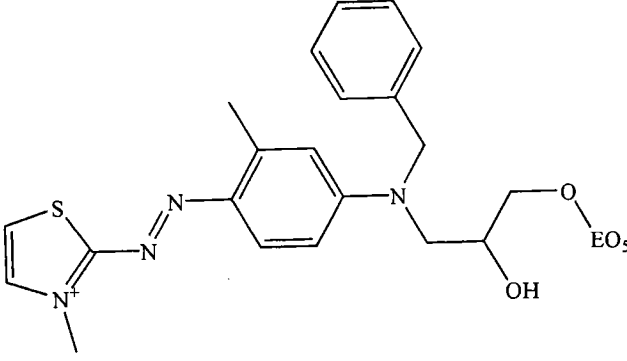
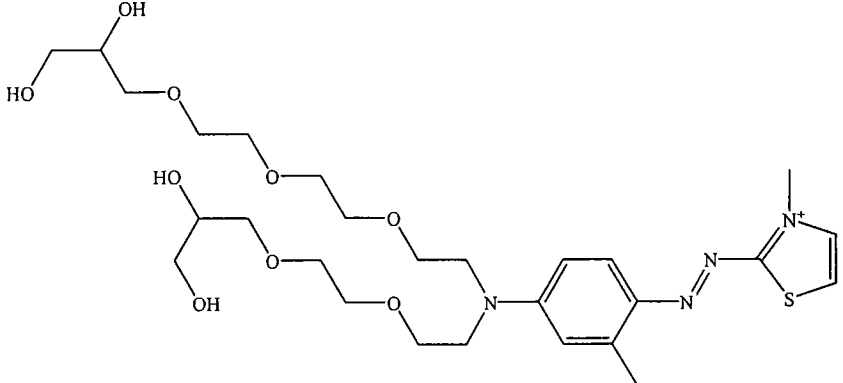
编号	结构
13	
14	
15	
16	
17	

[0145]

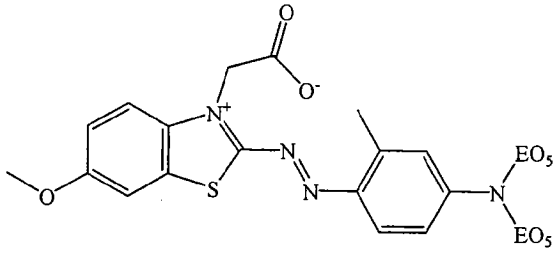
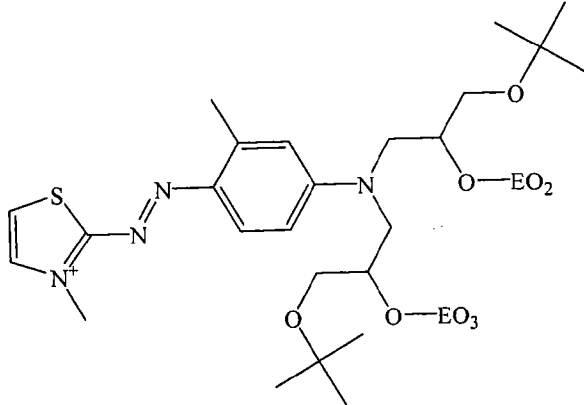
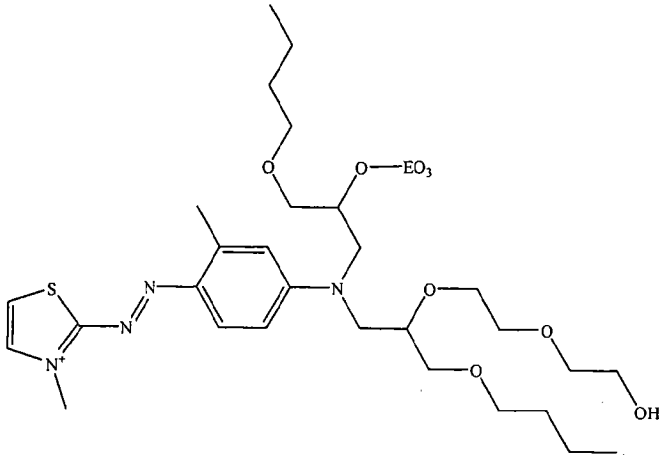
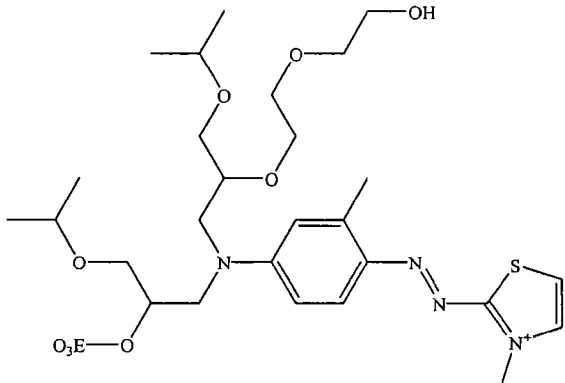
编号	结构
18	
19	
20	
21	
22	

[0146]



编号	结构
23	
24	
25	
26	

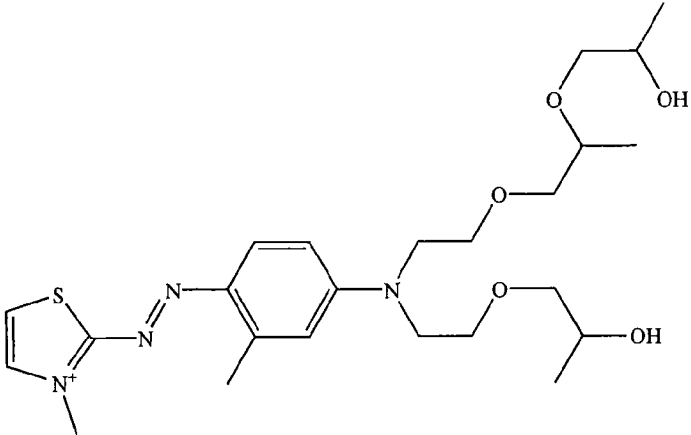
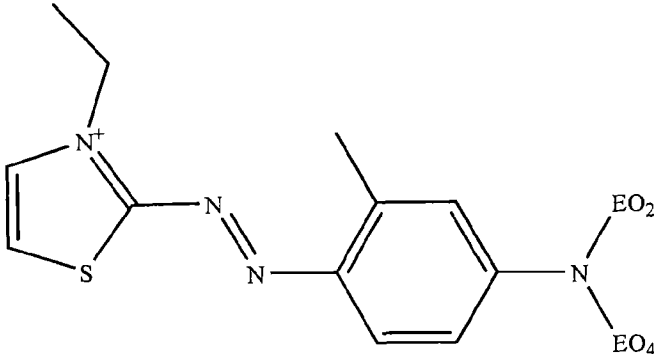
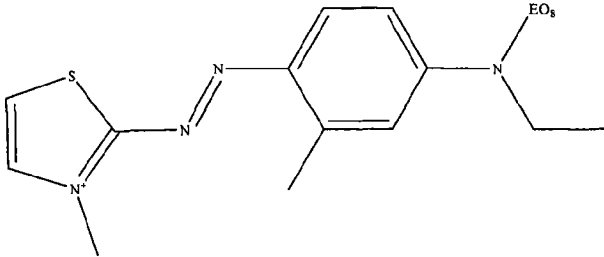
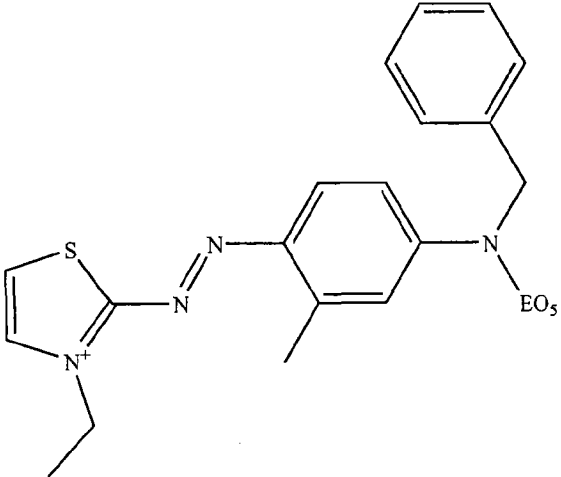
[0147]

编号	结构
27	
28	
29	
30	

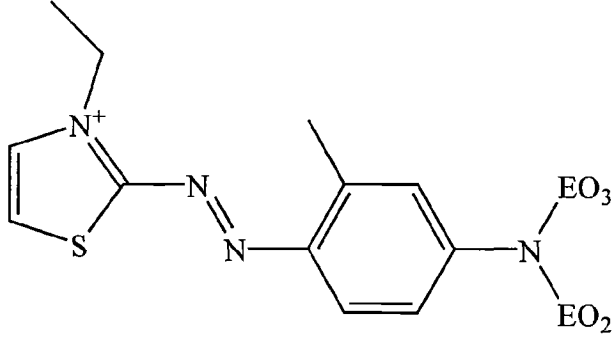
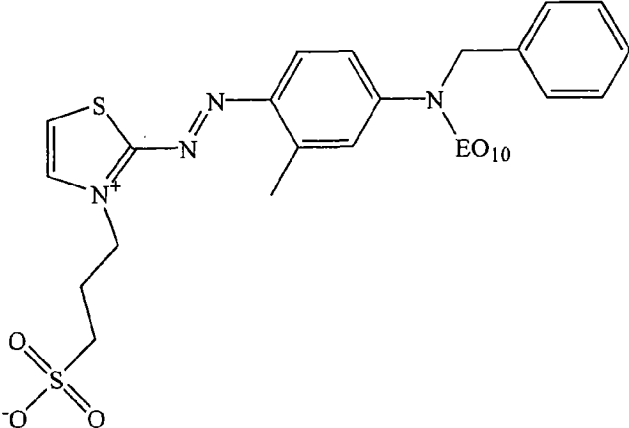
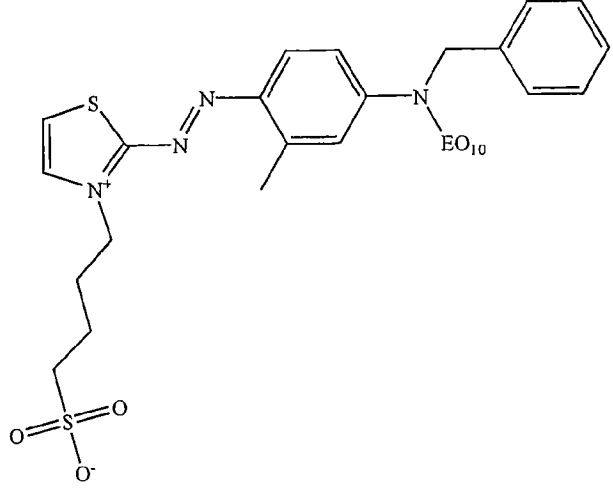
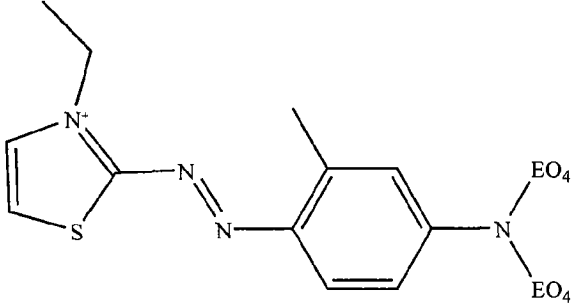
[0148]

编号	结构
31	
32	
33	
34	
35	

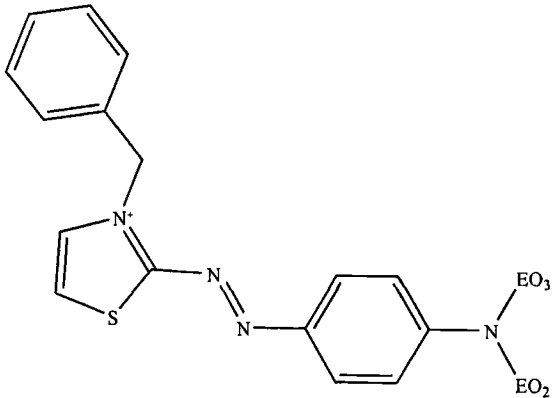
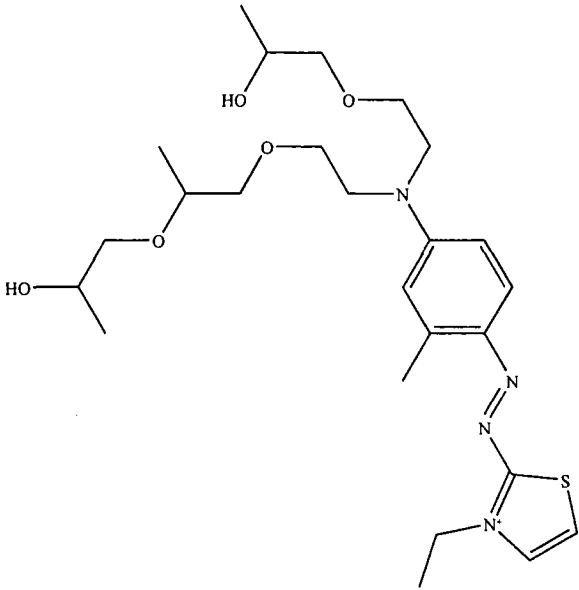
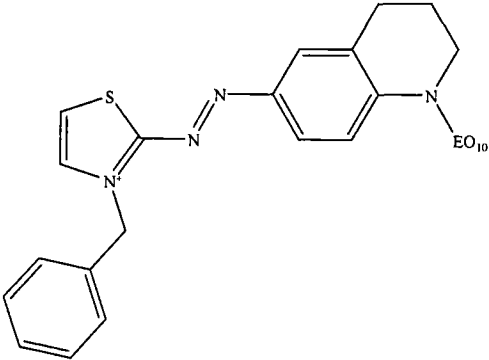
[0149]

编号	结构
36	
37	
38	
39	

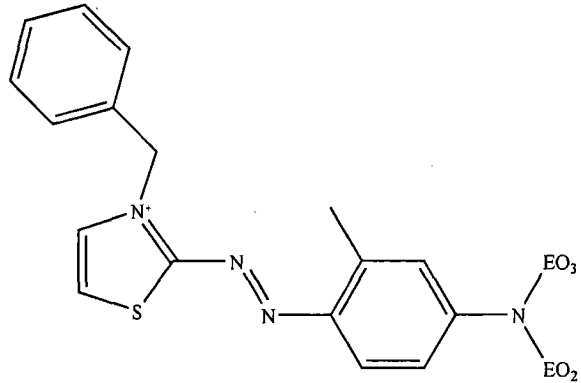
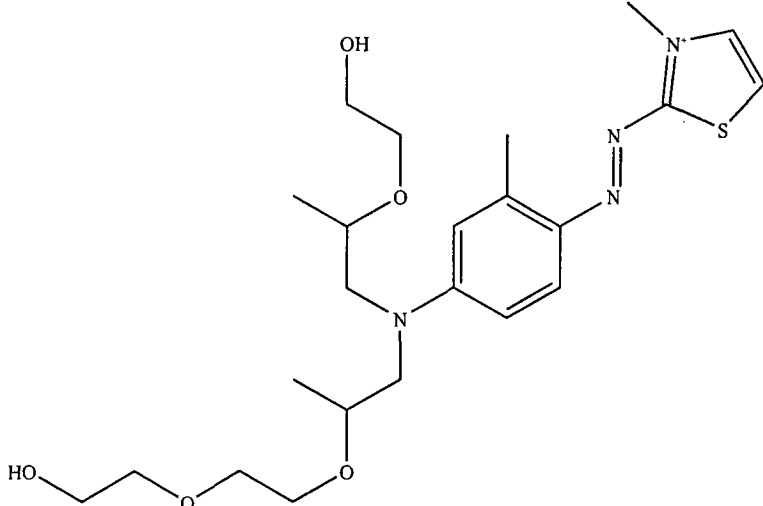
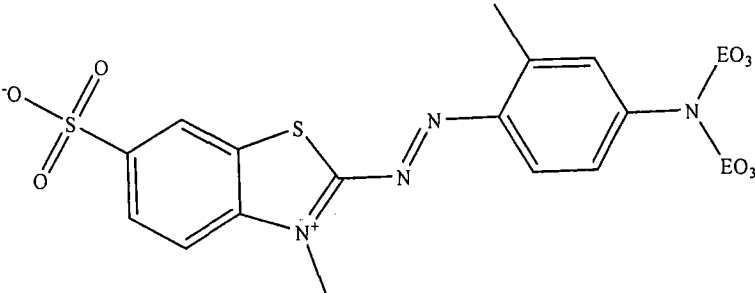
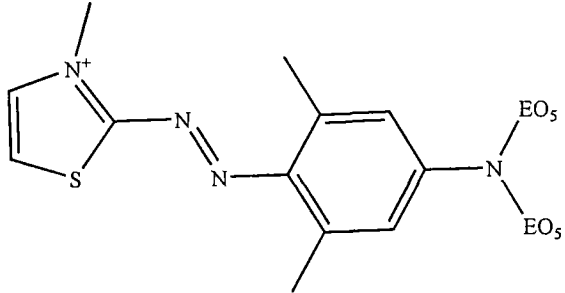
[0150]

编号	结构
40	
41	
42	
43	

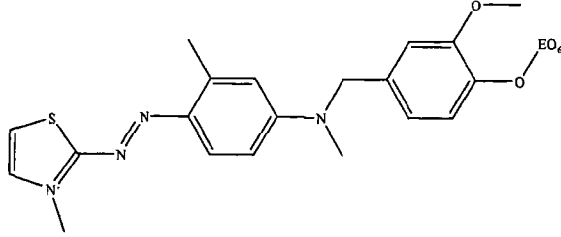
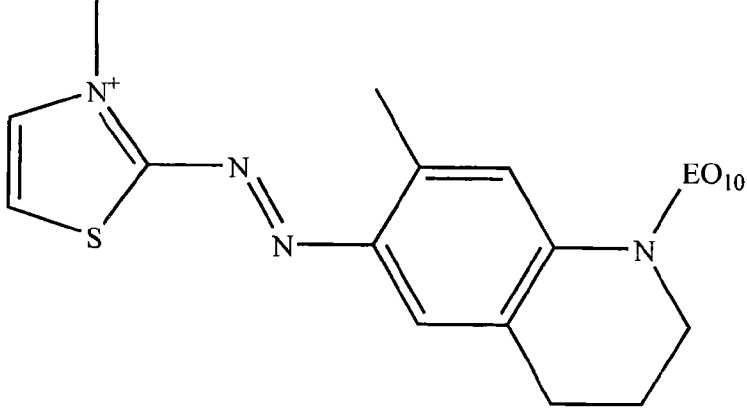
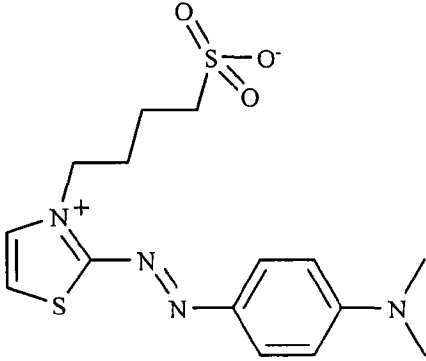
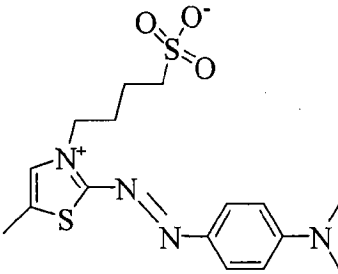
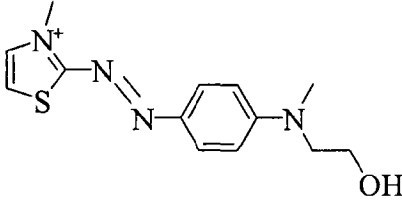
[0151]

编号	结构
44	 <chem>C1=CC=C(C=C1)CCN2C=CS2=N=Nc3ccc(cc3)N(CC)CC</chem>
45	 <chem>CCN1C=CS1=N=Nc2ccc(cc2)N(C)CCOCCOCC(O)C(C)O</chem>
46	 <chem>C1=CC=C(C=C1)CCN2C=CS2=N=Nc3ccc4c(c3)N(CC)CC4</chem>

[0152]

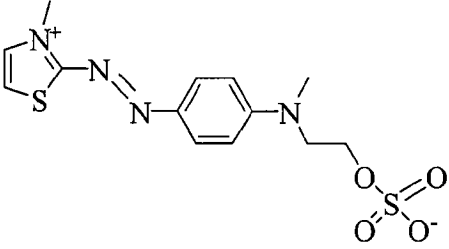
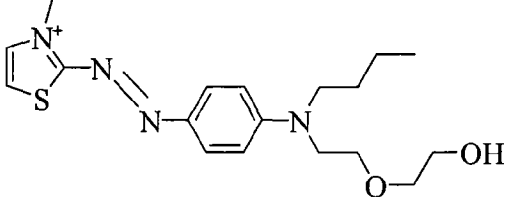
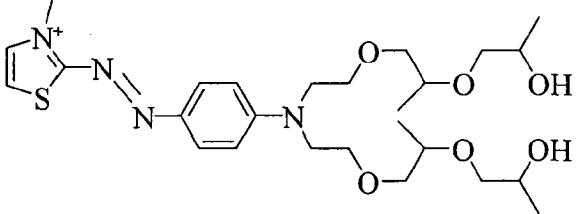
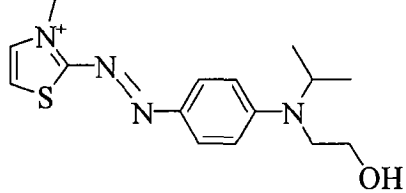
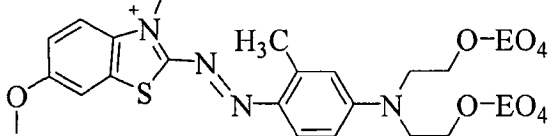
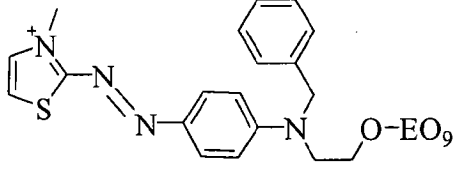
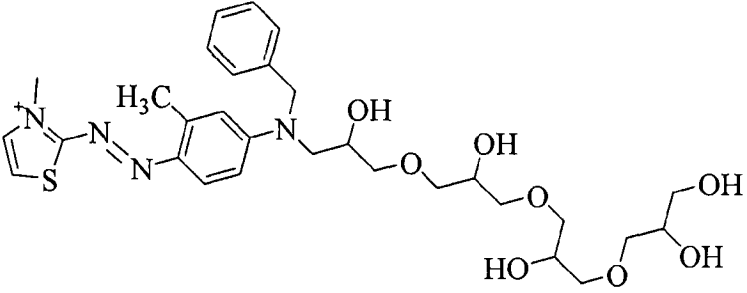
编号	结构
47	 <chem>Cc1cc(C)cc(N=Nc2c[n+](C3=CC=CC=C3)cs2)cc1N(CC)CC</chem>
48	 <chem>CC1=CC=C(C=C1)N=Nc2c[n+](C3=CC=CC=C3)cs2CCN(CC)CCOCCOCCOCCO</chem>
49	 <chem>CC1=CC=C(C=C1)N=Nc2c[n+](C3=CC=CC=C3)cs2C(=O)S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3CCN(CC)CC</chem>
50	 <chem>Cc1cc(C)cc(N=Nc2c[n+](C3=CC=CC=C3)cs2)cc1N(CC)CC</chem>

[0153]

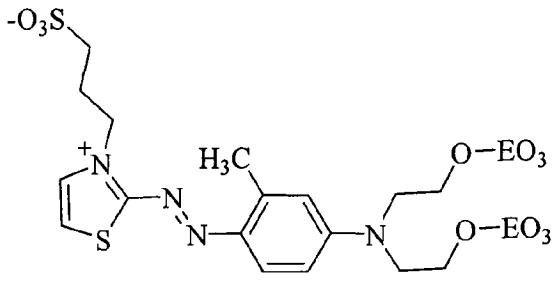
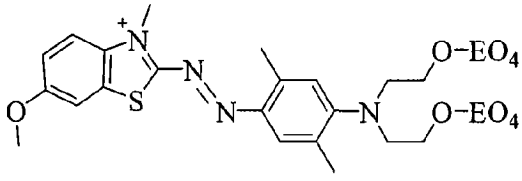
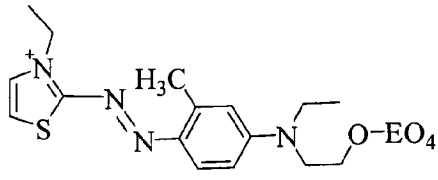
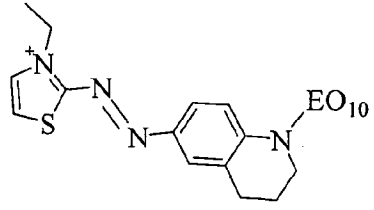
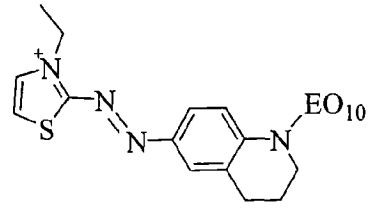
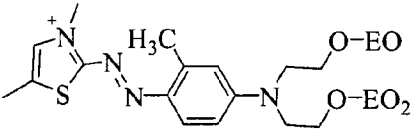
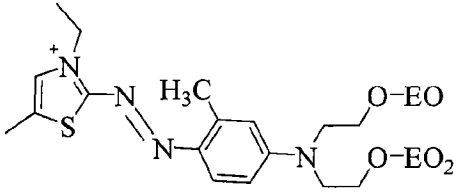
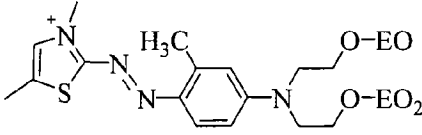
编号	结构
51	
52	
53	
54	
55	

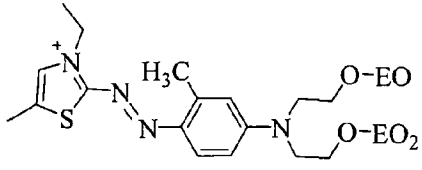
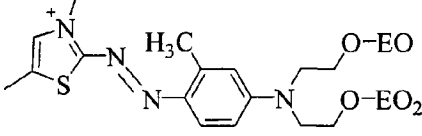
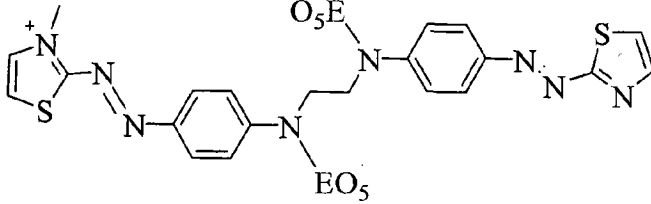
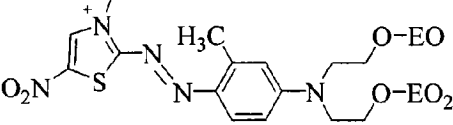
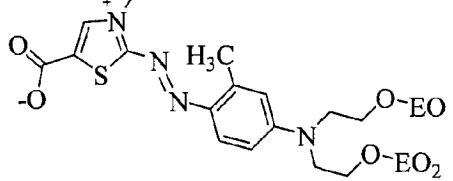
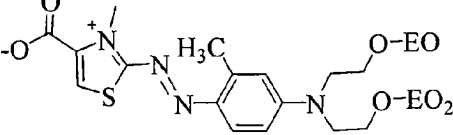
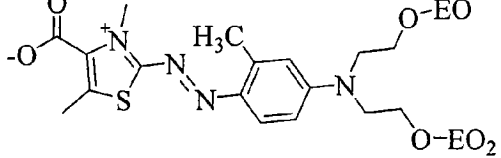
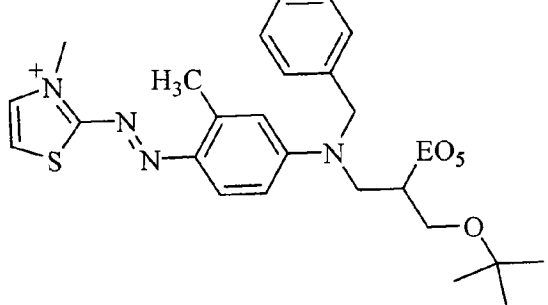
[0154]



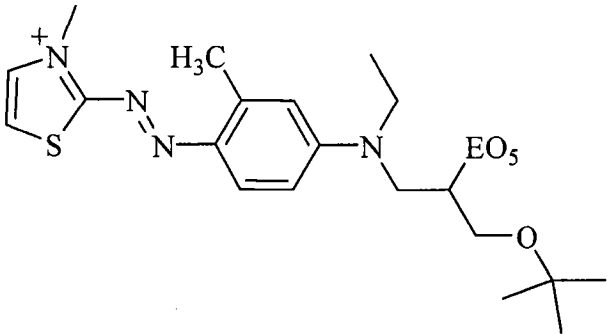
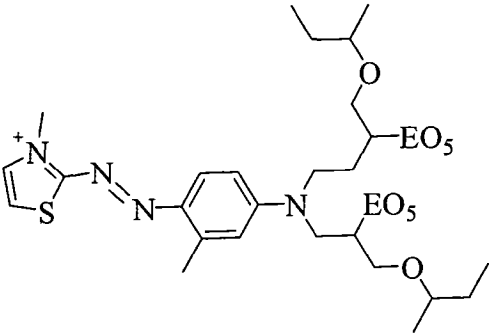
编号	结构
56	
57	
58	
59	
60	
61	
62	

[0155]

编号	结构
63	
64	
65	
66	
67	
68	
69	
70	

编号	结构	
71		
72		
73		
74		
[0156]	75	
76		
77		
78		

[0157]

编号	结构
79	
80	

[0158] 表 2

[0159]

编号	名称
1	(E)-2-((4-(苄基(甲基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
2	(E)-2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
3	(E)-2-((4-(双(2-羟乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
4	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
5	(E)-2-((4-(双(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
6	(E)-2-((4-(双(14-羟基-5,8,11-三甲基-3,6,9,12-四氧杂十五烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
7	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
8	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
9	(E)-2-((4-(双(35-羟基-5,8,11,14,17,20,23-七甲基

[0160]

	-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十五烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
10	(E)-2-((4-(双(3-(2,3-二羟基丙氧基)-2-羟丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
11	(E)-2-((4-(双(2,3-二羟基丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
12	(E)-2-((4-((2-羟基-3-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(2-羟基-3-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
13	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
14	(E)-2-((4-(双(35-羟基-17,20,23,26,29,32-六甲基-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十六烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
15	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
16	(E)-2-((4-((2-(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
17	(E)-2-((4-(苄基(2,3-二羟基丙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
18	(E)-2-(2-((4-(双(35-羟基-17,20,23,26,29,32-六甲基-3,6,9,12,15,18,21,24,27,30,33-十一氧杂三十六烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)乙酸盐
19	(E)-2-((4-(苄基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
20	(E)-2-((4-((2-叔丁氧基-15-羟基-6,9,12-三甲基-4,7,10,13-四氧杂十七烷基)(2-(叔丁氧基甲基)-17-羟基-5,8,11,14-四甲基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
21	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓

## [0161]

22	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-5-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎓
23	(E)-2-(2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)乙酸盐
24	(E)-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
25	(E)-2-((4-(苄基(1,17-二羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十八烷基-18-基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
26	(E)-2-((4-((2-(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-(2,3-二羟基丙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
27	(E)-2-(2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-6-甲氧基苯并[d]噻唑-3-鎓-3-基)乙酸盐
28	(E)-2-((4-((3-叔丁氧基-2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(3-叔丁氧基-2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
29	(E)-2-((4-((3-丁氧基-2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)丙基)(3-丁氧基-2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
30	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-异丙氧基丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
31	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
32	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)-3-(十三烷基氧基)丙基)(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)-3-(十三烷基氧基)丙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
33	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
34	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲

## [0162]

	苯基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎦
35	(E)-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
36	(E)-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
37	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎦
38	(E)-2-((4-(乙基(23-羟基-3,6,9,12,15,18,21-七氧杂二十三烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
39	(E)-2-((4-(苄基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎦
40	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
41	(E)-3-(2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦-3-基)丙烷-1-磺酸盐
42	(E)-4-(2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦-3-基)丁烷-1-磺酸盐
43	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-乙基噻唑-3-鎦
44	(E)-3-苄基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
45	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-羟基丙氧基)乙基)(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
46	(E)-3-苄基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
47	(E)-3-苄基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎦
48	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)丙基)(2-(2-羟基乙氧基)丙基)氨基)-2-甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎦
49	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)

[0163]

	氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
50	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2,6-二甲苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
51	(E)-2-((4-((4-(17-羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十七烷基氧基)-3-甲氧基苄基)(甲基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
52	(E)-2-((1-(1-羟基-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九氧杂二十八烷-28-基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
53	(E)-4-(2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)丁烷-1-磺酸盐
54	(E)-4-(2-((4-(二甲基氨基)苯基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓-3-基)丁烷-1-磺酸盐
55	(E)-2-((4-((2-羟乙基)(甲基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
56	(E)-2-(甲基(4-((3-甲基噻唑-3-鎓-2-基)二氮烯基)苯基)氨基)乙基硫酸盐
57	(E)-2-((4-(丁基(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
58	(E)-2-((4-(双(2-(2-(2-羟基丙氧基)丙氧基)乙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
59	(E)-2-((4-((2-羟乙基)(异丙基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
60	(E)-2-((4-((14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(1-羟基-3,6,9,13-四氧杂十五烷-15-基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-6-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎓
61	(E)-2-((4-(苄基(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
62	(E)-2-((4-(苄基(3-(3-(3-(2,3-二羟基丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟基丙氧基)-2-羟丙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
63	(E)-3-(2-((4-(双(2-(2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)噻唑-3-鎓-3-基)丙烷-1-磺酸盐
64	(E)-2-((4-(双(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2,5-二甲苯基)二氮烯基)-6-甲氧基-3-甲基苯并[d]噻唑-3-鎓



[0164]

65	(E)-3-乙基-2-((4-(乙基(14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
66	(E)-3-乙基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
67	(E)-3-乙基-2-((1-(29-羟基-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂二十九烷基)-1,2,3,4-四氢喹啉-6-基)二氮烯基)噻唑-3-鎓
68	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
69	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓
70	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
71	(E)-3-乙基-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-5-甲基噻唑-3-鎓
72	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓
73	2-((E)-(4-((14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(17-羟基-3-(4-((E)-噻唑-2-基二氮烯基)苯基)-6,9,12,15-四氧杂-3-氮杂十七烷基)氨基)苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
74	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基-5-硝基噻唑-3-鎓
75	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基-5-硝基噻唑-3-鎓
76	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓-4-甲酸盐
77	(E)-2-((4-((2-(2-(2-羟基乙氧基)乙氧基)乙基)(2-(2-羟基乙氧基)乙基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3,5-二甲基噻唑-3-鎓-4-甲酸盐
78	(E)-2-((4-(苄基(2-(叔丁氧基甲基)-17-羟基-3,6,9,12,15-五氧杂十七烷基)氨基)-2-甲基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
79	(E)-2-((4-((2-(叔丁氧基甲基)-14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)(乙

[0165]

	基)氨基)-2-羟基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓
80	(E)-2-((4-((13-(仲丁氧基甲基)-1-羟基-3,6,9,12-四氧杂十五烷-15-基)(2-(仲丁氧基甲基)-14-羟基-3,6,9,12-四氧杂十四烷基)氨基)-2-甲基苯基)二氮烯基)-3-甲基噻唑-3-鎓

[0166] 一方面,合适的噻唑鎓染料包括如在本说明书表 1 和 2 中详述的噻唑鎓染料分子编号 1、4、5、7、8、12、13、15、16、17、21、24、25、26、30、31、33、36、38、40、45 和 48。

[0167] 一方面,合适的噻唑鎓染料包括如在本说明书表 1 和 2 中详述的噻唑鎓染料分子编号 12、13、15、16、24、25、26、30、31、33、36、38、40、45 和 48。

[0168] 本发明中公开的合适的噻唑鎓染料可使用本领域中公知的方法和 / 或根据本说明书的实施例制备。

#### [0169] 助剂物质

[0170] 尽管对于本发明的目的来说不是必要的,但是下文描述的助剂的非限定性目录适用于洗熨护理组合物中,并且可以理想地结合在本发明某个实施方式中,例如用于辅助或增强性能、处理待清洗的衬底或改变组合物的美学,例如于香料、着色剂、染料等。应了解,该助剂是不同于先前列出的用于任何具体实施方式的组分的。助剂总量可以是洗熨护理组合物重量的约 0.1% 至约 50%,乃至约 1% 至约 30%。

[0171] 这些附加组分的准确性质及其加入浓度取决于组合物的物理形式和其所应用的操作的性质。合适的助剂物质包括但不限于,聚合物(如阳离子聚合物)、表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转印抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化物质、漂白催化剂、聚合物分散剂、粘土去除 / 抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加的香料和香料输送系统、结构增弹剂、织物软化剂、载体、水溶助剂、加工助剂和 / 或颜料。除下述公开内容外,在美国专利 5,576,282、6,306,812B1 和 6,326,348B1 中得到这种其它助剂的合适例子和使用浓度,上述专利通过引用的方式并入本文。

[0172] 如上所述,助剂成分对于本发明的清洗和洗熨护理组合物来说不是必需的。因此,本发明的组合物的某些实施方式不包含下列助剂物质中的一种或多种:漂白催化剂、表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转印抑制剂、分散剂、酶和酶稳定剂、催化金属配合物、聚合物分散剂、粘土和泥土去除 / 抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、附加的香料和香料递送系统、结构增弹剂、织物软化剂、载体、水溶助剂、加工助剂和 / 或颜料。然而,当存在一种或多种助剂时,该一种或多种助剂可以以下面详述的方式存在:

[0173] 表面活性剂——本发明的组合物可包含表面活性剂或表面活性剂系统,其中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 / 或两性和 / 或两性离子和 / 或半极性非离子表面活性剂。以清洗组合物的重量计,表面活性剂通常以约 0.1%、约 1%、乃至约 5% 至约 99.9%、至约 80%、至约 35%、乃至至约 30% 的浓度存在。

[0174] 助洗剂——本发明的组合物可包含一种或多种洗涤剂助洗剂或助洗剂系统。当存在时,以重量计,该组合物通常包含至少约 1% 的助洗剂、或者约 5% 或 10% 至约 80%、50%、乃至 30% 的助洗剂。助洗剂包括但不限于,多磷酸的碱金属盐、铵盐和烷醇铵盐,碱金属硅酸盐,碱土金属碳酸盐和碱金属碳酸盐,铝硅酸盐助洗剂聚羧酸化合物,醚羟基聚羧酸

盐,马来酸酐与乙烯或乙烯基甲醚的共聚物,1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸,以及羧甲基苹果酸,多乙酸(如乙二胺四乙酸和次氨基三乙酸)的各种碱金属盐、铵盐和取代铵盐,以及多羧酸如苯六甲酸、琥珀酸、氧连二琥珀酸、聚马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、羧基甲氧基琥珀酸及其可溶盐。

[0175] 螯合剂——本发明的组合物也可任选包含一种或多种铜、铁和/或锰螯合剂。如果使用,螯合剂将通常占本发明的组合物重量的约0.1%至约15%、乃至约3.0%至约15%。

[0176] 染料转印抑制剂——本发明的组合物也可包含一种或多种染料转印抑制剂。合适的聚合物染料转印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-乙烯吡咯烷酮和N-乙烯咪唑的共聚物、聚乙烯基噁唑烷酮、聚乙烯咪唑或其混合物。当在本发明的组合物中存在时,染料转印抑制剂的存在浓度为清洗组合物重量的约0.0001%、约0.01%、约0.05%至约10%、约2%、乃至约1%。

[0177] 分散剂——本发明的组合物也可包含分散剂。合适的水溶性有机物质为同聚酸或共聚酸或其盐,其中聚羧酸可包括由不超过两个碳原子隔开的彼此分离的至少两个羧基。

[0178] 酶——组合物可包含一种或多种提供清洁性能和/或织物护理益处的洗涤剂酶。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、木质酶、支链淀粉酶、单宁酶、戊聚糖酶、甘露聚糖酶(malanase)、 $\beta$ -葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、淀粉酶、或其混合物。典型的组合是常规可用的酶如蛋白酶、脂肪酶、角质酶和/或纤维素酶与淀粉酶联合的混合物。

[0179] 酶稳定剂——用于组合物如洗涤剂中的酶可以通过多种技术来稳定。本发明中使用的酶可以通过最终组合物中存在的钙和/或镁离子的水溶性来源的存在下进行稳定,该水溶性来源向酶提供上述离子。

[0180] 催化金属配合物——本发明的组合物可包括催化金属配合物。一种类型的含金属漂白催化剂是包括下述成分的催化剂体系:具有限定的漂白催化活性的过渡金属阳离子,如铜、铁、钛、钇、钨、钼或锰阳离子;漂白催化活性很小或不具有漂白催化活性的辅助金属离子,如锌或铝阳离子;以及对催化和辅助金属阳离子具有限定的稳定常数的螯合剂(sequesterant),特别是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)及其水溶性盐。这种催化剂在美国专利4,430,243中公开。

[0181] 如果需要,可使用锰化合物来催化本发明的组合物。该化合物和使用浓度在本领域中是公知,并且包括例如在美国专利5,576,282中公开的锰基催化剂(manganese-based catalysts)。

[0182] 可用于本发明的钴漂白催化剂是公知的,例如,在美国专利5,597,936和5,595,967中描述了这种催化剂。这种钴催化剂可以通过已知方法如美国专利5,597,936和5,595,967中所教导的方法而容易地制备。

[0183] 本发明组合物也可合适地包括巨多环刚性配体(macropolycyclic rigid ligand)——缩写为“MRL”的过渡金属配合物。作为例子,但不限于,本发明的组合物和清洁方法可以进行调节,以便在水性洗涤介质中提供至少亿分之一份量级的有益药剂(benefit agent)MRL物种,在洗涤液中可以提供约0.005ppm至约25ppm、约0.05ppm至约10ppm、乃至约0.1ppm至约5ppm的MRL。

[0184] 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。本发明的优选 MRL 配体是特殊类型的交联的超刚性配体,例如 5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷。

[0185] 合适的过渡金属 MRL 可以使用已知方法(如在 WO 00/32601 和美国专利 6,225,464 中教导的方法)来容易地制备。

#### [0186] 制备洗熨护理组合物的方法

[0187] 本发明的洗熨护理组合物可配制为任何合适的形式,并且可使用配方师选择的任何方法来制备,其非限制性例子在 US 5,879,584、US5,691,297、US 5,574,005、US 5,569,645、US 5,565,422、US 5,516,448、US 5,489,392 和 US 5,486,303 中描述。

[0188] 一方面,本文所公开的液体洗涤剂组合物可以通过下述方法制备:将其组分以任何常规量级相组合,并且混合(例如搅拌)得到的组分组合,形成相稳定的液体洗涤剂组合物。一方面,形成含有至少大部分、乃至基本上全部液体组分(如非离子表面活性剂、非表面活性液体载体和其它任选液体组分)的液体母料,其中液体组分通过对这种液体组合赋予剪切搅拌而彻底混合。例如,可有效地利用机械搅拌器来进行快速搅拌。当保持剪切搅拌时,可加入基本上所有的任意阴离子表面活性剂和固体成分。继续混合物的搅拌,如果必需,这时可增强搅拌以形成溶液或不溶的固相颗粒在液相中的均匀分散体。在将一些或所有固态物质加入到该搅拌混合物中后,加入待加入的任何酶物质颗粒,如,酶粒。作为上述组合物制备方法的变化,可将一种或多种固体组分加入到搅拌混合物中,该搅拌混合物是溶液或者是颗粒与少部分一种或多种液体组分预混合的浆料。在加入所有的组合物组分之后,继续足够时间的混合物搅拌,以便形成具有所需粘度和相稳定性的组合物。通常,这将包括约 30 至 60 分钟的搅拌。

[0189] 在制备液体洗涤剂的另一方面,首先将噻唑鎓染料与一种或多种液体组分混合以形成噻唑鎓染料预混合物,并且将该噻唑鎓染料预混合物加入到包含大部分(例如超过 50 重量%、超过 70 重量%、乃至超过 90 重量%)洗熨洗涤剂组合物剩余组分的组合物配方中。例如,在上述方法中,在组分添加的最后阶段加入噻唑鎓染料预混合物和酶组分。另一方面,在加入到洗涤剂组合物中之前将噻唑鎓染料装入胶囊(encapsulated),该胶囊化的染料悬浮在结构液体(structured liquid)中,将悬浮液加入到包含大部分洗熨洗涤剂组合物剩余组分的组合物配方中。

[0190] 形成这种固体形式的洗涤剂组合物的各种技术在本领域中是公知的,并且可在本发明中使用。一方面,当洗熨护理组合物为颗粒形式时,噻唑鎓染料以任选包含洗熨洗涤剂组合物的其它组分但不是全部组分的颗粒形式来提供。使噻唑鎓染料颗粒与一种或多种含洗熨洗涤剂组合物剩余组分的其它颗粒组合。此外,任选包含洗熨洗涤剂组合物的其它组分但不是全部组分的噻唑鎓染料可以以胶囊化的形式提供,并且噻唑鎓染料胶囊与含洗熨洗涤剂组合物的基本上剩余组分的颗粒相结合。

#### [0191] 使用洗熨护理组合物的方法

[0192] 本说明书中公开的洗熨护理组合物可用于清洁或处理织物。通常至少部分织物与前述洗熨护理组合物的实施方式相接触,该洗熨护理组合物可以是纯形式或用液体(例如,洗涤液)稀释的形式,然后织物可任选地进行洗涤和/或漂洗。一方面,织物任选地进行洗涤和/或漂洗,与前述洗熨护理组合物的实施方式相接触,然后任选地进行洗涤和/或

漂洗。为本发明的目的,洗涤包括但不限于擦洗和机械搅拌。织物可包括多数能够进行洗熨或处理的织物。

[0193] 本说明书中公开的洗熨护理组合物可用于形成在织物洗熨中使用的水性洗涤液。通常,将有效量的该组合物加入到水中(优选在常规织物洗熨自动洗涤机中)以形成这种水性洗熨溶液。然后优选在搅拌下,使这样形成的水性洗涤溶液与待洗熨的织物接触。可将有效量的洗熨护理组合物,如在本说明书中公开的液体洗涤组合物,加入到水中,以形成水性洗涤溶液,该水性洗涤溶液可包含约 500 至约 7,000ppm、乃至约 1,000 至约 3,000ppm 的洗熨护理组合物。

[0194] 一方面,可以提供本说明书中公开的一种或多种噻唑鎓染料,例如经由洗熨护理组合物,使得在洗涤周期和/或漂洗周期中,该一种或多种染料的浓度可以是约 0.5 份/十亿份(ppb)至约 5 份/百万份(ppm)、约 1ppb 至约 600ppb、约 5ppb 至约 300ppb、乃至约 10ppb 至约 100ppb 的噻唑鎓染料。一方面,可在 17 加仑自动洗熨洗涤器的洗涤周期和/或漂洗周期中达到该浓度。

[0195] 一方面,洗熨护理组合物可以用作洗熨添加剂、预处理组合物和/或后处理组合物。

#### [0196] 测试方法

##### [0197] I. 检测洗涤剂调色效率的方法

[0198] a.) 获取两块 16 盎司白色棉质双罗纹编织织物(270 克/平方米,用 Uvitex BNB 荧光增白剂增白,来自 Test Fabrics. P. O. Box26, Weston, PA, 18643) 的 25 厘米 × 25 厘米织物样品。

[0199] b.) 制备两份如表 3 所列出的含 1.55 克 AATCC 标准重垢液体(HDL)测试洗涤剂的自来水的一升等分试样, ru。

[0200] c.) 向得自上述步骤 b.) 的等分试样之一中加入足够量的待测试染料,以产生 1AU 的水溶液吸光度。

[0201] d.) 在含 1.55 克 AATCC 标准重垢液体测试洗涤剂的水的等分试样之一中洗涤一块得自上述步骤 a.) 的样品,并且在另一等分试样中洗涤另一样品。该洗涤步骤应该在搅拌下在室温进行 30 分钟。在该洗涤步骤之后,分别漂洗样品并干燥样品。÷

[0202] e.) 在漂洗和干燥每一样品之后,通过使用具有 D65 照度、10° 观察角且不使用紫外滤镜(UV filter excluded)的 HunterLabScan XE 反射分光计来测定每一样品的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  测量值,从而评价染料的调色效率( $DE_{\text{eff}}^*$ )。然后使用下述方程式计算染料的调色效率:

$$[0203] \quad DE_{\text{eff}}^* = [(L_c^* - L_s^*)^2 + (a_c^* - a_s^*)^2 + (b_c^* - b_s^*)^2]^{1/2}$$

[0204] 其中下标 c 和 s 分别指的是对照物(即,在无染料洗涤剂中洗涤的织物样品)和在含待检测染料的洗涤剂中洗涤的织物样品的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  测量值。

##### [0205] II 测定洗污能力的方法

[0206] a.) 制备两份如表 1 所列出的单独的 HDL 洗涤剂溶液的 150 毫升等分试样,该试样根据 AATCC Test Method 61-2003, Test 2A,并且在蒸馏水中包含 1.55 克/升 AATCC HDL 配方。

[0207] b.) 在 49°C 在 150 毫升根据上述步骤 IIa.) 制备的 HDL 洗涤剂溶液中,在耐洗牢

度试验仪中,将由上述测定洗涤剂调色效率的方法制备的每个织物样品的 15 厘米 × 5 厘米样品洗涤 45 分钟。

[0208] c.) 使用单独的漂洗水等分试样来漂洗样品,避光风干,通过测量染料的  $DE_{res}^*$  来评价残留着色量,其是通过使用具有 D65 照度、 $10^\circ$  观察角且不使用紫外滤镜的 Hunter LabScan XE 反射分光计测定每个样品的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  测量值来评价的。然后使用下述方程式计算染料的调色效率:

$$[0209] \quad DE_{res}^* = [(L_c^* - L_s^*)^2 + (a_c^* - a_s^*)^2 + (b_c^* - b_s^*)^2]^{1/2}$$

[0210] 其中下标 c 和 s 分别指的是对照物(即,最初在无染料洗涤剂中洗涤的织物样品)和最初在含待检测染料的洗涤剂中洗涤的织物样品的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  测量值。然后根据下式计算染料的洗涤去除值: % 去除 =  $100 \times (1 - DE_{res}^* / DE_{eff}^*)$ 。

[0211] 表 3

[0212]

成分	重量百分比
C11.8 直链烷基苯磺酸	12.00
Neodol 23-9	8.00
柠檬酸	1.20
C <sub>12-14</sub> 脂肪酸	4.00
氢氧化钠 <sup>1</sup>	2.65
乙醇胺	0.13
硼砂	1.00
DTPA <sup>2</sup>	0.30
1,2-丙二醇	8.00
增白剂 15	0.04
水	余量

[0213] <sup>1</sup> 将配方的 pH 调节至 8.5

[0214] <sup>2</sup> 二亚乙基三胺五乙酸,五钠盐

[0215] 实施例

[0216] 下列实施例举例说明了本发明的组合物,但不必然意味着限制或另外限定本发明的范围。

[0217] 实施例 1

[0218] 下列液体配方在本发明范围内。

[0219]

成分	1a	1b	1c	1d	1e	1f5
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
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%

[0220]

聚丙烯酸钠					0.2%	
聚丙烯酸钠共聚物				0.6%		
DTPA <sup>1</sup>	0.1%	0.1%				0.9%
DTPMP <sup>2</sup>			0.3%			
EDTA <sup>3</sup>					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%			
硅酮抑泡剂			0.01%			
香料	0.3%	0.3%	0.7%	0.3%	0.4%	0.6%
表 1 的化合物 16	0.005 %	0.005 %				
表 1 的化合物 24			0.005 %			
表 1 的化合物 13				0.008 %		
表 1 的化合物 36					0.008 %	
表 1 的化合物 21						0.015 %
Liquitint Aqua AS <sup>4</sup>		0.005 %				
乳浊剂 <sup>6</sup>		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 %

[0221] <sup>1</sup> 二亚乙基三胺五乙酸, 钠盐

[0222] <sup>2</sup> 二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸), 钠盐



- [0223] <sup>3</sup> 乙二胺四乙酸, 钠盐  
 [0224] <sup>4</sup> 用于调节配方颜色的非调色染料  
 [0225] <sup>5</sup> 浓缩制剂, 用聚乙烯醇薄膜包装为单位剂量 (unitized dose)  
 [0226] <sup>6</sup> Acusol OP 301  
 [0227] 实施例 2  
 [0228] 下列颗粒洗涤剂配方在本发明的范围内。  
 [0229]

成分	2a	2b	2c	2d
	重量%	重量%	重量%	重量%
直链烷基苯磺酸钠	3.4%	3.3%	11.0%	3.4%
烷基硫酸钠	4.0%	4.1%		4.0%
烷基硫酸钠(支链)	9.4%	9.6%		9.4%
烷基乙氧基化物			3.5%	
A 型沸石	37.4%	35.4%	26.8%	37.4%
碳酸钠	22.3%	22.5%	35.9%	22.3%
硫酸钠	1.0%		18.8%	1.0%
硅酸钠			2.2%	
蛋白酶	0.1%	0.2%		0.1%
聚丙烯酸钠	1.0%	1.2%	0.7%	1.0%
羧甲基纤维素			0.1%	
PEG 600		0.5%		
PEG 4000		2.2%		
DTPA	0.7%	0.6%		0.7%
荧光增白剂	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
过碳酸钠		5.0%		
壬酰氧基苯磺酸钠		5.3%		
硅酮抑泡剂	0.02%	0.02%		0.02%
香料	0.3%	0.3%	0.2%	0.3%
表 1 的化合物 15	0.015% <sup>1</sup>			

[0230]

表 1 的化合物 48		0.017% <sup>2</sup>		
表 1 的化合物 38			0.017% <sup>3</sup>	
表 1 的化合物 33				0.02% <sup>4</sup>
水和杂类	余量	余量	余量	余量

[0231] <sup>1</sup> 配制为含 0.5%染料、99.5% PEG 4000 的颗粒

[0232] <sup>2</sup> 根据 US 2006 252667 A1, 配制为含 2%染料的层状颗粒

[0233] <sup>3</sup> 根据 US 4, 990, 280, 配制为含 0.5%染料的颗粒

[0234] <sup>4</sup> 使用沸石配制为含 0.5%染料的颗粒

[0235] 实施例 3

[0236] 下列加入漂洗剂的织物调理配方在本发明的范围内

[0237]

成分	3a	3b	3c	3d
织物软化活性成分 <sup>a</sup>	13.70%	13.70%	13.70%	13.70%
乙醇	2.14%	2.14%	2.14%	2.14%
阳离子淀粉 <sup>b</sup>	2.17%	2.17%	2.17%	2.17%
香料	1.45%	1.45%	1.45%	1.45%
相稳定聚合物 <sup>c</sup>	0.21%	0.21%	0.21%	0.21%
氯化钙	0.147%	0.147%	0.147%	0.147%
DTPA <sup>d</sup>	0.007%	0.007%	0.007%	0.007%
防腐剂 <sup>e</sup>	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm
防沫剂 <sup>f</sup>	0.015%	0.015%	0.015%	0.015%
表 1 的化合物 45	30 ppm			15 ppm
表 1 的化合物 25		30 ppm		
表 1 的化合物 30			30 ppm	15 ppm
Tinopal CBS-X <sup>g</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2
乙氧基化季铵盐 C/25 <sup>h</sup>	0.26	0.26	0.26	0.26
氯化铵	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
盐酸	<u>0.012 %</u>	<u>0.012 %</u>	<u>0.012 %</u>	<u>0.012 %</u>
去离子水	余量	余量	余量	余量

[0238] <sup>a</sup> N, N-二(牛脂酰氧基乙基)-N, N-二甲基氯化铵。

[0239] <sup>b</sup> 基于普通玉米淀粉或马铃薯淀粉的阳离子淀粉, 含 25%至 95%直链淀粉, 取代度为 0.02 至 0.09, 且作为水流动性测量 (measured as WaterFluidity) 时其粘度为 50 到 84。

[0240] <sup>c</sup> 环氧乙烷和对苯二甲酸酯共聚物, 该对苯二甲酸酯具有如 US5, 574, 179 第 15 栏第 1-5 行所述的结构式, 其中每个 X 为甲基, 每个 n 为 40, u 为 4, 每个 R<sup>1</sup> 基本上为 1,4- 亚苯基部分, 每个 R<sup>2</sup> 基本上为亚乙基、1,2- 亚丙基部分或其混合物。

[0241] <sup>d</sup> 二亚乙基三胺五乙酸。

[0242] <sup>e</sup> 购自罗门哈斯公司的 KATHON® CG。

[0243] <sup>f</sup> 购自 Dow Corning Corp. 的硅酮防沫剂, 商品名为 DC2310。

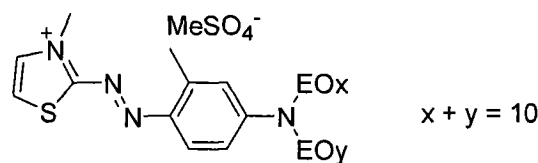
[0244] <sup>g</sup> 4,4'- 双-(2- 磺基苯乙烯基) 联苯二钠盐, 购自 Ciba Specialty Chemicals。

[0245] <sup>h</sup> 椰油甲基乙氧基化 [15] 氯化铵, 购自 Akzo Nobel。

[0246] 实施例 4

[0247] 间甲苯-10EO 甲基噻唑鎓的合成

[0248]



[0249] 将 549 克 85% 磷酸、75 克 98% 硫酸和 9 滴 2- 乙基己醇消泡剂加入到配有温度计、冷却浴和机械搅拌器的 100 毫升三口瓶中。冷却混合物, 并向烧瓶加入 30.9 克的 2- 氨基噻唑。混合物至进一步冷却到 0°C 以下, 然后加入 105 克 40% 亚硝酰硫酸, 同时温度保持低于 5°C。3 小时后, 混合物给出阳性亚硝酸盐测试结果, 并缓慢加入 25 克氨基磺酸, 同时保持温度低于 5°C。一小时后, 明显得到阴性亚硝酸盐测试结果。

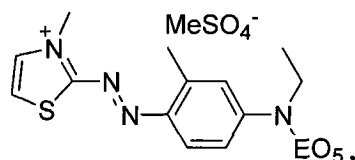
[0250] 将 190 克 10EO 间甲苯胺中间体、200 克水、200 克冰和 12 克脲加入到 2000 毫升烧杯中。将混合物冷却至 0°C。经过约 30 分钟将重氮溶液滴加入到烧杯中, 同时维持温度低于 10°C。将所得混合物搅拌几小时并放置过夜, 然后加入 780 克 50% 氢氧化钠以便将过量酸中和至 pH 为约 7, 同时保持温度低于 20°C。除去底部的盐层, 并用 200 毫升 10% 硫酸钠溶液洗涤产物。除去水层, 得到所需产品, 其为橙色液体 (240 克, 70% 活性物)。

[0251] 将上面得到的 100 克橙色液体和 28.40 克硫酸二甲酯置于配有回流冷凝器、温度计、加热套和机械搅拌器的 500 毫升烧瓶中。将反应混合物加热至 70°C 并保持 2 小时。将反应冷却, 并用 10 克 20% 氢氧化铵调节到 pH 为 7, 其可直接使用而无需进一步纯化。

[0252] 实施例 5

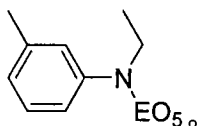
[0253] 使用实施例 4 的方法制备 N- 乙基 - 间甲苯基 -5EO

[0254]



[0255] 不同之处在于使用下述间甲苯胺中间体:

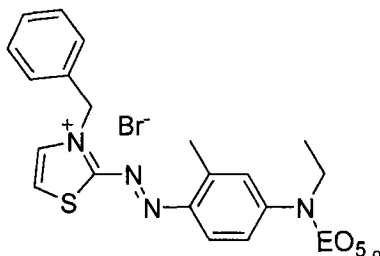
[0256]



[0257] 实施例 6

[0258] 使用具有显著变化的实施例 5 的方法来制备：

[0259]



[0260] 将经实施例 5 获得的 20 克橙色液体（如经实施例 4 所获得的）和 9 克苄基溴置于配有回流冷凝器、温度计、加热套和机械搅拌器的 250 毫升烧瓶中。将反应混合物加热至 70°C，并保持 2 小时。将反应冷却，并用 4 克 50% 氢氧化钠调节至 pH 为 7，其可直接使用而无需进一步纯化。

[0261] 尽管已说明和描述了本发明的具体实施方式，但对于本领域技术人员来说很明显可进行各种其它改变和修饰而不脱离本发明的主旨和范围。因此可以预期，本发明范围内的所有这些改变和修饰均涵盖在所附权利要求中。